

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta tese será disponibilizado somente a partir de 26/07/2020.

ANTONIO EDUARDO DE SOUZA

**Síntese e caracterização de vidros foto-termo-refrativos para
aplicações fotônicas e obtenção de monocristais em sistemas
vítreos**

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte dos
requisitos para obtenção do título de Doutor em
Química.

Orientador: Marcelo Nalin

Araraquara

2019

FICHA CATALOGRÁFICA

S719s Souza, Antonio Eduardo de
 Síntese e caracterização de vidros foto-termo-refrativos
 para aplicações fotônicas e obtenção de monocristais em
 sistemas vítreos / Antonio Eduardo de Souza. –
 Araraquara : [s.n.], 2019
 125 f. : il.

 Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista,
 Instituto de Química
 Orientador: Marcelo Nalin

 1. Vidros oticos. 2. Fotônica. 3. Terras raras.
 4. Fotoluminescencia. 5. Metais pesados. I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: "Síntese e caracterização de vidros foto-termo-refrativos para aplicações fotônicas e obtenção de monocristais em sistemas vítreos"

AUTOR: ANTONIO EDUARDO DE SOUZA

ORIENTADOR: MARCELO NALIN

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. MARCELO NALIN

Departamento de Química Geral e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. RODRIGO FERNANDO COSTA MARQUES

Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. CELSO VALENTIM SANTILLI

Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. LUIS FERNANDO DE ÁVILA

Divisão Tecnológica de Telecomunicações / Faculdade de Tecnologia - UNICAMP - Limeira

Prof. Dr. GAEL YVES POIRIER

Departamento de Ciências Exatas / Universidade de Federal de Alfenas - UNIFAL - Alfenas

Araraquara, 26 de julho de 2019

DADOS CURRICULARES

DADOS PESSOAIS

Nome: Antonio Eduardo de Souza

Data de Nascimento: 01/11/1969

Filiação: José Marcos F. de Souza e Ana de Souza

Nome em citações bibliográficas: A. E. DE SOUZA; A. E. SOUZA

e-mail: aesmog@gmail.com

FORMAÇÃO ACADÊMICA

1989 - 1994: Bacharelado em Química. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
- UNESP, Instituto de Química - Araraquara

1995 - 1997: Mestrado em Química. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” -
UNESP, Instituto de Química - Araraquara

1999: Licenciatura Plena em Química. Universidade de Franca - UNIFRAN

2015 - 2019: Doutorado em Química. Universidade Estadual Paulista “Júlio de
Mesquita Filho”, UNESP, Araraquara.

TRABALHOS PUBLICADOS E/OU SUBMETIDOS A PERIÓDICOS INDEXADOS

5. **A. E. Souza**, S. G. Antonio, S. J. L. Ribeiro, D. F. Franco, H. Fares and M. Nalin*, Growth of luminescent rare earths doped cubic single crystals into heavy metal oxide glasses, a ser submetido **2019**.

4. D. F. Franco, H. Fares, **A. E. Souza**, M. Nalin*, Glass formation in the $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-SbPO}_4\text{-WO}_3$ system, Eclética Química, Vol. 42, p. 51-59, **2017**.

3. H. Fares, S. N. C. Santos, M.V. Santos, D.F. Franco, **A. E. Souza**, D. Manzani, C.R.Mendonça, M. Nalin, Highly luminescent silver nanoclusters doped fluorophosphate glasses for microfabrication of 3D waveguides, RSC Advances, ,Vol. 7, p. 55935 –55944, **2017**.

2. L. V. A. SCALVI; F.R., MESSIAS; **A. E. Souza**; M. S. LI; C.V.SANTILLI; S.H.PULCINELLI, Improved Conductivity Induced Photodesorption in SnO_2 Thin Films Grow by a Sol-Gel Dip Coating Technique, Journal of Sol Gel Science and Technology, Vol. 13, p. 793-798, **1998**.

1. **A. E. Souza**; S. H. MONTEIRO; C.V. SANTILLI; S. H. PULCINELLI, Electrical and Optical characteristics of SnO_2 thin films prepared by dip coating from aqueous colloidal suspensions. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Vol. 8, p. 265-270, **1997**.

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

2017: Participação do “II Workshop Universidade-Indústria em Materiais Vítreatos” realizado na escola de Engenharia de São Carlos, USP.

2016: Participação do “Minicurso de Introdução a Modelagem 3D” Biotecnologia em Medicina Regenerativa e Química Medicinal – UNIARA, realizado na UNIARA totalizando 15 horas de atividade.

2015: Participação do “I Workshop: Ano Internacional da Luz – IYL 2015” do Programa de Pós-Graduação em Química– IQ-UNESP, realizado no Instituto de Química de Araraquara – UNESP, totalizando 8 horas de atividades.

2015: Participação do “II Workshop: Ano Internacional da Luz – IYL 2015” do Programa de Pós-Graduação em Química– IQ-UNESP, realizado no Instituto de Química de Araraquara – UNESP, totalizando 4 horas de atividade.

2015: Participação do “I Workshop Universidade-Indústria em Materiais Vítreatos” realizado na escola de Engenharia de São Carlos, USP.

2015: Participação do “I Workshop Análise Térmica - Fundamentos e Aplicações” do Programa de Pós-Graduação Biotecnologia em Medicina Regenerativa e Química Medicinal – UNIARA/ABRATEC, realizado na UNIARA totalizando 8 horas de atividade.

2014: Escola de Inverno "Óptica Moderna e Fotônica". (Carga horária: 60h). Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Brasil.

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS:

2018: Participação e apresentação do painel “Growth of monocrystals in oxide glasses containing rare earth ions” no ICOOPMA 2018 – 8th International Conference in Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications, realizado em Maresias, SP, Brasil, de 26 a 31/08/2018.

2017: Participação e apresentação do painel “Study of new vitreous compositions for applications as photo-thermo-refractive materials in the infra-red region” no XI BRAZGLASS – Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, realizado em Curitiba, PR, Brasil, de 13 a 16/07/2017.

2016: Participação do XVIII BMIC - Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry and 7th Brazilian Meeting on Rare Earths, realizado no Hotel Colina Verde, São Pedro – SP, Brasil, de 25 a 30/07/2016.

2015: Participação e apresentação dos painéis: "Recording diffraction gratings in composite materials based on epoxy-TiO₂ nanoparticles" e "Luminescent properties of Er³⁺/Yb³⁺-codoped tantalum germanate glasses and glass-ceramics" na 38a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química realizada em Águas de Lindóia de 25 a 28/05/2015.

**Dedico este trabalho a minha amada esposa
Paula e aos meus queridos pais, Marcos e Ana
como agradecimento por toda paciência, amor
e confiança.**

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador e melhor amigo Prof. Marcelo Nalin, pela sua dedicação e paixão contagiante pela ciência dos vidros, por sempre me incentivar e acreditar no meu potencial e por ser uma pessoa maravilhosa, generosa, companheira e um exemplo para a minha vida. Merci beaucoup mon frère.!!!

Ao Danilo Manzani e Douglas F. Franco pela amizade e por não medirem esforços em compartilhar seus conhecimentos além das discussões e apoio durante o desenvolvimento deste trabalho. Muito Obrigado.

A Silvia H. Santagnelli, pela amizade e pelas inúmeras conversas sobre o trabalho e sobre a vida.

Aos professores Luis F. de Ávila, Cleber R. Mendonça, e as Pós Doc Juliana M. P. de Almeida, Molíria V. dos Santos e Selma Antonio por ajudarem a realizar as medidas necessárias ao desenvolvimento desse trabalho.

Ao Leonardo Albino, Hssan Fares, Juliane Reges, Chanchal, grupo LAVIE e a todos que passaram por ele e que de alguma forma compartilharam algum momento de trabalho e descontração comigo.

Ao amigo e Prof. Sidney J. L. Riberio, pelas discussões e parcerias nos trabalhos desenvolvidos e por me receber tão bem no LAMF.

Aos Professores, Marian Davolos, Younes Messaddeq, Celso Santilli, Sandra H. Pulcinelli, Leining A. Pesarolli, Maria A. Zaghe, Miguel Jafelicci e demais professores do Instituto de Química pelas reflexões, conversas, pela amizade e pela minha formação. Muito obrigado.

Aos amigos, Laís Galvão, Laís Roncalho, Camila Pereira, Samira Stain, Máira Rezende, Daniela Morgado, Mariana Castro, Andréia Monteiro, Gustavo e Fernando pelos momentos juntos, dentro e fora do laboratório, pela amizade e por estarem sempre dispostos a ajudar.

As minhas queridas amigas Tâmara e Valéria pelo carinho e pela amizade.

Ao pessoal do grupo de Materiais Fotônicos, que de forma direta ou indireta, também fizeram parte da conclusão deste trabalho, pelos momentos de descontração nos laboratórios e churrascos, e pela convivência.

A minha querida e amada esposa Paulinha, que me incentivou e sempre acreditou em mim. Pela sua paciência, companheirismo, compreensão e amor que me ajudaram a realizar esta tese e me tornar uma pessoa melhor. Sou eternamente grato.

Aos meus pais Marcos e Ana obrigado pela vida, por toda paciência e amor.

A toda a minha família, principalmente meu irmão Guto, minhas cunhadas e cunhados e principalmente aos meus sobrinhos, pelo amor, carinho, paciência e momentos maravilhosos.

Aos meus irmãos da República Juquiri que sempre me incentivaram e apoiaram. Vocês são muito importantes para mim. Obrigado por fazerem parte da minha vida.

Aos componentes da banda Mastodontez, Jataí, Nailton, Arthur e Danilo pelos momentos de descontração, amizade e rock 'n roll.

Aos técnicos do Instituto de Química, que de forma direta ou indiretamente foram de fundamental importância para a conclusão desta tese, principalmente ao César, Rafael Romano, Serginho, Nayla, Alberto e Diego.

Aos funcionários da biblioteca, da secretária de pós-graduação, ao pessoal da portaria e ao pessoal da limpeza, pelo ótimo e correto serviço prestado.

Ao CNPq pela bolsa de doutorado concedida e ao CERTEV FAPESP pelo apoio financeiro.

RESUMO

Sistemas foto-termo-refrativos obtidos a partir de alumino-silicatos dopados com Ce^{4+} , Ag^+ , Sb^{3+} e Sn^{2+} tem sido amplamente estudado nestas últimas década por Glebov e Nikonorov devido a crescente necessidade de desenvolvimento de novos dispositivos que atuem em sistemas ópticos e fotônicos. Estes sistemas produzidos atualmente apresentam índice de refração $\sim 1,5$ o que limita a observação de efeitos não lineares e transparência na região de baixa energia restrita ao infravermelho próximo. Além disso, como os sistemas atualmente conhecidos são multicomponentes, a compreensão do mecanismo por trás da foto-termo sensibilidade ainda não está completamente elucidada. Neste contexto, a síntese de novas composições de sistemas vítreos, com mecanismos mais simples, com índice de refração mais elevado e transparência na região do infravermelho médio se mostram interessantes pois ampliam as possibilidades de aplicações nas áreas acima citadas. Neste trabalho foram sintetizados e caracterizados vidros foto-termo-refrativos contendo óxidos e oxifluoretos de metais pesados com índice de refração > 2 e transparência desde a região do UV-Vis até o infravermelho médio ($\sim 7\mu\text{m}$).

As sínteses foram feitas combinando diferentes óxidos e fluoretos, tais como, Ga_2O_3 , GeO_2 , PbO , Bi_2O_3 , LaF_3 e NaF e utilizando a técnica de fusão seguida de choque térmico, com posterior tratamento térmico controlado. As propriedades térmicas dos novos materiais foram estudadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC). As propriedades estruturais foram avaliadas por espectroscopia Raman e difração de raios X, enquanto as propriedades ópticas foram estudadas por espectroscopias nas regiões do infravermelho e UV-Vis além da técnica de M-Lines. As morfologias e as composições químicas foram avaliadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Um estudo das propriedades fotossensíveis desses materiais foi realizado utilizando um laser de femtosegundo para formar redes de difração e determinar o potencial de vidros como materiais foto-termo-refrativos.

A composição $40\text{PbO}-20\text{GeO}_2-25\text{Bi}_2\text{O}_3-15\text{Ga}_2\text{O}_3$ (em% molar) possibilitou a incorporação de 3% em mol de íons terras raras, tais como Er^{3+} , Yb^{3+} e Tm^{3+} . Estas amostras apresentaram o fenômeno da conversão ascendente de energia na faixa do visível e infravermelho próximo quando excitadas com laser de 980 nm. Estas amostras apresentaram formação de monocristais cúbicos de

composição $\text{TR}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (TR= terras raras) com propriedades ópticas bem interessantes e que serão explorados futuramente.

Palavras-chave: Vidros foto-termo-refrativos. Vitro-cerâmicas. Conversão ascendente de energia.

ABSTRACT

Photo-thermo-refractive systems obtained from Alumino-silicates doped with Ce^{4+} , Ag^+ , Sb^{3+} and Sn^{2+} has been extensively studied in recent decades by Glebov and Nikonorov due to the growing need for new devices that act in optical and photonic systems. These systems present refractive index ~ 1.5 , which limits the observation of nonlinear effects and as well as the transparency in the region of low energy restricted to near infrared. In addition, as the currently known systems are multi-component, the understanding of the mechanism behind the photo-thermo sensitivity is complex and not completely elucidated yet. In this context, the synthesis of new vitreous compositions with simplest mechanisms, with higher refraction index and transparency extended up to middle infrared region are interesting because they broaden the possibilities of applications in the areas mentioned above. In this work, we synthesized and characterized photo-thermo-refractive glass containing heavy metals oxides and oxifluorides components with refractive index higher than 2 and transparency window from UV-Vis to the medium infrared ($\sim 7 \mu\text{m}$).

The syntheses were made by combining different oxides and fluorides, such as, Ga_2O_3 , GeO_2 , PbO , Bi_2O_3 , LaF_3 and NaF and using the melt-quenching technique with subsequent controlled heat treatment. The thermal properties of the new materials were studied by differential scanning calorimetry (DSC). The structural properties were evaluated by Raman spectroscopy and X-ray diffraction, while the optical properties were studied by spectroscopies in the infrared and UV-Vis regions in addition to the M-Lines technique. Morphologies and chemical compositions were evaluated by scanning electron microscopy (SEM). A study of the photosensitive properties of these materials was performed using a femtosecond laser to form diffraction networks and to determine the potential of glass as photo-thermo-refractive materials.

The composition $40\text{PbO}-20\text{GeO}_2-25\text{Bi}_2\text{O}_3-15\text{Ga}_2\text{O}_3$ (in mol %) allowed the incorporation of 3% mol % of rare earth ions, such as Er^{3+} , Yb^{3+} and Tm^{3+} . These samples presented the phenomenon of upconversion in the visible and near-infrared range when excited with 980 nm laser. These samples showed a formation of cubic crystalline composition $\text{RE}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (RE = rare earths) with very interesting optical properties that will be explored in the future.

Keywords: Photo-thermo-refractive glass. Glass-ceramics. Up-conversion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Evolução da quantidade de publicações referentes ao tema “Photo-Thermo-Refractive Glass” nos bancos de dados da Scopus e Web of Science	19
Figura 2 - Formação de cristais de NaF no processo descrito por Glebov	21
Figura 3 - Cristalização foto-termo-induzida num vidro PTR	21
Figura 4 - Esquema de absorção para os estados excitados nos níveis de energia do Tb^{3+} mostrados pelas setas	22
Figura 5 - a) Diagrama V x T; b) Dependência da Tg com a velocidade de resfriamento (β), sendo $\beta_3 > \beta_2 > \beta_1$	26
Figura 6 - Diversas aplicações de sistemas vítreos	27
Figura 7 - Imagens do vidro fotossensível com as partes escuras representando os volumes irradiados e tratados termicamente	28
Figura 8 - Imagens e figuras representando os cristais cúbicos de NaF	33
Figura 9 - Ilustração da dependência do coeficiente de expansão térmica (CTE) em diferentes regiões do vidro PTR	36
Figura 10 - Região de formação vítrea de sistemas ternários contendo PbO, Bi ₂ O ₃ e GeO ₂	40
Figura 11 - Fluxograma ilustrativo da preparação de vidros usando a metodologia de choque térmico	41
Figura 12 - Curva DSC típica para um material vítreo	44
Figura 13 - Curva ilustrativa da variação da viscosidade em função da temperatura evidenciando as regiões características de trabalho	45
Figura 14 - Regiões de transparência de diversas famílias de vidros desde a região do ultravioleta e visível, até a região do infravermelho, com imagens das diversas aplicações	46
Figura 15 - Níveis de energia envolvidos no fenômeno de espalhamento Raman	47
Figura 16 - Esquema representativo da técnica M-Lines	51
Figura 17 - Representação da difração do feixe de Raios X quando a Lei de Bragg é obedecida	52
Figura 18 - Difratoograma de raios X de: a) material vítreo e b) estrutura cristalina	52
Figura 19 - Esquema comparativo entre um microscópio óptico e MEV	53

Figura 20 - Sinais emitidos pela amostra no volume de interação	55
Figura 21 - Amostra sendo irradiada com laser 458 nm feixe direto utilizando máscara de fase	56
Figura 22 - Esquema de funcionamento do espelho de Loyd	57
Figura 23 - Ilustração da gravação de microestruturas no laser de femtosegundo com base móvel	58
Figura 24 - Curva de análise térmica DSC para a amostra vítrea PGGL 4	63
Figura 25 - Difratoograma de Raios X para a amostra PGGL 4	64
Figura 26 - Espectro Raman para a amostra vítrea de $\text{PbO-GeO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-LaF}_3$ (PGGL4)	65
Figura 27 - Espectros de transmitância na região do IV para as amostras de PGGL	65
Figura 28 - Determinação dos bandgaps das amostras obtidos pela aplicação da equação de David-Mott.	67
Figura 29 - Espectros de transmitância na região do UV-Vis para as amostras do sistema PGGL	68
Figura 30 - Curva de análise térmica para a amostra vítrea (PGBL3)	69
Figura 31 - a) Espectros de transmitância na região do UV-Vis para as amostras de PGBL3, b) Gráfico obtido pela aplicação da equação de David-Mott para a amostra de PGBL 3	70
Figura 32 - Espectros de transmitância na região do IV para amostras do sistema PGBL	71
Figura 33 - Curvas de análise térmica para as amostras vítreas contendo PGBG, PGBG-La, PBGB-Ag e PGBG-La-Ag	73
Figura 34 - Curva de análise térmica para a amostra vítrea PGBG-La-Ag	73
Figura 35 - Medidas de Espectroscopia Raman das matérias primas precursoras (a) e (b) dos sistemas vítreos de composição PGBG, PGBG-Ag, PBGB-La e PGBG-La-Ag	74
Figura 36 - Espectros de transmitância na região do IV para amostras de PGBG, PGBG-La, PBGB-Ag e PGBG-La-Ag	75
Figura 37 - a) Espectros de transmitância na região do UV-Vis para amostras de PGBG, PGBG-La, PBGB-Ag e PGBG-La-Ag; b) Gráfico obtido pela aplicação da equação de David-Mott para as amostras	75
Figura 38 - Espectros de transmitância na região do IV para amostras de PGBG La-Ag de mesma espessura em diferentes tempos de fusão	77

Figura 39 - Foto da amostra de PGBG-La-Ag expostas ao laser expandido de comprimento de onda 476 nm com 530mW após 1h (a) e após 3h (b)	78
Figura 40 - Espectros de transmitância na região do UV-Vis para amostras de PGBG-La-Ag expostas ao laser de comprimento de onda 514 nm em intervalos de tempo diferentes	78
Figura 41 - Foto da rede gravada na amostra PGBGLA submetida ao laser de femtosegundo espaçamento da grade de 10 μm e potência de 100 mW	80
Figura 42 - Fotos da rede gravada na amostra PGBGLA submetida ao laser de femtosegundo com espaçamento da grade de 7 μm	80
Figura 43 - Cristalizações presentes na amostra preparada PGBGLA com ampliação a) de 5x e b) de 50x	81
Figura 44 - Difratoograma de Raios X da amostra PGBGLA	82
Figura 45 - Espectros de transmitância na região do IV para amostras de PGBGLA 1, PGBGLA 1.1 e PGBGLA 1.3	83
Figura 46 - Foto das amostras de PGBGLA 1, 1.1 e 1.3	83
Figura 47 - Espectros de transmitância na região do UV-Vis para amostras de PGBGLA 1, PGBGLA 1.1 e PGBGLA 1.3	84
Figura 48 - Curva de análise térmica para a amostra vítrea contendo PGBGNA	85
Figura 49 - Espectro de transmitância na região do UV-Vis para amostras de PGBGNA	85
Figura 50 - Espectros de transmitância na região do IV para amostras de PGBGNA sem tratamento dos precursores e PGBGNA 2 com tratamento térmico dos precursores a 250 °C por 1 semana sob vácuo	86
Figura 51 - Largura do sulco na superfície da amostra PGBGNA em função da energia de pulso, para velocidades de varredura de 5, 10 e 20 $\mu\text{m.s}^{-1}$	87
Figura 52 - a) esquema ilustrativo da gravação das redes de difração com laser de femtosegundo; b) Imagens de microscopia óptica com aumento de 50x e 10x, respectivamente dos sulcos fabricados no volume do vidro da amostra PGBGNA, utilizando laser a 800nm operando a 5 MHz com pulsos de 50fs e velocidade de varredura de 20 $\mu\text{m.s}^{-1}$	88
Figura 53 - Estudo da eficiência de rede gravada com o tratamento térmico a 400 °C em função do tempo	89

Figura 54 - Imagem da rede gravada com exposição ao laser 633 nm. a) amostra sem tratamento térmico, b) amostra tratada termicamente por 30 min	89
Figura 55 - Curva de análise térmica para o sistema vítreo de PGBG e PGBG6 tri-dopada (3% em mol) com íons de terras raras	92
Figura 56 – a) Espectros de transmitância na região do UV-Vis e b) IV para amostras PGBG de dopadas com íons terras raras	92
Figura 57 - Espectros de emissão no visível e cálculo do número de fótons para as amostras de PGBG 2, 5 e 6	94
Figura 58 - Representação dos níveis de energia e processo de absorção de fótons para o processo de conversão ascendente de energia. As setas curvas indicam os possíveis caminhos de transferência de energia entre o Er^{3+} , Yb^{3+} e Tm^{3+}	95
Figura 59 - Espectro de conversão ascendente de energia (up-conversion) do sistema dopado com $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ sob excitação com laser a 980 nm (em duas diferentes potências). O gráfico inserido mostra a baixa intensidade de up-conversion do Tm^{3+} excitado a 980 nm	96
Figura 60 - Diagrama de cromaticidade para as amostras PGBG2, 5 e 6	97
Figura 61 - a) Conversão descendente de energia observada pela emissão do Er^{3+} e b) Espectros de emissão para as amostras PGBG2, 5 e 6 excitadas com laser a 980nm	98
Figura 62 - Espectros de absorbância na região do UV-Vis para amostras de HMOG	99
Figura 63 - Espectros de emissão no visível e cálculo do número de fótons para as amostras de HMOG 1.1; 3.1 e 6.1	100
Figura 64 - Diagrama de cromaticidade para as amostras de HMOG	101
Figura 65 - a) Foto das amostras PGBG e PGBG 6 b) Microscopia ótica dos cristais encontrados nas amostras de PGBG 6 (lado esquerdo) e coloridas (lado direito) usando o programa uncolored	102
Figura 66 - Difratoograma de Raios X do $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ cristalino, experimental e simulado do cristal encontrado na amostra de PGBG 6. Gráfico inserido da matriz vítrea PGBG	103
Figura 67 - Simulação da estrutura do cristal obtida pelo software Mercury com base no arquivo PDF: 73-1373	104

Figura 68 - Imagem obtida por SEM e mapeamento dos elementos presentes dentro e ao redor do cristal na amostra de PGBG6. A parte escura da imagem SEM corresponde ao cristal enquanto a parte clara representa a fase vítrea	105
Figura 69 - Espectro SEM-EDS da superfície do cristal na amostra de PGBG 6	106
Figura 70 - a) Espectro Raman para as amostras PGBG e PGBG6; b) Deconvolução Gaussiana do espectro da amostra PGBG	108
Figura 71 - Espectro de emissão de micro-luminescência do vidro e do cristal obtido usando um espectrômetro de Micro Raman. Inserido: Diagrama de níveis de energia para o Er^{3+} e Tm^{3+}	109
Figura 72 - Imagem obtida com microscópio óptico da vitro-cerâmica antes (imagem esquerda) e durante (imagem direita) a exposição ao laser de estado sólido em 980nm. (centro). (Luz verde corresponde a emissão de upconversion do Er^{3+} observada principalmente na fase cristalina)	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição de um sistema vítreo PTR padrão	31
Tabela 2 - Reagentes utilizados na preparação dos monolitos vítreos	42
Tabela 3 - Composições do PGGL (% molar)	62
Tabela 4 - Composições do PGBL (% molar)	69
Tabela 5 - Composições do PGBG (% molar)	72
Tabela 6 - Condições de testes de gravação empregados no sistema PGBGLA	79
Tabela 7 - Composições do PGBGLA (% molar)	82
Tabela 8 - Composição do PGBGNA (% molar)	84
Tabela 9 - Matrizes vítreas estudadas e os principais parâmetros analisados	90
Tabela 10 - Composições do PGBG tri dopado com íons de terras raras (% molar)	91
Tabela 11 - Novas composições do PGBG dopado com terras raras (3% molar)	99
Tabela 12 - Dados obtidos após simulação Rietveld para a amostra PGBG 6 e para referência	104
Tabela 13 - Atribuições Raman após a desconvolução da amostra de vidro PGBG	107

SUMÁRIO

1	Estado da Arte	19
2	Introdução e Fundamentação Teórica	25
2.1	Vidros	25
2.2	Vidros Fotossensíveis	28
2.2.1	<i>Vidros Foto-termo-refrativos - PTRs</i>	29
2.2.2	<i>Cinética de mudança do índice de refração nos PTRs</i>	31
2.2.3	<i>Mecanismo de mudança do índice de refração nos vidros PTRs com a exposição homogênea</i>	33
2.2.4	<i>Vitro-cerâmicas</i>	37
3	Objetivos	39
4	Materiais e Métodos	40
4.1	Procedimento Experimental	40
4.2	Técnicas Experimentais	43
4.2.1	<i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i>	43
4.2.2	<i>Espectroscopias</i>	45
4.2.2.1	<u>Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho</u>	46
4.2.2.2	<u>Espectroscopia de Espalhamento RAMAN</u>	47
4.2.2.3	<u>Espectroscopia na região do UV- VISÍVEL</u>	49
4.2.2.4	<u>Espectroscopia M-LINES</u>	50
4.2.3	<i>Difração de Raios X</i>	51
4.2.4	<i>Microscopia Óptica</i>	53
4.2.5	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	53
4.2.6	<i>Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)</i>	54
4.2.7	<i>Técnicas de Gravação Holográfica</i>	55
4.2.7.1	<u>Máscara de Fase</u>	55
4.2.7.2	<u>Espelho de Lloyd</u>	57

4.2.7.3 Laser de Femtosegundo	57
4.2.8. <i>Luminescência de Íons Terras Raras</i>	59
5. Resultados e Discussões	62
5.1 - Sistema vítreo de composição PbO-GeO ₂ -Ga ₂ O ₃ -LaF ₃ , (PGGL)	62
5.2 - Sistema vítreo de composição PbO-GeO ₂ -Bi ₂ O ₃ -LaF ₃ (PGBL)	68
5.3. Sistema vítreo de composição PbO-GeO ₂ -Bi ₂ O ₃ -Ga ₂ O ₃ (PGBG)	72
5.3.1 <i>Estudo da variação do tempo de fusão dos precursores da amostra vítrea (PGBG-La-Ag)</i>	76
5.3.2. <i>Fotossensibilização da amostra PGBG-La-Ag</i>	77
5.3.3. <i>Exposição da amostra PGBG-La-Ag (PGBGLA) ao laser de femtosegundo</i>	79
5.3.4. <i>Estudo da alteração na proporção dos precursores da matriz vítrea PGBGLA</i>	82
5.3.5. <i>Substituição do LaF₃ por NaF</i>	84
5.3.6. <i>Exposição da amostra PGBGNA ao laser de femtosegundo</i>	87
5.4. Estudo de luminescência com a introdução de terras raras na matriz vítrea	90
5.5. Crescimento de Cristais em Matrizes Vítreas.	101
Conclusões	112
Trabalhos Futuros	113
Referências	114

1 Estado da Arte

Na última década o interesse por sistemas foto-termo-refrativos aumentou significativamente pelas suas propriedades não lineares, grande estabilidade química, técnicas de obtenção bem estabelecidas e pela necessidade de dispositivos para aplicações em fotônica e plasmônica. O gráfico abaixo ilustra a quantidade de publicações referentes a este assunto nos últimos vinte anos relatadas nos bancos de dados da Scopus e Web of Science que foram obtidas usando o termo “Photo-Thermo Refractive Glass”.

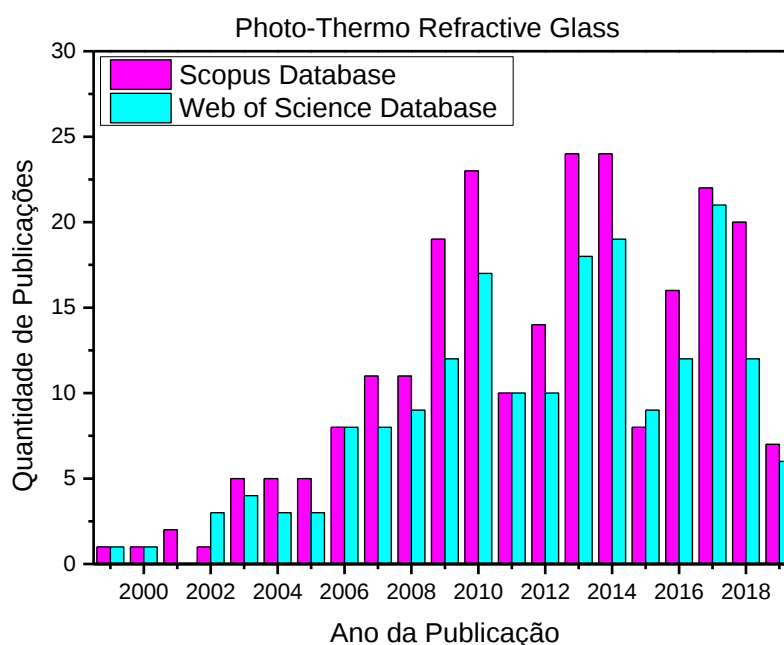


Figura 1 - Evolução da quantidade de publicações referentes ao tema “Photo-Thermo Refractive Glass” nos bancos de dados da Scopus e Web of Science*

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2019

Vidros foto-termo-refrativos (PTRs) são materiais que podem ser preparados por uma sequência de etapas que inclui: a sensibilização do material por exposição à radiação laser com comprimentos de ondas adequados seguido de um tratamento térmico controlado. Estes processos

* Informações extraídas, em 23/05/2019, dos bancos de dados Scopus (<https://www.scopus.com>) e Web of Science (<https://www.webofknowledge.com>).

geram uma diferença periódica no índice de refração ou coeficiente de absorção da área exposta.

Os materiais fotoestruturados, atualmente disponíveis e comercializados, tais como o Foturan (Schott, Alemanha) e o PEG3 (Hoya, Japão) são utilizados para fabricar vários dispositivos como micro-reatores, sensores (de pressão, de temperatura, para agentes químicos e biológicos) e células combustíveis.¹ Os vidros citados são à base de silicato de lítio dopado com agentes fotossensíveis, como cério e prata. A cristalização foto-termo-induzida do vidro é usada para alcançar mudanças estruturais e de fase, ou seja, ocorre formação de microcristais de metasilicato de lítio na matriz vítrea após a exposição à radiação laser na região do UV ou por pulsos de femtosegundo na região do visível, seguido de tratamento térmico. A cristalização em materiais foto-estruturados ocorre apenas na região irradiada. É importante destacar que a taxa de cristalização na região irradiada é de 10 a 50 vezes maior do que na área não irradiada após o tratamento térmico. Atualmente, os sistemas vítreos utilizados para esta finalidade possuem baixa transparência na região do infravermelho médio e índice de refração da ordem de 1,5. Tais características limitam sua aplicação em dispositivos fotônicos. Por exemplo, a eficiência de gravação de redes de difração no volume em sistemas como o Foturan e o PEG3, citados anteriormente, não excede 10%.¹

Glebov^{2,3} foi o pioneiro no desenvolvimento de sistemas vítreos foto-termo-refrativos. Os sistemas desenvolvidos por Glebov são multicomponentes à base de $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{NaF}-\text{ZnO}-\text{KBr}$, utilizando Ce^{4+} , Ag^+ , Sb^{3+} e Sn^{2+} como dopantes. Nestes sistemas, o índice de refração do vidro PTR é alterado após exposição à radiação UV e do tratamento térmico subsequente em uma temperatura acima da transição vítrea (T_g). Esta sequência corresponde à formação de nanopartículas de prata (estimulada pela exposição à radiação) que desempenham o papel de centros de nucleação e favorecem a formação de crescimento de fases nanocristalinas NaF-AgBr na matriz vítrea (após o tratamento térmico) causando as variações do índice de refração. O tamanho dos nanocristais formados nos PTRs é relativamente pequeno, razão pela qual a vitro-cerâmica exibe um baixo nível de dispersão da luz e, conseqüentemente, uma transparência suficientemente boa no visível. O número de centros de nucleação é controlado pela dosagem de UV², enquanto os parâmetros de tratamento térmico (temperatura e tempo) estabelecem o tamanho dos nanocristais.⁴⁻⁶

A compreensão do processo de foto-termo formação dos PTRs ainda está em estudo, mas segundo Glebov quando exposto ao laser de comprimento de onda adequado ocorre uma

transferência de elétrons dos íons Ce^{3+} para os íons Ag^+ com formação de espécies atômicas de prata conforme a reação esquematizada na Figura 2. Ao ser aquecida à temperatura próxima a da transição vítrea estas espécies atômicas de prata se aglomeram formando nanopartículas que servem de centros de nucleação para a formação de nanocristais de NaF. No entanto esta cristalização seletiva só ocorre na presença de KBr e íons Sb^{3+} e Sn^{4+} como dopantes.

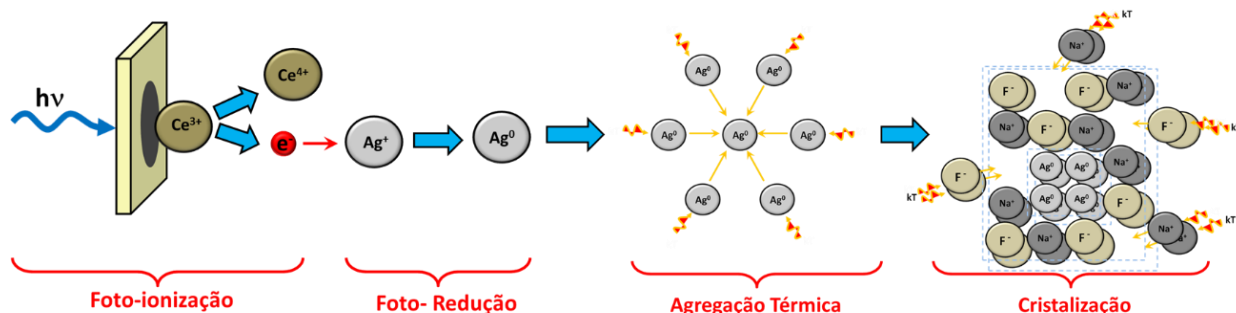


Figura 2 - Formação de cristais de NaF no processo descrito por Glebov.

Fonte: Adaptada de Glebov⁶

Estudo feito por Nikonorov⁵ em sistemas semelhantes aos de Glebov, também propõe a explicação de como ocorre a cristalização de NaF e sua proposta está ilustrada na Figura 3. Inicialmente, os íons Ce^{3+} perdem elétrons ao serem expostos à radiação de comprimento de onda adequado. Uma pequena parte destes fotoelétrons ($\cong 20\%$) são utilizados diretamente pela prata, o restante deles são aceitos, momentaneamente, pelos íons Sb^{5+} e/ou Sn^{4+} que sob aquecimento transferem estes elétrons para os íons prata reduzindo-os. O posterior tratamento térmico a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ promove a formação de partículas coloidais (processo de nucleação) as quais, ao serem tratadas acima de T_g servem de centros de nucleação para a formação de uma camada de fluoreto de sódio em temperaturas acima de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

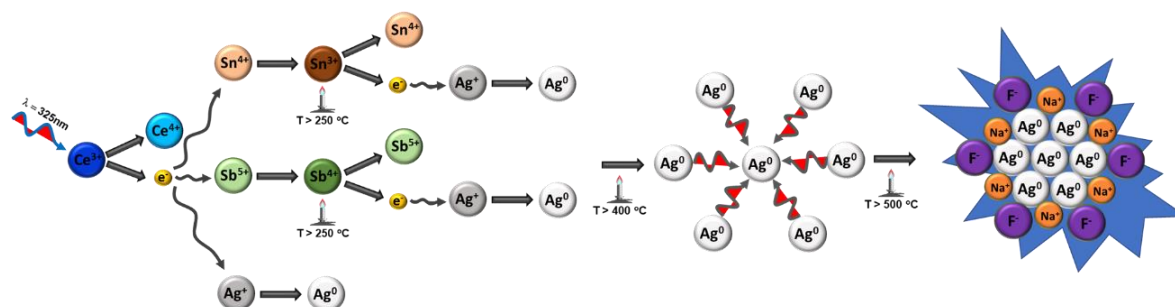


Figura 3 - Cristalização foto-termo-induzida num vidro PTR.

Fonte: Adaptada de Nikonorov⁵

O avanço tecnológico na obtenção dos PTRs permitiu a preparação de sistemas holográficos (redes de Bragg) com eficiência de difração superior a 99% ^{1,2}. Estes elementos ópticos vem sendo utilizados com sucesso para a análise espectral de alta resolução, ampliação angular em scanners a laser, etc. A elevada fotossensibilidade e estabilidade das redes de difração e elementos holográficos gravados nos PTRs os tornam promissores para serem integrados em fibras ópticas. Hofmann ⁷ e colaboradores estudaram a gravação de redes de difração de Bragg em fibras ópticas produzidas pelos sistemas vítreos PTRs desenvolvidos por Glebov e os resultados mostraram seu potencial para aplicações como fibras mono e multi-modos, além de componentes ópticos com índices de refração bem definidos.⁷

Como o mecanismo de obtenção das redes holográficas ainda não está completamente compreendido, uma vez que envolve sistemas multicomponentes, os estudos atuais nesta área abordam sua compreensão e como modificações na composição da matriz podem melhorar sua eficiência e facilitar sua obtenção, além de ampliar suas aplicações.

Kompan⁸, utilizou íons Tb^{3+} no lugar do Ce^{3+} como dopante na composição de Glebov para desenvolver elementos holográficos complexos, lentes e espelhos curvos para aplicação na região espectral do visível. O vidro dopado com Tb^{3+} mostrou sensibilidade à luz visível enquanto que o Ce^{3+} limitava sua fotossensibilidade à região do UV. A fotoionização envolve a absorção de dois fótons, um no UV e outro no visível, via níveis metaestáveis de Tb^{3+} .

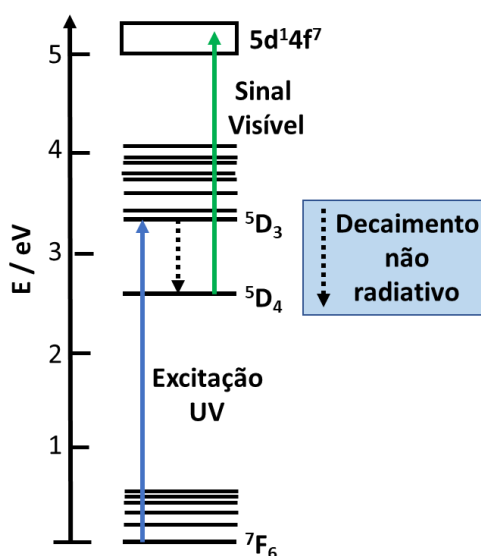


Figura 4 - Esquema de absorção para os estados excitados nos níveis de energia do Tb^{3+} mostrados pelas setas.

Fonte: Adaptado de Kompan¹⁰

O mecanismo de fotossensibilidade deste sistema é baseado na absorção do estado excitado (ESA) que promove a conversão ascendente de energia.⁹ Sob excitação na região do ultravioleta, a absorção de um fóton resulta na excitação de elétrons do estado fundamental para o nível 5D_3 superior do íon Tb^{3+} (Figura 4) seguido por um relaxamento não-radiativo para o nível metaestável 5D_4 de menor energia. Uma absorção subsequente de fótons na região do visível resulta na excitação da banda 5d, que é localizada acima do limiar de mobilidade de elétrons do sistema vítreo¹⁰. Portanto, o íon Tb^{3+} é convertido em um íon Tb^{4+} , liberando um elétron, que é finalmente capturado por um íon de prata Ag^+ promovendo modificações estruturais semelhantes à do vidro PTR convencional e que, eventualmente, pode resultar em mudança negativa no índice de refração das áreas expostas.¹¹ O comportamento observado neste sistema possibilita uma nova e potencial aplicação da exposição simultânea do vidro a feixes uniformes de radiação ultravioleta e visível ocasionando uma gravação por interferência dos mesmos.

Neste vidro foram gravados hologramas por exposição simultânea à radiação UV de um LED e radiação visível do segundo harmônico de um laser Nd: YAG a 532 nm e pela primeira vez foram obtidas lentes holográficas operando em 532 nm gravadas em vidro PTR. Este resultado abriu o caminho para elementos ópticos holográficos para operação com lasers visíveis de alta potência.

Chen¹², realizou estudo com gravação de redes de Bragg multiplexadas em fibras ópticas para atuarem como amplificadores de ângulo em sistemas de feixes de varreduras de alta potência. Foi proposto um esquema de gravação em cascata com 12 canais de grade para trabalhar no comprimento de onda de 1064 nm. Três redes de Bragg multiplexadas de 4 canais foram fabricadas dentro de vidros foto-termo-refrativos por múltiplas exposições e tratamentos térmicos subsequentes. Os resultados dos testes mostram que este amplificador pode atingir uma deflexão angular discreta -45° a $+45^\circ$ com eficiência de difração maior que 80% em todos os canais, representando quase uma polarização independente.

Com o crescimento da comunicação óptica e da fotônica surge a necessidade do desenvolvimento de novos materiais que possibilitem a obtenção de elementos ópticos miniaturizados, que não podem ser obtidos pelos materiais e técnicas atualmente disponíveis. Sendo assim, o desenvolvimento de materiais ópticos multifuncionais que combinem as

características de vários meios ópticos e realizem diversas funções como geração de luz, amplificação de sinal, duplicação de frequência, transporte, modulação e deflexão do feixe de luz, gravação, processamento e armazenamento de fluxos de informações. Neste contexto, a compreensão do mecanismo de formação dos sistemas PTRs e desenvolvimento de novas composições que atendam a estas exigências de mercado se mostram promissores e estimularam a idealização desta tese.¹³

Matrizes inorgânicas quando comparadas com as orgânicas (polímeros), comumente possuem as vantagens de transparência, durabilidade térmica, estabilidade química e mecânica. Frente aos sólidos cristalinos, os vidros têm como vantagens sua isotropia, enquanto os sólidos cristalinos são geralmente anisotrópicos, e a flexibilidade de sua composição química. Assim, é possível a obtenção de vidros com propriedades não-lineares, magnéticas, fluorescentes, entre outras.³

As janelas de transparência dos sistemas PTRs conhecidos são limitadas ao início da região do infravermelho médio (2-3 μm). A transparência na região do infravermelho médio é interessante para o desenvolvimento de sensores nesta região, sistemas ópticos sofisticados e dispositivos militares (equipamentos de visão noturna e guiamento balístico de mísseis) sendo ainda pouco explorados, além de apresentarem esta transparência, estes vidros precisam ser mecanicamente fortes e ter boa estabilidade térmica.

Atualmente os materiais vítreos que apresentam transparência na região do infravermelho não são transparentes no visível, tais como os vidros calcogenetos. Além disso, possuem toxicidade elevada e complexidade de obtenção, pois devem ser produzidos num sistema de ampola fechada e fundidos em fornos especiais com movimento para homogeneização do material, o que dificulta sua obtenção.

2 Introdução e Fundamentação Teórica

“Através da história os materiais têm transformado a sociedade e a cultura. Começamos pela idade da pedra, passamos pela idade do bronze e do ferro, mais tarde pela era dos plásticos e atualmente vivemos na era do vidro.”

Fonte: Adaptada de Corning Incorporated ¹⁴

2.1 Vidros

Há aproximadamente 7.000 anos, os vidros participam das nossas vidas tanto pela beleza observada por sua transparência e reflexão da luz quanto pela possibilidade de obtenção de formas complexas e variadas dos objetos que podem ser produzidos.

As matrizes vítreas apresentam composições químicas bastante variadas e podem ser melhoradas ou modificadas com a adição de dopantes para aplicações específicas. Segundo o banco de dados do SciGlass¹⁵, atualmente, existem mais de 360.000 composições que abrange desde os tradicionais vidros óxidos à calcogenetos, fluoretos, metálicos, híbridos entre outros. Vidros apresentam um papel significativo no desenvolvimento de novos materiais tecnológicos como lentes fotocromáticas, janelas inteligentes, células fotovoltaicas, laser de estado sólido, além da transmissão e armazenamento de dados e outros. ¹⁶⁻¹⁸

A possibilidade da utilização de efeitos não lineares abriu uma nova era de sistemas vítreos com aplicações em fotônica e plasmônica.³

Segundo Varshneya¹⁹, vidro é uma palavra derivada do latim “vítrium”, termo que era utilizado para caracterizar materiais transparentes e brilhantes.

Entre todas as definições de vidro que existem, uma das definições mais abrangentes, reporta que vidros são materiais não cristalinos que apresentam o fenômeno de transição vítrea e podem ser preparados a partir de compostos inorgânicos, orgânicos ou metálicos, independente da metodologia utilizada para sua preparação.

Para Varshneya¹⁹ o ponto chave para a formação de um vidro está na velocidade de resfriamento do material fundido e isto pode ser demonstrado através do diagrama representado na Figura 5.

Diagramas V x T

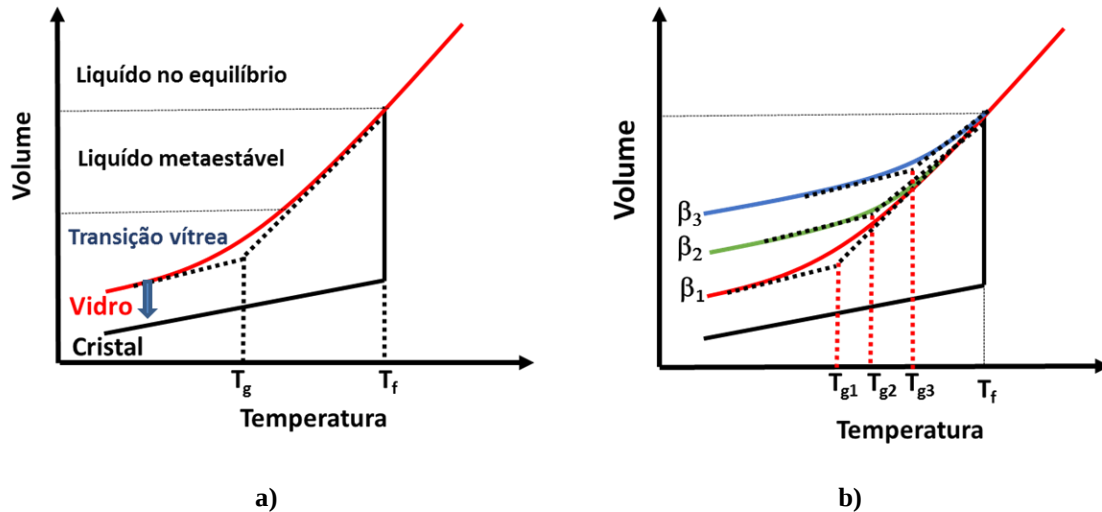


Figura 5 - a) Diagrama V x T; b) Dependência da T_g com a velocidade de resfriamento (β), sendo $\beta_3 > \beta_2 > \beta_1$.

Fonte: Adaptado de Varshneya¹⁹

O diagrama na Figura 5a) mostra que, para a formação de um vidro, a taxa de resfriamento deve ser, preferencialmente rápida, pois se resfriado lentamente ocorrerá a formação de um material cristalino, termodinamicamente mais estável, pois os componentes do material terão tempo de se rearranjar em uma estrutura periódica. Sendo assim, pode-se dizer que um vidro é um material sólido que não possui periodicidade a longo alcance em sua estrutura. A análise da Figura 5a), também permite observar a presença de uma faixa de temperatura onde ocorre a transição entre o estado sólido (vítreo) e o líquido metaestável. Esta faixa de temperatura em que acontece tal fenômeno é chamada de temperatura de transição vítrea (T_g). A identificação desta temperatura é bastante importante porque a partir dela pode-se determinar as temperaturas de tratamento térmico para minimizar as tensões remanescentes do resfriamento acelerado, de têmpera que auxilia nas propriedades mecânicas e na determinação da temperatura onde ocorrerá a formação de vitro-cerâmicas. A Figura 5b) demonstra que a temperatura de transição vítrea é dependente da velocidade de resfriamento (β). Quanto mais rápida for a velocidade de resfriamento, maior será o valor da T_g . Portanto, a formação de vidros é muito mais um fenômeno cinético que termodinâmico.¹⁹

Em artigo recentemente publicado, o Prof. Zanotto²⁰ e colaboradores propõe uma nova definição de vidros, que de maneira simplificada diz:

“O vidro é um estado da matéria não-cristalino fora do equilíbrio que parece sólido em uma escala de tempo curta, mas relaxa continuamente em direção ao estado líquido”.

Numa descrição alternativa, mais elaborada ele define que:

“O vidro é um estado condensado da matéria não cristalino que exhibe uma transição vítrea. A estrutura do vidro é semelhante à de sua matriz líquida super-resfriada (SCL), e eles relaxam espontaneamente em direção ao estado de SCL. Seu destino final, no limite do tempo infinito, é cristalizar.”

Qualquer tipo de material orgânico, inorgânico e até metais podem formar vidros se resfriados com velocidades adequadas e as aplicações destes sistemas vítreos são inúmeras. A Figura 6 ilustra de modo resumido as diversas áreas de aplicações de sistemas vítreos desde vidrarias básicas de laboratório até dispositivos tecnológicos como fibras ópticas.



Figura 6 - Diversas aplicações de sistemas vítreos.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019

Como as aplicações são muito vastas, nesta tese será dada ênfase ao surgimento de uma “recente” aplicação, os chamados vidros foto-termo-refrativos (PTRs) que surgem após o conhecimento científico mais aprofundado de sistemas fotossensíveis observados pela primeira vez por Stookey em 1949.²¹

2.2 Vidros Fotossensíveis

Os vidros fotossensíveis são muito semelhantes a certos vidros convencionais em composição, exceto por pequenas adições de constituintes que podem ser classificados como íons metálicos fotossensíveis, sensibilizadores ópticos e agentes termorredutores. A maioria das composições convencionais de vidros silicato encontradas, podem apresentar fotossensibilidade, desde que seja empregada uma combinação apropriada de espécies fotossensíveis, exceto composições que apresentem espécies fortemente absorvedoras de luz ultravioleta como o chumbo.

²² No início, a principal aplicação almejada era utilizar esses sistemas fotossensíveis como suportes fotográficos como apresentado na Figura 7.

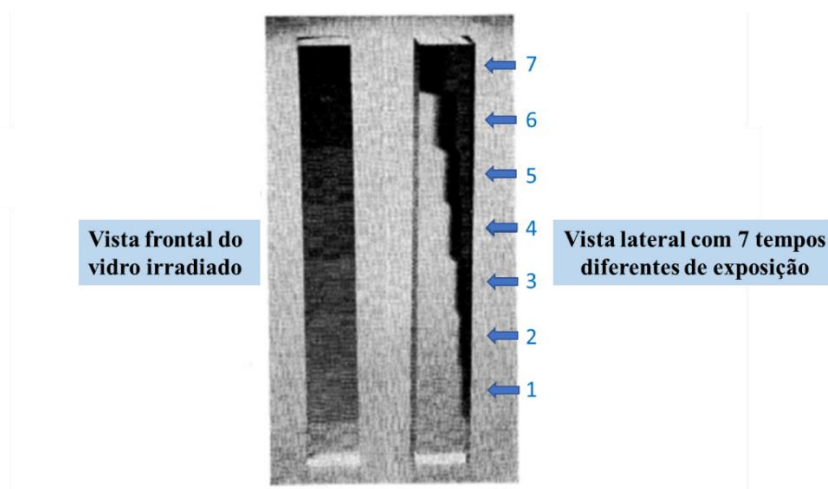


Figura 7 - Imagens do vidro fotossensível com as partes escuras representando os volumes irradiados e tratados termicamente.

Fonte: Adaptado de Stookey²²

Stookey atribuiu o fenômeno observado em seus trabalhos, à redução dos íons sensibilizadores Cu^{2+} , Ag^+ ou Au^{3+} para átomos neutros sob irradiação de alta energia. Esta redução é possibilitada pela oxidação dos íons Sn^{2+} , Sb^{3+} e Ce^{3+} presentes na matriz. Após a irradiação, durante o tratamento térmico, ocorre a agregação e formação de nanopartículas metálicas responsáveis pelo escurecimento que é atribuído ao fenômeno de ressonância superficial de plasmons dessas nanopartículas. A irradiação eletromagnética forma uma imagem denominada de “latente”, uma vez que não pode ser vista sem o devido tratamento térmico.²³

De maneira geral, vidros são ditos fotossensíveis quando apresentam variação de alguma propriedade após exposição à radiação eletromagnética de qualquer comprimento de onda. O primeiro relato sobre vidros fotossensíveis foi reportado em 1 de junho 1947 pela empresa americana Corning Glass Works. A invenção foi atribuída a Stanley Donald Stookey²¹, embora duas patentes tenham sido depositadas, simultaneamente neste ano, sendo uma de S. D. Stookey e a outra de William Houston Armistead²⁴, ambos pesquisadores da empresa Corning Glass Works sobre o tema “*photosensitive glass*”.^{21,24} Esse primeiro vidro fotossensível foi descrito como sendo um vidro silicato contendo pequena quantidade (0,01-0,03% em mol) de íons Au^{3+} utilizado como sensibilizador e íons Sn^{2+} , Sb^{3+} ou Ce^{3+} como redutores. A fotossensibilidade deste vidro ocorre quando o mesmo é irradiado com radiações de alta energia como raios gama, raios X ou ultravioleta seguido de tratamento térmico acima da transição vítrea, onde de maneira parecida com a revelação fotográfica uma imagem era gravada pela formação de nanocristais na matriz vítrea.²⁴

Compreendendo que a formação vítrea é um processo cinético podemos experimentalmente, controlar os processos de nucleação e crescimento de determinadas fases cristalinas em uma matriz vítrea. O sistema resultante, formado por uma fase cristalina dispersa em uma fase não cristalina (vítrea), é conhecido como vitro-cerâmica²⁵.

2.2.1 Vidros Foto-termo-refrativos - PTRs

Ainda citando os trabalhos de Stookey ele desenvolveu em 1949 o processo de cristalização foto-termo induzida em vidros fluorossilicato multicomponentes dopados com 100–1000 ppm de íons Ce, Ag, Sb e Sn.²²

Neste trabalho, a precipitação foto-termo induzida de Ag metálica permitiu a produção de vidros cinzas ou escuros, enquanto que a precipitação de nanocristais NaF em regiões expostas a

radiação ultravioleta permitiram a produção do vidro branco opaco (parcialmente cristalizado). Trinta anos mais tarde, o mesmo inventor Stookey mostrou que a exposição adicional a radiação ultravioleta (UV) seguida de tratamento térmico de um vidro similar resultava na precipitação de cristais de NaF sobrepelículas metálicas de Ag.²⁶ Estas partículas produziram diferentes cores dependendo da dosagem UV e estes novos os resultados possibilitaram a gravação de imagens coloridas. Entretanto, foi somente após 35 anos de estudo e desenvolvimento desta classe de vidros que ele obteve uma variação uniforme do índice de refração relacionada com a precipitação de nanocristais de NaF nas matrizes vítreas, mas este resultado foi considerado insuficiente para aplicações práticas.²⁷

Alguns anos depois, no final dos anos 80, esse efeito foi re-investigado e aplicado à gravação do primeiro holograma num vidro utilizando a foto-termo-refração.²⁸

Esta descoberta associada ao aparecimento de lasers UV de alta qualidade (He-Cd lasers) deram início a um grande número de melhorias nesta classe de vidros, que resultou no registro dos primeiros hologramas gravados em sistemas foto-termo-refrativos (PTR) com eficiência de difração moderada²⁹ e, em seguida, a produção da primeira grade de difração de Bragg no volume do monolito com alta eficiência.³⁰⁻³² O conhecimento e a disponibilidade tecnológica presentes atualmente permitem a fabricação de redes holográficas no volume em vidros PTR com eficiências de difração de até 99,9 %, absorção em IV próximo de $1-2 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, espalhamento até $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ e abertura até $50 \times 50 \text{ mm}^2$, o que contribuiu com um aumento drástico no desempenho de sistemas laser.³³ O nível tecnológico atual na produção de PTRs permite a obtenção de materiais com absorção na região do infravermelho próximo de $5 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$, flutuações do índice de refração de apenas 10^{-5} e aberturas até $100 \times 100 \text{ mm}^2$.

Pelo menos três empresas norte-americanas estão vendendo tais produtos: OptiGrate³⁴, Ondax³⁵ e PD-LD³⁶. Estes sistemas PTRs permitem, principalmente, a produção de quatro tipos de elementos ópticos: redes de transmissão de Bragg^{37,38}, redes de reflexão de Bragg^{39,40}, grades de Bragg com tamanhos controlados^{41,42} e fibras fotossensíveis feitas de vidro PTR.⁴³

O crescente interesse sobre os PTRs deve-se ao fato destes sistemas apresentarem alterações permanente do índice de refração, com baixas perdas e alta estabilidade. No entanto, apesar do conhecimento adquirido sobre estes sistemas, os mecanismos envolvidos na variação do índice de refração ainda são muito complexos pela grande quantidade de componentes e estão longe de ser totalmente compreendidos.⁴⁴⁻⁴⁷

Os mecanismos estudados abordam, como referência, os sistemas PTR tradicionalmente desenvolvidos que apresenta a composição descrita na Tabela 1.

Elemento	% massa	% mol
SiO ₂	68,5	71,127
Al ₂ O ₃	4,8	2,924
Na ₂ O	12,9	1,987
ZnO	6,6	5,100
NaF	4,3	6,362
KBr	2,8	1,457
Ag ₂ O	0,02	0,006
CeO ₂	0,02	0,007
Sb ₂ O ₃	0,1	0,021
SnO ₂	0,02	0,008

Tabela 1 - Composição de um sistema vítreo PTR padrão.

Fonte: Lumeau et al. ⁴⁸

Este vidro contém 12 elementos, incluindo os dopantes (Ce, Ag, Sb e Sn) e dois elementos altamente voláteis (F e Br). O cério é o elemento fotossensibilizador, ou seja, é o elemento utilizado para produzir elétrons durante sua interação com fótons de alta energia.⁴⁴ A prata é um elemento que atua como agente de nucleação⁴⁵, e sua contribuição para o mecanismo de cristalização de vidro PTR será abordado na sequência. Antimônio é usado para remover bolhas durante a fase de fusão⁴⁶ e também, em combinação com o estanho mantém uma relação redox entre as espécies iônicas polivalentes.⁴⁷ Basicamente, o vidro deve conter uma fração considerável de íons Ce³⁺ e Ag⁺, enquanto os dois elementos altamente voláteis contribuem para o processo de cristalização. Os esquemas que representam os mecanismos propostos por Glebov e Nikonorov já foram demonstrados e estão ilustrados na Figuras 2 e 3.

2.2.2 Cinética de Mudança do Índice de Refração nos PTRs

É preciso lembrar agora que a principal aplicação dos sistemas PTRs está na fabricação de elementos ópticos gravados holograficamente no volume. O termo fotossensibilidade é relativamente amplo, ou seja, pode ser empregado quando alguma propriedade do material pode ser alterada expondo o vidro à radiação luminosa. Na óptica, isso geralmente está associado à capacidade de modificar localmente índice de refração do vidro, expondo-o a radiação de alta

energia. No caso do vidro PTR, os mecanismos são bastante complexos porque são empregados dois processos consecutivos para induzir esta mudança no índice de refração: exposição à radiação UV, que ioniza componentes presentes no vidro, e um tratamento térmico que induz a formação de nanocristais de NaF nas regiões expostas a radiação, como já exposto anteriormente.

O conhecimento dos parâmetros que controlam a mudança no índice de refração nestes sistemas, são essenciais neste momento. Segundo Lumeau et al.^{48,49}, uma mudança do índice de refração é provocada quando o sistema é exposto a qualquer dose de radiação UV (entre 0 e 2 J cm⁻²), temperatura de tratamento térmico (entre 485 e 535 °C) e da duração (de alguns minutos a algumas horas, dependendo da temperatura). Utilizando modelos físicos e as leis de Boltzmann podemos relacionar a variação do índice de refração $\Delta n(D, t, T)$ com a dosagem (D) pela Equação 1. Esta relação apresenta uma dependência hiperbólica independentemente da temperatura de tratamento térmico sendo derivada de equações fotoquímicas básicas.⁵⁰

$$\Delta n(D, t, T) = \frac{\Delta n(E_0, t, T)(E_0 + \varepsilon(t, T))D}{E_0(D + \varepsilon(t, T))} \quad (1)$$

onde $\varepsilon(t, T)$ é um parâmetro termodinâmico que precisa ser determinado para cada temperatura de tratamento térmico e duração, E_0 é uma energia de referência definida para 0.9 J cm⁻² e $\Delta n(E_0, t, T)$ é outro parâmetro que pode ser previsto usando a teoria JMAK.⁵¹⁻⁵⁴

$$\Delta n(E_0, t, T) = \Delta n_{max}(E_0, T)(1 - \exp(-K(T)t^n)) \quad (2)$$

onde $\Delta n_{max}(E_0, T)$ é o índice de refração na saturação, $K(T)$ é um parâmetro que descreve a dependência do índice de refração com a temperatura em $t = 0$ e n é o equivalente do coeficiente Avrami que descreve o tipo de cristalização ($1,5 \pm 0,2$). O coeficiente n descreve o mecanismo de cristalização. Quando é igual a aproximadamente 1,5, pode ser associado,⁵²⁻⁵⁴ do ponto de vista da cristalização, com crescimento bidimensional controlado de partículas (forma de discos ou dendríticas) em núcleos pré-existentes como mostrado na Figura 8. Contudo, espera-se que os cristais de NaF cresçam isotropicamente com uma forma cúbica, que não é a situação prevista para $n = 1,5$. Chamma et al.^{55,56} mostrou que essa dependência não é tão direta porque a mudança do índice de refração não é estritamente proporcional para a fração volumétrica de cristais de NaF.

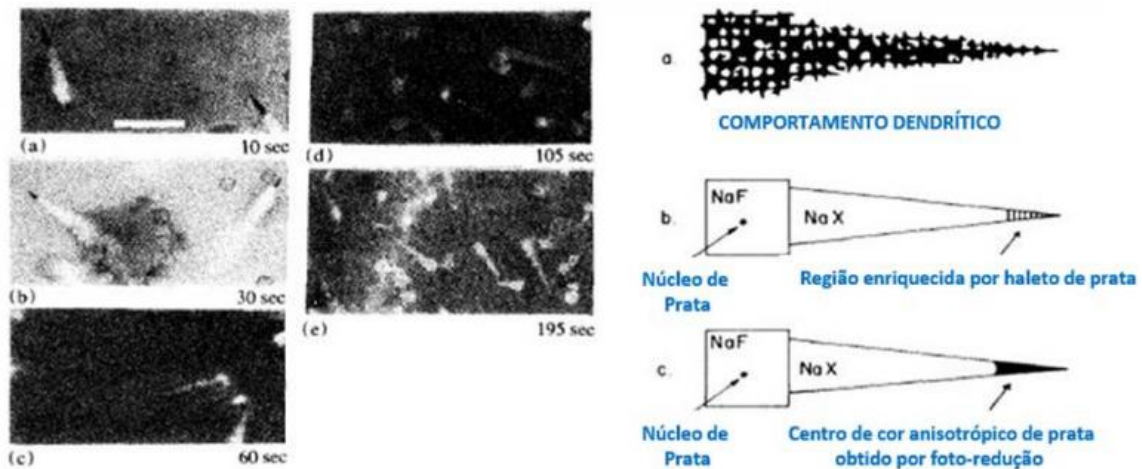


Figura 8 - Imagens e figuras representando os cristais cúbicos de NaF.

Fonte: Adaptado de Stookey⁵⁷

Estudos adicionais também mostraram que a mudança de índice de refração alcançada por exposição homogênea destes sistemas, dependem da temperatura de recozimento e da taxa de resfriamento aplicada após o tratamento térmico.⁵⁸ Na próxima seção, vamos discutir a origem da mudança do índice de refração no PTR homogeneamente exposto.

2.2.3 Mecanismo de Mudança do Índice de Refração nos Vidros PTRs com a exposição Homogênea

A origem das alterações do índice de refração localizado em vidros PTR uniformemente exposto aos raios UV foi estudado em detalhe por Lumeau et al.⁵⁹ há alguns anos atrás. Antes de rever os diferentes mecanismos possíveis que podem originar tal mudança de índice de refração, é importante lembrar que a precipitação de cristais de fluoreto de sódio está relacionada com a diminuição do índice de refração nas regiões expostas aos raios UV do vidro. Deve-se ressaltar que uma diminuição menos significativa no índice de refração também ocorre na região não exposta do vidro.^{60,61} Como a principal aplicação do vidro PTR é a gravação de redes de Bragg no volume, a diferença entre o índice de refração da área exposta a radiação ultravioleta (n^{UV-exp}) e a área não exposta ($n^{não exp}$) representa um importante parâmetro (Δn), mostrado na Equação 3.

$$\Delta n = n^{UV-exp} - n^{não exp}. \quad (3)$$

Foi observado^{31,62} que a alteração do índice de refração global é negativa ($\Delta n < 0$), portanto, o vidro PTR é um meio fotossensível negativo. Usando um modelo de microestrutura similar ao vidro PTR, Lumeau et al.⁵⁹ avaliaram todas as possíveis fontes de alterações do índice de refração e propuseram a Equação 4 que explica essas contribuições.

$$\Delta n^{exp.} = [\Delta n^{crist.} \cdot V^{NaF} + \Delta n^{vítreo} \cdot V^{G1}] + [\Delta n^{V,G1} \cdot V^{G1} + \Delta n^{V,G2} \cdot V^{G2}] + [\Delta n^{stress1} \cdot V^{NaF} + \Delta n^{stress2} \cdot V^{G1} + \Delta n^{stress3} \cdot V^{G2}] \quad (4)$$

Ao supor que não há cristalização significativa nas áreas não expostas, o índice de refração naquelas áreas mudariam apenas devido a variações provocadas pelo resfriamento e podem ser relacionados pela Equação 5:

$$\Delta n^{não exp.} = \Delta n^V \cdot V^{não exp.} \quad (5)$$

Cada contribuição nas equações (4) e (5) é um produto (ou integração) entre a mudança no índice de refração (Δn^i) devido a cada efeito e a fração volumétrica (V^i) da região contribuindo para esse efeito particular. V^{NaF} é a fração volumétrica de cristais, que assume valores entre 0,1 e 3%; V^{G1} é a fração volumétrica do vidro que teve as concentrações dos íons sódio e flúor diminuída e V^{G2} é a fração de volume de vidro que não foi perturbado e, portanto, tem composição inicial da matriz vítrea produzida.

A influência de cada uma dessas contribuições foi analisada e estimada com base em novas experiências que não serão detalhadas nesta tese. A explanação deste capítulo será restrita a apresentação dos resultados que foram obtidos com o sistema padrão anteriormente descrito. Com relação a mudança no índice de refração que ocorre após o tratamento térmico na área exposta a radiação UV, o primeiro termo entre colchetes que aparece na equação representa a contribuição direta do processo de cristalização na mudança do índice de refração do sistema. A formação de cristais de fluoreto de sódio (n aproximadamente 1,3) induz a alteração no índice de refração ($\Delta n^{crist.}$), pois este índice é menor que o da matriz vítrea original (n aproximadamente 1,5). Ocorre uma diminuição no índice de refração da matriz vítrea ($\Delta n^{vítreo}$) que é causada pela grande redução da quantidade de íons Na^+ e F^- dispersos na matriz. No sistema analisado os índices de refração dos

íons de sódio e flúor são próximos aos das fases cristalina e vítrea. A elevada diminuição do índice de refração local devido à formação de cristais de NaF é, em parte, compensada pelo pequeno aumento do índice de refração causado pela diminuição dos íons Na^+ e F^- no volume da matriz vítrea. Os termos dentro do segundo colchete, $\Delta n^{\text{V,G1}}$ e $\Delta n^{\text{V,G2}}$, referem-se a mudanças de índice provocadas devido à mudança no volume específico local pela modificação na quantidade dos íons Na^+ e F^- que ocorre após o processo de cristalização em comparação com o volume específico do vidro antes de ser submetido ao tratamento térmico. Este segundo termo é independente da presença de cristais de NaF e não é, portanto, compensado pela mudança de volume específico ocorrida durante resfriamento do vidro para a temperatura ambiente, o que contribuiria para a redução do índice na parte não exposta. O terceiro e último termo relaciona as tensões que aparecem entre os cristais NaF e na matriz vítrea. A cristalização é tipicamente realizada em temperatura superior a T_g e nesta situação o vidro é um líquido viscoso. O resfriamento até a temperatura ambiente ocasiona tensões resultantes de transformações estruturais ocorridas durante o relaxamento. O vidro PTR tradicional discutido no artigo apresenta coeficiente de expansão térmica $1,0 \cdot 10^{-7}$ enquanto que o coeficiente dos cristais cúbicos de NaF é $3,6 \cdot 10^{-7}$. Assim, após a cristalização e resfriamento à temperatura ambiente, tensões radiais e tangenciais aparecem com a formação dos cristais de NaF e induzem uma mudança no índice de refração neles ($\Delta n^{\text{stress1}}$).⁶³ Estas tensões mudam o índice de refração do vidro ao redor do cristal ($\Delta n^{\text{stress2}}$) e, finalmente, haverá algumas tensões entre o vidro cristalizado e matriz original ($\Delta n^{\text{stress3}}$).⁶³ A distribuição espacial destas tensões não é uniforme.

Devido a grande diferença nos coeficientes de expansão térmica entre os cristais e o vidro, espera-se que a principal contribuição seja das tensões na interface entre os cristais de NaF e seu entorno, mas a contribuição das tensões presentes em todas as regiões contribuem para a mudança final no índice de refração do material. Zwanziger et al.⁶⁴ estima em seu artigo que as tensões devem promover mudanças no índice de refração da ordem de -0.08% , ou seja, dentro da ordem de grandeza que é comumente observada em sistemas PTR. Esta exploração é bastante atrativa, mas infelizmente o comportamento dos sistemas PTR apresentam-se mais complexos. Estudos adicionais de difração de Raios X, em altas temperaturas, e medições interferométricas a baixas e altas temperaturas^{60,65} mostram que as tensões diminuem lentamente com a temperatura desde a temperatura ambiente até a temperatura de tratamento térmico final que foi usada para promover a mudança de índice⁵⁹. Além disso, contrariamente ao que foi apresentado na referência 60, $\Delta n^{\text{V, G1}}$

e $\Delta n^{V, G2}$, que se referem a alterações do índice de refração do vidro PTR nas regiões onde há diminuição na quantidade de íons Na^+ e F^- e não-perturbada, respectivamente, não são estritamente idênticos devido à mudança de volume específico que ocorre durante o resfriamento do vidro (após cristalização) em comparação com o volume específico da matriz original, que passou por um bom recozimento. Outro fator importante é a constante de expansão térmica, que para um vidro é praticamente constante em função da temperatura, mas aumenta consideravelmente quando a temperatura é aumentada e consequentemente ocorre alterações no seu volume específico e densidade⁵⁹. A Figura 9 fornece uma ilustração do que ocorre no vidro durante o resfriamento⁵⁹. Entre a temperatura de tratamento (460 °C) e a T_g do vidro PTR (570 °C), ocorre uma mudança no volume específico do vidro com variação na quantidade de íons e da matriz vítrea sem variação na composição fazendo com que caminhos diferentes sejam seguidos. Portanto, em primeiro lugar, a densidade média geral do vidro exposto a UV torna-se diferente daquele do vidro não exposto, resultando em uma dependência da mudança do índice de refração com a temperatura.

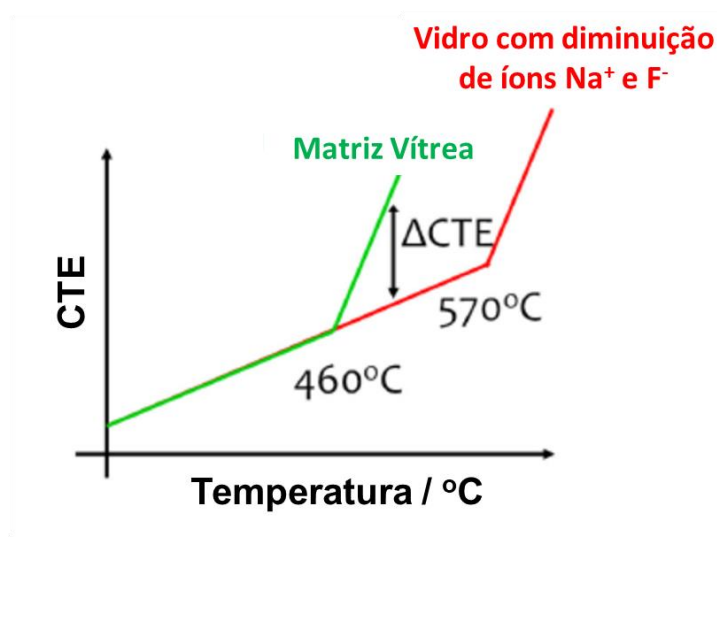


Figura 9 - Ilustração da dependência do coeficiente de expansão térmica (CTE) em diferentes regiões do vidro PTR.

Fonte: Adaptada de Lumeau et al.⁵⁹

Além disso, a diferença no coeficiente de expansão térmica entre estas duas regiões resultam em tensões que podem contribuir para uma mudança no índice de refração. Abaixo da T_g tanto a região sem variação na composição quanto a região com diminuição de íons seguem caminhos semelhantes por causa do baixo efeito do F^- nas propriedades físicas. Isso explica por que a

mudança do índice de refração é constante abaixo de T_g . Estas abordagens fornecem parâmetros que devem ser levados em consideração no desenvolvimento de novos sistemas PTR, mas estudos adicionais estão sendo feitos para a compreensão exata dos mecanismos envolvidos.

2.2.4 Vitro-cerâmicas

Desde os primórdios da fabricação dos vidros, têm-se enfatizado os estudos para prevenir um fenômeno chamado devitrificação, o qual se refere a formação de fases cristalinas no interior do material e que na síntese de vidros, não é desejada. Entretanto, existem aplicações onde a presença de cristais no interior dos vidros é bem interessante e assim, se o processo de cristalização for controlado, pode-se desenvolver um novo tipo de material chamado de vitro-cerâmica.

Comparado com as cerâmicas tradicionais estas vitro-cerâmicas apresentam vantagens como porosidade baixa ou nula, uniformidade microestrutural e reprodutibilidade de suas propriedades que são resultados da homogeneidade do vidro de partida, além de apresentarem baixo coeficiente de expansão térmica e alta resistência mecânica quando comparada a matriz vítrea de partida.²⁵

Estes materiais podem ser utilizados em uma ampla variedade de aplicações desde formação de retratos e figuras, imagens 3D, janelas decorativas, displays, azulejos ornamentais e muitas aplicações de engenharia, incluindo usos militares.²³

Segundo McMillan²⁵ podemos definir vitro-cerâmicas como “sistemas policristalinos resultantes da cristalização controlada de vidros”, e o aspecto que diferencia estes materiais das cerâmicas tradicionais é o fato que as fases cristalinas são produzidas pelo crescimento de cristais a partir de uma fase vítrea homogênea. A tecnologia das vitro-cerâmicas está intimamente relacionada ao controle da nucleação e cristalização dos vidros e podem resultar em materiais transparentes, translúcidos ou opacos. A transparência de uma vitro-cerâmica está associada ao tamanho dos cristais, neste caso devem ser menores que o comprimento da luz para evitar as dispersões, a baixa birrefringência ou os cristais devem apresentar índice de refração próximo ao da matriz vítrea.

As vitro-cerâmicas podem ser sintetizadas pelo tratamento térmico adequado de uma matriz vítrea. Existem basicamente três técnicas para isto:⁶⁶

i) estabelece-se dois patamares de tratamento térmico, sendo um numa temperatura T_1 para a nucleação e outro patamar numa temperatura T_2 ($T_2 > T_1$) para o crescimento dos núcleos.

ii) tratamento em apenas um patamar com temperatura constante entre a T_g e a temperatura de cristalização e variando-se o tempo.

iii) Tratamento térmico sem patamar feito com taxa de aquecimento baixa $\cong 1 \text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ até uma determinada temperatura.

Em todos os casos, parte da matriz vítrea passa por um processo de devitrificação que pode ocorrer na superfície ou no volume do material ocasionando uma separação de fases e formando um sistema heterogêneo com a presença de cristais dispersos na matriz vítrea.

Conclusões

Novas composições vítreas a base de óxidos e oxifluoretos de metais pesados foram obtidos. Os vidros apresentaram boa estabilidade térmica e transparência que se estende da região do visível (450 nm) até o infravermelho próximo (6000 nm). Estas composições foram usadas para demonstrar a possibilidade de obtenção de vidros foto-termo-refrativos. Isto se mostra interessante pois aumenta a janela de transparência na qual este material pode ser empregado, tomando como base os sistemas conhecidos que são limitados a 2000nm.

Estudos de eficiência de gravação de redes de difração com laser de femtosegundos demonstram a viabilidade deste material ser empregado como PTR, mas estudos de exposição ao laser contínuo ainda não foram concluídos.

Estudos de tempo de fusão e tratamento térmico dos precursores vítreos demonstram que é possível diminuir a banda de absorção em 3,2 μm , atribuída a presença de água nas amostras, e aumentar a transparência na região do infravermelho.

As composições vítreas denominadas PGBG foram as amostras mais promissoras, seja para a formação dos PTR seja no estudo das propriedades luminescentes de vitro-cerâmicas.

As vitro-cerâmicas luminescentes apresentaram o fenômeno de conversão ascendente de energia e os íons terras raras foram identificados no interior dos cristais, formando fases cristalinas do tipo $\text{REGa}_5\text{O}_{12}$ (mais conhecidas do inglês como “*gallium garnets*”). Este resultado é promissor, pois sugere uma técnica mais simples para a obtenção de monocristais.

Referências

- 1 SGIBNEV, Y.; NIKONOROV, N.; IGNATIEV, A.; VASILYEV, V.; SOROKINA, M. Photostructurable photo-thermo-refractive glass. **Optics Express**, v. 24, p. 4563-4572, 2016.
- 2 EFIMOV, O. M.; GLEBOV, L. B.; SMIRNOV, V. I.; GLEBOVA, L. **Process for production of high efficiency volume diffractive elements in photo-thermo-refractive glass**. Depositante: University of Central Flórida. US6586141 B1. Depósito: 24 Aug. 2000. Concessão: 01 Jul. 2003.
- 3 EFIMOV, O. M.; GLEBOV, L. B.; GLEBOVA L. N.; RICHARDSON K. C.; SMIRNOV V. I. High-efficiency Bragg gratings in photothermorefractive glass. **Applied Optics**, v. 38, p. 619-627, 1999.
- 4 CHINCHKOV, B.N; MOMMA C.; NOLTE, S.; VON ALVENSLEBEN, F.; TÜNNERMANN, A. Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids, **Applied Physics A Materials Science & Processing**, v. 63, p. 109-115, 1996.
- 5 IVANOV, S.A.; IGNATIEV, A.I.; NIKONOROV, N.V. Advances in photo-thermo-refractive glass composition modifications. **Proceedings of SPIE**, v. 9508, p. 95080E1-6, 2015.
- 6 MAGON, C.J.; GONZALEZ, J. P. D.; LIMA, J. F.; ECKERT, H.; ZANOTTO, E.D.; LUMEAU, J.; GLEBOVA, L.; GLEBOV, L. Electron paramagnetic resonance (EPR) studies on the photo-thermoionization process of photo-thermo-refractive glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 452, p. 320–324, 2016.
- 7 HOFMANN, P.; AMEZCUA-CORREA, R.; LOPEZ, E.A.; OTT, D.; SEGALL, M.; DIVLIANSKY, I.; GLEBOVA, L.; GLEBOV, L.; SCHÜLZGEN, A. Photo-thermo-refractive glass fibers. In: WORKSHOP ON SPECIALTY OPTICAL FIBERS AND THEIR APPLICATIONS, 2013, Sigtuna. **Proceedings** [...]. Washington, D.C.:Optical Society of America, 2013.
- 8 KOMPAN, F.; DIVLIANSKY, I.; SMIRNOV, V.; GLEBOV, L. Holographic lens for 532 nm in photo-thermo-refractive glass. **Optics and Laser Technology**, v. 105, p. 264–267, 2018.
- 9 AUZEL, F. Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids. **Chemical Reviews**, v.104, p.139-163, 2004.
- 10 KOMPAN, F.; VENUS, G.; GLEBOVA, L.; MINGAREEV, H.; GLEBOV, L. Photo-thermo-refractive glass with sensitivity to visible and near IR radiation. **Optical Materials Express**, v. 6, p. 3881-3891, 2016.
- 11 GLEBOV, L.B.; NIKONOROV, N.V.; PANYSHEVA, E.I.; PETROVSKII, G.T.; SAVVIN, V.V.; TUNIMANOVA, I.V.; TSEKHOMSKII, V.A. Polychromatic glasses – a new material for recording volume phase holograms. **Soviet Physics Doklady**, v. 35, p. 878–880, 1990.

12 CHEN, P.; JIN, Y.; HE, D.; CHEN, J.; XU, J.; ZHAO, J.; ZHANG, Y.; KONG, F.; HE, H.; SHAO, J. Design and fabrication of multiplexed volume Bragg gratings as angle amplifiers in high power beam scanning system. **Optics Express**, v. 26, p. 25336-25346, 2018.

13 ASEEV, V. A.; NIKONOROV, N.V. Spectroluminescence properties of photothermorefractive nanoglass-ceramics doped with ytterbium and erbium ions. **Journal of Optical Technology**, v. 75, p. 676-681, 2008.

14 CORNING. The glass age. One Riverfront Plaza Corning, NY USA, Disponível em: <https://www.corning.com/worldwide/en/innovation/the-glass-age.html>. Acesso em 23 Maio. 2019

15 AKOS Consulting & Solutions GmbH. SciGlass - Glass Property Information System. Am Bächle 3, 79540 Lörrach, Deutschland. Disponível em: <http://www.akosgmbh.de/sciglass/sciglass.htm> Acesso em: 23 Maio. 2019

16 HUGHES, M. A.; FEDERENKO, Y.; LEE, T. H.; YAO, J.; GHOLIPOUR, B.; GWILLIAM, R. M.; HOMEWOOD, K. P.; HEWAK, D. W.; ELLIOTT, S. R.; CURRYA R. J. Optical and electronic properties of bismuth-implanted glasses. **Proceedings of SPIE**, v. 8982, p. 898216-2-8, 2014.

17 MAZURIN, O. V. Glass properties: Compilation, evaluation, and prediction. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, p. 1103–1112, 2005.

18 BENNETT, T. D. et al. Melt-quenched glasses of metal-organic frameworks. **Journal of the American Chemical Society**, v. 138, p. 3484–3492, 2016.

19 VARSHNEYA, A. K. **Fundamentals of Inorganic Glasses**, New York: Academic Press. p.1-570, 1993.

20 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.

21 STOOKEY, S. D. **Photosensitive qpal glass**. Depositante: Corning Glass. US2515940A Depósito: 9 set. 1946. Concessão: 18 jul.1950

22 STOOKEY, S.D. **Industrial and Engineering Chemistry**, v.41, p. 856-861, 1949

23 NALIN, M; RIBEIRO, S.J.L.; MANZANI, D.; GONÇALVES, R.R.; POIRIER, G.; CASSANJES, F.C.; MATOS, C.J.S.; MENDONÇA, C.R.; BONI, L.; MISOGUTI, L.; MALTA, O.; LEDEMI, Y.; MESSADDEQ, S.; MESSADDEQ, Y. Materiais vítreos e luz: Parte I. **Química Nova**, v.39, p. 328-339, 2016.

24 ARMISTEAD, W. H.; (to Corning Glass Works); pat. 442-272, 1947.

25 McMILLAN, P.W. **Glass-Ceramics**, 2nd ed., London; New York: Academic Press, 1979.

- 26 STOOKEY, S.D.; BEALL, G.H.; PIERSON, J.E. Full-color photosensitive glass. **Journal of Applied Physics**, v. 49, p. 5114-5123, 1978.
27. BORRELLI, N.F.; MORSE, D.L.; SACHENIK, P.A. **Integral photosensitive optical device and method**. Depositante: Corning Glass. CA1224351A, 4 Ago.1983.
- 28 BORGMAN, V.A.; GLEBOV, L.B.; NIKONOROV, N.V. et al. Photothermal refractive effect in silicate glasses. **Soviet Physics Doklady**, v. 34, p. 1011–1013, 1989.
- 29 GLEBOV, L.B.; NIKONOROV, N.V.; PANYSHEVA, E.I. et al., Polychromatic glasses – a new material for recording volume phase holograms. **Soviet Physics Doklady**, v. 35, p. 878-880, 1990.
- 30 EFIMOV, O.M.; GLEBOV, L.B.; GLEBOVA, L.N. et al., High efficiency Bragg gratings in photo-thermo-refractive glass. **Applied Optical - OSA**, v. 38, p. 619–627, 1999.
- 31 EFIMOV, O.M.; GLEBOV, L.B.; GLEBOVA, L.N. et al. **Process for production of high efficiency volume diffractive elements in photo-thermo refractive glass**. US58614B1. 1 Jul. 2003.
- 32 EFIMOV, O.M.; GLEBOV, L.B.; SMIRNOV, V.I. High efficiency volume diffractive elements in photo-thermo-refractive glass. **US Patent**, 6,673,497, 6 Jan. 2004.
- 33 LUMEAU, J.; GLEBOVA, L.; GLEBOV, L.B., Near-IR absorption in high purity photo-thermo-refractive glass and holographic optical elements: measurement and application for high energy lasers. **Applied Optical - OSA**, v. 50, p. 5905–5911, 2011.
- 34 OPTIGRATE AN IPG PHOTONICS COMPANY. Florida USA, Disponível em: <http://www.OptiGrate.com>. Acesso em: 23 Maio. 2019.
- 35 COHERENT INC. 5100 Patrick Henry Drive Santa Clara, CA 95054 USA, Disponível em: <http://www.ondax.com> Acesso em: 23 Maio. 2019.
- 36 USHIO AMERICA INC. 5440 Cerritos Ave. Cypress, CA 90630, Disponível em: <http://www.pd-ld.com>, Acesso em: 23 Maio. 2019.
- 37 CIAPURIN, I.; GLEBOV, L.; SMIRNOV, V. Modeling of phase volume diffractive gratings, part 1: transmitting sinusoidal uniform gratings. **Optical Engineering**, v. 45, p. 015802-1-9, 2006.
- 38 SIIMAN, L; LUMEAU, J.; CANIONI, L. et al. Ultrashort laser pulse diffraction by volume Bragg gratings in PTR glass. **Optics Letters - OSA**, v. 34, p. 2572–2574, 2009.
- 39 CIAPURIN, I.; DRACHENBERG, D.; SMIRNOV, V. et al. Modeling of phase volume diffractive gratings, part 2: Reflecting sinusoidal uniform gratings, Bragg mirrors. **Optical Engineering**, v. 51, p. 058001-1-10, 2012.

- 40 SMIRNOV, V.; LUMEAU, J.; MOKHOV, S. et al. Ultra-narrow bandwidth Moiré reflecting Bragg gratings recorded in photo-thermo-refractive glass. **Optics Letters - OSA**, v. 35, p. 592–594, 2010.
41. GLEBOV, L.B.; FLECHER, E.; SMIRNOV, V. et al., Stretching and compression of laser pulses by means of high efficiency volume diffractive gratings with variable periods in photo-thermo-refractive glass. **United States Patent** 7,424,185 B2, 2008.
- 42 ANDRUSYAK, O.; CANIONI, L.; COHANOSCHI, I. et al. Cross correlation technique for dispersion characterization of chirped volume Bragg gratings. **Applied Optical - OSA**, v. 48, p. 5786–5792, 2009.
- 43 HOFMANN, P.; AMEZCUA, C.R. et al. Strong Bragg gratings with 42 pm bandwidth in optical fiber made of highly photosensitive photo-thermo-refractive-glass. **IEEE Photon Technology Letters**, v. 25, p. 25–28, 2013.
- 44 GLEBOV, L.B. Photosensitive glass for phase hologram recording. **Glastech Ber Glass Sci Technology**, v.71, p. 85–90, 1998.
- 45 GLEBOV, L.B. Photochromic and photo-thermo-refractive (PTR) glasses. **In Encyclopedia of Smart Materials**, v. 2. NY: John Wiley & Sons, p. 770–780, 2002.
- 46 GLEBOV, L. Fluorinated silicate glass for conventional and holographic optical elements, Window and Dome Technologies and Materials X, edited by Randal W. Tustison, **Proceedings of SPIE**, v. 6545, 654507-1-9, 2007.
- 47 GLEBOV, L.B. Photosensitive holographic glass – new approach to creation of high power lasers. **Physics and Chemistry Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B**, v. 48, p.123–128, 2007.
- 48 LUMEAU, j. and ZANOTTO, E. A review of the photo-thermal mechanism and crystallization of photo-thermorefractive (PTR) glass. **International Materials Reviews**, p. 1-19, 2016
- 49 LUMEAU, J.; GLEBOV, L.B. Modeling of the induced refractive index kinetics in photo-thermo-refractive glass. **Optical Materials Express - OSA**, v. 3, p.95–104, 2013.
- 50 GLEBOV, L.B. Kinetics modeling in photosensitive glass. **Optical Materials**, v. 25, p.413–418, 2004.
- 51 KOLMOGOROV, A.N. On the statistical theory of crystallization of metals. **Izv Akad Nauk SSSR, Seriya Matematicheskaya**, v.1, p.355-359, 1937.
52. JOHNSON, W.A.; MEHL, R.F. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. **Trans AIME**, v. 135, p.416, 1939.

53 AVRAMI, M. Chem J. Kinetics of phase change. I General theory. **Journal of Chemical Physics**, v. 7, p. 1103–1112, 1939.

54 FOKIN, V.; ZANOTTO, E.D.; YURITSYN, N. et al. Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: A forty years perspective. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, p. 2681–2714, 2006.

55 CHAMMA, K.; LUMEAU, J.; GLEBOVA, L. et al. Mechanisms of NaF growth in photo-thermo-refractive glass. Glass and optical material division, **Spring 2011 Meeting (Savannah, Georgia, USA)**, paper GOMD-SIII-014-2011, May 2011.

56 CHAMMA, K.; LUMEAU, J.; GLEBOVA, L. et al. X-ray diffraction study of NaF nano-crystals in photo-thermorefractive glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 405, p. 188–195, 2014.

57 STOOKEY, S. D.; BEALL, G. H.; PIERSON, J. E. Full-collor photosensitive glass. **Journal Applied. Physics**, v. 49, p. 5114-5123, 1978.

58 LUMEAU, J.; GLEBOVA, L.; SOUZA, G.P. et al. Effect of cooling on the optical properties and crystallization of UV exposed photo-thermo-refractive glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, p. 4730–4736, 2008.

59 LUMEAU, J.; GLEBOVA, L.; GLEBOV, L.B. et al. Origin of crystallization induced refractive index changes in photothermo-refractive glass. **Optical Materials** v. 32, p. 139–146, 2009.

60 LUMEAU J.; GLEBOV, L.B. Refractive index measurements in photo-thermo-refractive glass at different stages of hologram fabrication. **8th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PACRIM 8)** (Vancouver, British Columbia, Canada), paper PACRIM8-S25-P205-2009, June 2009.

61 GLEBOVA, L.; LUMEAU, J.; KLIMOV, M., et al. Role of bromine on the thermal and optical properties of photo-thermo-refractive glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, p. 456–461, 2008.

62 EFIMOV, O.M.; GLEBOV, L.B.; ANDRE, H.P. Measurement of the induced refractive index in a photothermorefractive glass by a liquid-cell shearing interferometer. **Applied Optics – OSA**, v. 41, p. 1864–1871, 2002.

63 MASTELARO, V.R.; ZANOTTO, E.D. Residual stresses in a soda-lime-silica glass-ceramic. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 194, p. 297–304, 1996.

64 ZWANZIGER, J.W.; WERNER-ZWANZIGER, U; ZANOTTO, E.D. et al. Residual internal stress in partially crystallized photo thermo refractive glass: evaluation by nuclear magnetic resonance spectroscopy and first principles calculations. **Journal of Applied Physics**, v. 99, p. 083511-1-6, 2006.

65 LUMEAU, J.; GLEBOVA, L.; SMIRNOV, V. et al. Mechanisms of photosensitivity in photo-thermo-refractive glass and volume Bragg gratings. Glass and optical material division, Spring 2013 Meeting (San Diego, California, USA), **paper PACRIM10-SC-009-2013**, May 2013.

66 STRNARD, Z. **Glass Ceramic Materials: Liquid phase separation, nucleation and crystallization in glass (Glass science & technology)**, Elsevier Science Ltd, 1986.

67 RABUKHIN, A.I. Photoelastic constants of germanate glasses. **Glass and Ceramics**, v. 51, p. 11-12, 1994.

68. IONASHIRO, M. **Giolito: fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial**. 2. ed. Araraquara: Giz, 2004. p. 10-79.

69 GABBOTT, P. **Principles and applications of thermal analysis**. 2nd ed. Iowa: Blackwell, 2008. p. 1-86.

70 MANZANI, D. **Vidros óxidos contendo átomos pesados para aplicações em óptica não linear e fotônica na região do infravermelho**. 2011. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2011.

71 SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. 2. ed. Araraquara: Ed. UNESP, 1996. p. 15-40.

72 AUBRET, A. et al. **Supporting Information for: Nondestructive Encapsulation of CdSe/CdS Quantum Dots in an Inorganic Matrix by Pulsed Laser Deposition**. Institut Lumière Matière, Université Lyon, France. Disponível em: https://www.researchgate.net/figure/Figure-S2-Schematic-of-our-setup-for-M-line-spectroscopy-see-text-for-details_fig1_308173989. Acesso em: 30 maio 2019.

73 PECHARSKY, V.K.; ZAVALIJ, P.Y. **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials**. 2nd ed. New York: Springer, 2005. p. 741.

74 TITA, D. L. **Refinamento sequencial e paramétrico pelo método de Rietveld: aplicação na caracterização de fármacos e excipientes**. 2018. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2018.

75 DEDAVID, B.A. et al. Microscopia Eletrônica de Varredura Aplicações e preparação de amostras. edIPUCRS. Disponível em: <http://www.pucrs.br/edipucrs/online/microscopia.pdf>, Acesso em: 30 Mai. 2019.

76 OTHONOS, A. Fiber Bragg gratings. **Review of. Scientific Instruments**, v. 68, p. 4309-4341, 1997.

77 CAVALCANTE, M. A.; RODRIGUES, E.S. **Uso do “espelho de Lloyd” como método de ensino de óptica no Ensino Médio**. **Revista Brasileira de Ensino de Física.**, v. 34, p. 1-4, 2012.

- 78 GATTASS, R. R.; MAZUR, E. Femtosecond laser micromachining in transparent materials. **Nature Photonics**, v. 2, p. 219-225, 2008.
- 79 DAVIS, K. M.; MIURA, K.; SUGIMOTO, N.; HIRAO, K. Writing waveguides in glass with a femtosecond laser. **Optics Letters**, v. 21, p.1729-1731, 1996.
- 80 CORREA, D. S.; CARDOSO, M.R.; TRIBUZI, V.; MISOGUTI, L.; MENDONÇA, C.R. "Femtosecond laser in polymeric materials: microfabrication of doped structures and micromachining. **IEEE Journal Selected Topics in Quantum Electronics**, v. 18, p. 176-186, 2012.
- 81 BRABEC, T.; KRAUSZ, F. Intense few-cycle laser fields: Frontiers of nonlinear optics. **Reviews of Modern Physics**, 72, 545-591, 2000.
82. SUNDARAM, S. K.; MAZUR, E. Inducing and probing non-thermal transitions in semiconductors using femtosecond laser pulses. **Nature Materials**, v. 1, p. 217-224, 2002.
- 83 BLOEMBERGEN, N. A Brief History of Light Breakdown. **Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials**, v. 6, p. 377-385, 1997.
- 84 LIU, X.; DU, D.; MOUROU, G.; IEEE J. Laser ablation and micromachining with ultrashort laser pulses. **IEEE Journal of Quantum Electronics**, v. 33, p. 1706-1716, 1997.
- 85 STUART, B.C.; FEIT, M.D.; RUBENCHIK, A.M.; SHORE, B.W.; PERRY, M.D. Laser-Induced Damage in Dielectrics with Nanosecond to Subpicosecond Pulses. **Physical Review Letters**, v. 74, p. 2248-2251, 1995.
- 86 OSELLAME, R.; CHIODO, N.; MASELLI, V.; YIN, A.; ZAVELANI-ROSSI, M.; CERULLO, G.; LAPORTA, P.; AIELLO, L.; DE NICOLA, S.; FERRARO, P.; FINIZIO, A.; PIERATTINI, G. Optical properties of waveguides written by a 26 MHz stretched cavity Ti:sapphire femtosecond oscillator. **Optics Express**, v. 13, p. 612-620, 2005.
- 87 HUA, B.; SHIMOTSUMA, Y.; NISHI, M.; MIURA, K.; HIRAO, K. Micro-modification of Metal-doped Glasses by a Femtosecond Laser. **Journal of Laser Micro/Nanoengineering**, v. 2, p. 36-39, 2007.
- 88 MIURA, K.; QIU, J. R.; INOUE, H.; MITSUYU, T.; HIRAO, K. Photowritten optical waveguides in various glasses with ultrashort pulse laser. **Applied Physics Letters**, v. 71, 3329-3331, 1997.
- 89 STRELTSOV, A.M.; BORRELLI, N.F. Fabrication and analysis of a directional coupler written in glass by nanojoule femtosecond laser pulses. **Optics Letters**, v. 26, p. 42-43, 2001.
- 90 TIEN, A. C.; BACKUS, S.; KAPTEYN, H.; MURNANE, M.; MOUROU, G. Short-Pulse Laser Damage in Transparent Materials as a Function of Pulse Duration. **Physical Review Letters**, v. 82, p. 3883-3886, 1999.

- 91 HOMOELLE, D.; WIELANDY, S.; GAETA, A.L.; BORRELLI, N.F.; SMITH, C. Infrared photosensitivity in silica glasses exposed to femtosecond laser pulses. **Optics Letters**, v. 24, p. 1311-1313, 1999.
- 92 KAMATA, M.; OBARA, M. Control of the refractive index change in fused silica glasses induced by a loosely focused femtosecond laser. **Applied Physics A**, v. 78, p. 85-88, 2004.
- 93 SHOJIYA, M.; TAKAHASHI, M.; KANNO, R.; KAWAMOTO, Y.; KADONO, K. Upconversion luminescence of Er^{3+} in chloride glasses based on ZnCl_2 or CdCl_2 . **Applied Physics Letters**, v. 65, p. 1874-1876, 1994.
- 94 KOJIMA, K.; YOSHIDA, S.; SHIRAISHI, H.; MAEGAWA, A. Green upconversion fluorescence in Er^{3+} -doped Ta_2O_5 heated gel. **Applied Physics Letters**, v. 67, p. 3423-3425, 1995.
- 95 JU, J.J.; KWON, T.Y.; YUN, S.I.; CAH, M.; SEO, H.J. Mechanisms of upconverted fluorescence in an Er^{3+} doped LiNbO_3 single crystal. **Applied Physics Letters**, v. 69, p. 1358-1360, 1996.
- 96 TAKAHASHI, M.; SHOJIYA, M.; KANNO, R.; KAWAMOTO, Y.; KADONO, K.; OHTSUKI, T.; PEYGHAMBARIAN, N. Nonradiative decay processes and mechanisms of frequency upconversion of Er^{3+} in ZrF_4 - BaF_2 - LaF_3 glass. **Journal of Applied Physics**, v. 81, p. 2940-2945, 1997.
- 97 OLIVEIRA, A.S.; ARAUJO, M.T.; GOUVEIA-NETO, A.S.; SOMBRA, A.S.B.; MEDEIROS-NETO, J.A.; ARANHA, N. Upconversion fluorescence spectroscopy of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ doped heavy metal Bi_2O_3 - Na_2O - Nb_2O_5 - GeO_2 glass. **Journal of Applied Physics**, v. 83, p. 604-606, 1998.
- 98 TAKAHASHI, M.; IZUKI, M.; KANNO, R.; KAWAMOTO, Y. Up-conversion characteristics of Er^{3+} in transparent oxyfluoride glass-ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 83, p. 3920-3922, 1998.
- 99 TSUDA, M.; SOGA, K.; INOUE, H.; INOUE, S.; MAKISHIMA, A. Upconversion mechanism in Er^{3+} doped fluorozirconate glasses under 800 nm excitation. **Journal of Applied Physics**, v. 85, p. 29-37, 1999.
- 100 SOUSA, D.F.; ZONETTI, L.F.C.; BELL, M.J.V.; LEBULLENGER, R.; HERNANDES, A.C.; NUNES, L.A.O. $\text{Er}^{3+}:\text{Y}^{3+}$ codoped lead fluorindogallate glasses for mid infrared and upconversion applications. **Journal of Applied Physics**, v. 85, p. 2502-2507, 1999.
- 101 SANTOS, P.V.; GOUVEIA, E.A.; ARAUJO, M.T.; GOUVEIA-NETO, A.S.; SOMBRA, A.S.B.; MEDEIROS NETO, J.A. Thermally induced threefold upconversion emission enhancement in nonresonant excited $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped chalcogenide glass. **Applied Physics Letters**, v. 74, p. 3607-3609, 1999.

- 102 JIANG, X.; LOUSTEAU, W.J.; JHA, A. The Structural, thermal, and optical analyses of multicomponent germanium oxide glasses for engineering mid-infrared fiber chemical sensing. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, p. 3259–3266, 2010.
- 103 MIYAJI, F.; SAKKA, S. Structure of $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 134, p. 77-85, 1991.
- 104 MAN, S.Q.; PUN, E.Y.B.; CHUNG, P.S. Praseodymium-doped alkali bismuth gallate glasses. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 17, p. 23-27, 2000.
- 105 STROHHÖFER C.; POLMAN, A. Absorption and emission spectroscopy in $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ doped aluminum oxide waveguides. **Optical Materials**, v. 21, p. 705-712, 2003.
- 106 ELAHI, M.; SOURI, D. Study of Optical Absorption and Optical Band Gap Determination of Thin Amorphous $\text{TeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$ Blow Films. **Indian Journal of Pure & Applied Physics**, v.44, p. 468-472, 2006.
- 107 WEI, N.; LU, T.; LI, F.; ZHANG W.; MA, B.; LU, Z.; QI, J. Transparent $\text{Ce:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ceramic phosphors for white light-emitting diodes. **Applied Physics Letters**, v. 101, p. 061902-1-4, 2012.
- 108 HIRAO, K.; MITSUYO, T.; SI, J.; QIU, J. Active Glass for Photonic Devices: Photoinduced Structures and Their Application. **Springer series in Photonics**, v. 7, p. 90-91, 2001.
- 109 MONTESSO, M.; MANZANI, D.; DONOSO, J.P.; MAGON, C.J.; NALIN, M. Synthesis and structural characterization of a new $\text{SbPO}_4\text{-GeO}_2$ glass system. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 500, p. 133-140, 2018.
- 110 SAINÉ, M.C.; HUSSON, E.; BRUSSET, H. Etude vibrationnelle d'aluminates et de gallates de terres rares-III. Aluminates et gallates de structure grenat. **Spectrochimica Acta**, v. 38A, p. 25-29, 1982.
- 111 YOSHIMOTO.; MASUNO A.; UEDA, M.; INOUE H.; YAMAMOTO, H.; KAWASHIMA, T. Low phonon energies and wideband optical windows of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ glasses prepared using an aerodynamic levitation technique. **Scientific Reports**, v. 7, p. 45600-1-9, 2017.
- 112 SAWADA, K.; NAKAMURA, T.; ADACHI, S. Europium gallium garnet ($\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$) and Eu_3GaO_6 : Synthesis and material properties. **Journal of Applied Physics**, v. 120, p. 143102-1-8, 2016.
- 113 VENKATRAMU, V.; GIAROLA, M.; MARIOTTO, G.; ENZO, S.; POLIZZI, S.; JAYASANKAR, C.K.; PICCINELLI, F.; BETTINELLI, M.; SPEGHINI, A. Nanocrystalline lanthanide-doped $\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ garnets: interesting materials for light-emitting devices. **Nanotechnology**, v. 21, p. 175703-1-12, 2010.

- 114 WEI, N.; LU, T.; LI, F.; ZHANG, W.; MA, B.; LU, Z.; QI, J. Transparent $\text{Ce:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ceramic phosphors for white light-emitting diodes. **Applied Physics Letters**, v. 101, p. 061902-1-4, 2012.
- 115 HIRAO, K.; MITSUYO, T.; SI, J.; QIU, J. Active Glass for Photonic Devices: Photoinduced Structures and Their Application. **Springer series in Photonics**, v. 7, p. 90-91, 2001.
- 116 REYHER, H.-J.; FAUST, B.; SUGG, B.; RUPP, R.; ACKERMANN, L. Optically detected magnetic resonance via the magnetic circular dichroism of absorption of cerium impurities in bulk paramagnetic terbium gallium garnet. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 9, p. 9065-9082, 1997.
- 117 VENKATRAMU, V.; LEÓN-LUIS, S.F.; RODRÍGUEZ-MENDOZA, U.R.; MONTESEURO, V.; MANJÓN, F.J.; LOZANO-GORRÍN, A.D.; VALIENTE, R.; NAVARRO-URRÍOS, D.; JAYASANKAR, C.K.; MUÑOZ, A.; LAVÍN, V. Synthesis, structure and luminescence of Er^{3+} doped $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ nano-garnets. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p. 13788-13799, 2012.
- 118 PADDISON, J.A.M.; JACOBSEN, H.; PETRENKO, O.A.; FERNÁNDEZ-DÍAS, M.T.; DEEN, P.P.; GOODWIN, A.L. Hidden order in spin-liquid $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$. **Science**, v. 358, p. 179-181, 2015.
- 119 KRSMANOVIC, R.; MOROZOV, V.A.; LEBEDEV, O.I.; POLIZZI, S.; SPEGHINI, A.; BETTINELLI, M.; VAN TENDELOO, G. Structural and luminescence investigation on gadolinium gallium garnet nanocrystalline powders prepared by solution combustion synthesis. **Nanotechnology**, v. 18, p. 325604-1-9, 2007.
- 120 ZORENKO, Y.; GORBENKO, V.; VOZNYAK, T.; SAYCHYN, V.; NIZHANKOVSKIY, S.; DAN'KO, A.; PUZIKOV, V.; LAGUTA, V.; MARES, J.A.; NIKL, M.; NEJEZHJEB, K.; BATENTSCHUK, M.; WINNACKER, A. Luminescent and scintillation properties of $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Sc}$ single crystal and single crystalline films. **Optical Materials**, v. 34, p. 2080-2085, 2012.
- 121 KIR'VANOV, A.V.; ABOITES, V.; BELOVOLOV, A.M.; TIMOSHECHKIN, M.I.; BELOVOLOV, M.I.; DAMZEN, M.J.; MINASSIAN, A. Powerful visible (530–770 nm) luminescence in Yb, Ho: GGG with IR diode pumping. **Optics Express**, v. 10, p. 832-839, 2002.
- 122 STEWEN, C.; LARIONOV, M.; GIESEN, A.; CONTAG, K. Yb:YAG thin disk laser with 1 kW output power. **Advances Solid State Lasers**, v. 34, p. 35-41, 2000.
- 123 HONEA, E.C.; BEACH, R.J.; MITCHELL, S.C.; SKIDMORE, J.A.; EMANUEL, M.A.; SUTTON, S.B.; PAYNE, S.A. High-Power dual-rod Yb:YAG laser. **Optics Letters**, v. 2, p. 805-807, 2000.
- 124 ZHANG, Q.Y.; LI, T.; SHI, D.M.; YANG, G.F.; YANG, Z.M.; JIANG, Z.H., Effects of PbF_2 doping on structure and spectroscopic properties of $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--Bi}_2\text{O}_3\text{--PbO}$ glasses doped with rare earths. **Journal of Applied Physics**, v. 99, p. 033510-033514, 2006.

- 125 YANG, G.; LI, T. Broadband 1.53 μm emission in Er^{3+} -doped Ga-Bi-Pb-Ge heavy metal oxide glasses. **Journal of Rare Earths**, v. 26, p. 924-927, 2008.
- 126 MANZANI, D.; PETRUCI, J.F.S.; NIGOGHOSSIAN, K.; CARDOSO, A.A.; RIBEIRO, S.J.R., A portable luminescent thermometer based on green up-conversion emission of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped tellurite glass, **Scientific Reports**, v 7, Article number: 41596, 2017.
- 127 MANZANI, D.; MONTESSO, M.; MATHIAS, C.F.; KRISHANAIAH, K. V.; RIBEIRO, S.J.L.; NALIN, M. Visible up-conversion and near-infrared luminescence of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped $\text{SbPO}_4\text{-GeO}_2$ glasses. **Optical Materials**, v. 57, p.71-78, 2016.
- 128 FUKUMI, K.; KOKUBO, T.; KAMIYA, K.; SAKKA, S. Structures of Alkali Niobium Gallate Glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 84, p. 100-104, 1986.
- 129 MCKEOWN, D.M.; MERZBACHER, C.I. Raman spectroscopic studies of $\text{BaO-Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 183, p. 61-72, 1995.
130. SUBHADRA, M.; KISTAIAH, P. Infrared and Raman spectroscopic studies of alkali bismuth borate glasses: Evidence of mixed alkali effect. **Vibrational Spectroscopy**, v. 62, p. 23-27, 2012.
- 131 BRITES, C.D.S.; LIMA, P.P.; SILVA, N.J.O.; MILLÁN, A.; AMARAL, V.S.; PALACIO, F.; CARLOS, L.D. Thermometry at the nanoscale. **Nanoscale**, v. 4, p. 4799-4829, 2012.
- 132 NALIN, M.; RIBEIRO, S.J.L.; MANZANI, D.; GONÇALVES, R.R.; POIRIER, G.; CASSANJES, F.C.; MATOS, C.J.S.; MENDONÇA, C.R.; BONI, L.; MISOGUTI, L.; MALTA, O.; LEDEMI, Y.; MESSADDEQ, S.; MESSADDEQ, Y. Materiais Vítreos e Luz: Parte 2. **Quim. Nova**, v. 39, p. 340-351, 2016.
- 133 LEDEMI Y.; MANZANI, D.; RIBEIRO, S.J.L.; MESSADDEQ, Y. Multicolor up conversion emission and color tunability in $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ triply doped heavy metal oxide glasses. **Optical Materials**, v. 33, p. 1916-1920, 2011.
- 134 NYK, M.; KUMAR, R.; OHULCHANSKY, T.Y.; BERGEY, E.J.; PRASAD, P.N. High contrast in vitro and in vivo photoluminescence bioimaging using near infrared to near infrared up-conversion in Tm^{3+} and Yb^{3+} doped fluoride nanophosphors. **Nano Letters**, v. 8, p. 3834-3838, 2012.
- 135 MÉNDEZ-RAMOS, J.; RODRIGUEZ, V.D.; TIKHOMIROV, V.K.; DEL-CASTILLO, J.; YANES, A.C. $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$ co-doped nano-glass-ceramics tuneable up-conversion phosphor. **European Physical Journal Applied Physics**, v. 43, p. 149 -153, 2008.
- 136 WANG, H.; HONG, X.; HAN, R.; SHI, J.; LIU, Z.; LIU, S.; WANG, Y.; GAN, Y. Triple-doped $\text{KMnF}_3\text{:Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ nanocubes: four-color upconversion emissions with strong red and near-infrared bands. **Scientific Reports**, v. 5, p. 17088-1-6, 2015.

137 MATEOS, X.; SOLÉ, R.; GAVALDÁ, Jna.; AGUILÓ, M.; DÍAZ, F.; MASSONS, J.
Ultraviolet and visible emissions of Er^{3+} in $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ single crystals co-doped with Yb^{3+} ions.
Journal of Luminescence, v. 115, p. 131-137, 2005