## 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
	<ol> <li>Vidros oticos. 2. Fotônica. 3. Terras raras.</li> <li>Fotoluminescencia. 5. Metais pesados. I. Título.</li> </ol>

Bibliotecária Responsável: Valéria Aparecida Moreira Novelli - CRB/8 4634



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Araraguara



#### **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

Mitral

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

Prof. Dr. LUIS FERNANDO DE ÁVILA Lin Farmancho de Anla 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

Instituto de Química - Câmpus de Araraquara -Rua Prof. Francisco Degni, 55, 14800060, Araraquara - São Paulo http://www.iq.unesp.br/#!/pos-graduacao/quimica-2/CNPJ: 48.031.918/0027-63.

### 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 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SbPO<sub>4</sub>-WO<sub>3</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> thin films prepared by dip coating from aqueous coloidal 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 Vítreos" 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 Vítreos" 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  $2018 - 8^{\text{th}}$  International Conference in Optical, Optoeletronic and Photonic Materials and Aplications , 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. Pezarolli, Maria A. Zaghete, 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, Maíra 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<sup>4+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Sb<sup>3+</sup> e Sn<sup>2+</sup> 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 ~ 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 (~ 7µm).

As sínteses foram feitas combinando diferentes óxidos e fluoretos, tais como, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GeO<sub>2</sub>, PbO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LaF<sub>3</sub> 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 40PbO-20GeO<sub>2</sub>-25Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-15Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (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  $TR_3Ga_5O_{12}$  (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 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 (~ 7  $\mu$ m).

The syntheses were made by combining different oxides and fluorides, such as, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GeO<sub>2</sub>, PbO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LaF<sub>3</sub> 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 40PbO-20GeO<sub>2</sub>-25Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-15Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (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 RE<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (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
<b>Figura 4 -</b> Esquema de absorção para os estados excitados nos níveis de energia do Tb <sup>3+</sup>	
mostrados pelas setas	22
Figura 5 - a) Diagrama V x T; b) Dependência da Tg com a velocidade de resfriamento	
( $\beta$ ), 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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e GeO <sub>2</sub>	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 - Difratograma 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 - Difratograma de Raios X para a amostra PGGL 4	64
Figura 26 - Espectro Raman para a amostra vítrea de PbO-GeO <sub>2</sub> -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -LaF <sub>3</sub> (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 - Difratograma 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 $\mu$ m.s <sup>-1</sup>	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 µm.s <sup>-1</sup>	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 <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup> e Tm <sup>3+</sup>	95
Figura 59 - Espectro de conversão ascendente de energia (up-conversion) do sistema	
dopado com Er <sup>3+</sup> /Tm <sup>3+</sup> sob excitação com laser a 980 nm (em duas diferentes potências).	
O gráfico inserido mostra a baixa intensidade de up-conversion do Tm <sup>3+</sup> 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 <sup>3+</sup> 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 uncololored	102
Figura 66 - Difratograma de Raios X do Yb <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> O <sub>12</sub> 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	
Gausiana 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 <sup>3+</sup> e Tm <sup>3+</sup>	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	Vidros Foto-termo-refrativos - PTRs	29
2.2.2	Cinética de mudança do índice de refração nos PTRs	31
2.2.3	Mecanismo de mudança do índice de refração nos vidros PTRs com a exposição	
homog	rênea	33
2.2.4	Vitro-cerâmicas	37
3	Objetivos	39
4	Materiais e Métodos	40
4.1	Procedimento Experimental	40
4.2	Técnicas Experimentais	43
4.2.1	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	43
4.2.2	Espectroscopias	45
4.2.2.1	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	46
4.2.2.2	Espectroscopia de Espalhamento RAMAN	47
<u>4.2.2.3</u>	Espectroscopia na região do UV- VISÍVEL	49
4.2.2.4	Espectroscopia M-LINES	50
4.2.3	Difração de Raios X	51
4.2.4	Microscopia Óptica	53
4.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	53
4.2.6	Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)	54
4.2.7	Técnicas de Gravação Holográfica	55
<u>4.2.7.1</u>	Máscara de Fase	55
4.2.7.2	2 Espelho de Lloyd	57

4.2.7.3 Laser de Femtosegundo		57
4.2.8.	Luminescência de Íons Terras Raras	59
5.	Resultados e Discussões	62
5.1 -	Sistema vítreo de composição PbO-GeO2-Ga2O3-LaF3, (PGGL)	62
5.2 -	Sistema vítreo de composição PbO-GeO2-Bi2O3-LaF3 (PGBL)	68
5.3.	Sistema vítreo de composição PbO-GeO2-Bi2O3-Ga2O3 (PGBG)	72
5.3.1	Estudo da variação do tempo de fusão dos precursores da amostra vítrea (PGBG-	
La-Ag		76
5.3.2.	Fotossensibilização da amostra PGBG-La-Ag	77
5.3.3.	Exposição da amostra PGBG-La-Ag (PGBGLA) ao laser de femtosegundo	79
5.3.4.	Estudo da alteração na proporção dos precursores da matriz vítrea PGBGLA	82
5.3.5.	Substituição do LaF3 por NaF	84
5.3.6.	Exposição da amostra PGBGNA ao laser de femtosegundo	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".





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

<sup>\*</sup> 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.<sup>1</sup> 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 Foturam e o PEG3, citados anteriormente, não excede 10%.<sup>1</sup>

Glebov<sup>2,3</sup> foi o pioneiro no desenvolvimento de sistemas vítreos foto-termo-refrativos. Os sistemas desenvolvidos por Glebov são multicomponentes à base de Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-NaF-ZnO-KBr, utilizando Ce<sup>4+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Sb<sup>3+</sup> e Sn<sup>2+</sup> 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 (Tg). 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 vitrocerâmica exibe um baixo nível de dispersão da luz e, consequentemente, uma transparência suficientemente boa no visível. O número de centros de nucleação é controlado pela dosagem de UV<sup>2</sup>, enquanto os parâmetros de tratamento térmico (temperatura e tempo) estabelecem o tamanho dos nanocristais.<sup>4-6</sup>

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<sup>3+</sup> e Sn<sup>4+</sup> como dopantes.



Figura 2 - Formação de cristais de NaF no processo descrito por Glebov.
Fonte: Adaptada de Glebov<sup>6</sup>

Estudo feito por Nikonorov<sup>5</sup> 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<sup>3+</sup> 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<sup>5+</sup> e/ou Sn<sup>4+</sup> que sob aquecimento transferem estes elétrons para os íons prata reduzindo-os. O posterior tratamento térmico a 400 °C promove a formação de partículas coloidais (processo de nucleação) as quais, ao serem tratadas acima de T<sub>g</sub> servem de centros de nucleação para a formação de uma camada de fluoreto de sódio em temperaturas acima de 500 °C.



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

#### Fonte: Adaptada de Nikonorov<sup>5</sup>

O avanço tecnológico na obtenção dos PTRs permitiu à preparação de sistemas holográficos (redes de Bragg) com eficiência de difração superior a 99% <sup>1,2</sup>. 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 <sup>7</sup> 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.<sup>7</sup>

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.

Kompan<sup>8</sup>, utilizou íons Tb<sup>3+</sup> no lugar do Ce<sup>3+</sup> 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<sup>3+</sup> mostrou sensibilidade à luz visível enquanto que o Ce<sup>3+</sup> 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<sup>3+</sup>.



Figura 4 - Esquema de absorção para os estados excitados nos níveis de energia do Tb<sup>3+</sup> mostrados pelas setas.

#### Fonte: Adaptado de Kompan<sup>10</sup>

O mecanismo de fotossensibilidade deste sistema é baseado na absorção do estado excitado (ESA) que promove a conversão ascendente de energia.<sup>9</sup> Sob excitação na região do ultravioleta, a absorção de um fóton resulta na excitação de elétrons do estado fundamental para o nível <sup>5</sup>D<sub>3</sub> superior do íon Tb<sup>3+</sup> (Figura 4) seguido por um relaxamento não-radiativo para o nível metaestável <sup>5</sup>D<sub>4</sub> 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 vítreo <sup>10</sup>. Portanto, o íon Tb<sup>3+</sup> é convertido em um íon Tb<sup>4+</sup>, liberando um elétron, que é finalmente capturado por um íon de prata Ag <sup>+</sup> promovendo modificações estruturais semelhantes à do vidro PTR convencional e que, eventualmente, pode resultar em mudança negativa no índice de refração das áreas expostas.<sup>11</sup> 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.

Chen<sup>12</sup>, 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 ° 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.<sup>13</sup>

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.<sup>3</sup>

As janelas de transparência dos sistemas PTRs conhecidos são limitadas ao início da região do infravermelho médio ( $2-3 \mu m$ ). 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 <sup>14</sup>

#### 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 SciGlass<sup>15</sup>, 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 fotocrômicas, janelas inteligentes, células fotovoltaicas, laser de estado sólido, além da transmissão e armazenamento de dados e outros. <sup>16-18</sup>

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

Segundo Varshneya<sup>19</sup>, 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 Varshneya<sup>19</sup> 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 Tg com a velocidade de resfriamento ( $\beta$ ), sendo  $\beta_3 > \beta_2 > \beta_1$ . **Fonte:** Adaptado de Varshneya<sup>19</sup>

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 (Tg). 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-A Figura 5b) demonstra que a temperatura de transição vítrea é dependente da cerâmicas. velocidade de resfriamento (β). Quanto mais rápida for a velocidade de resfriamento, maior será o valor da Tg. Portanto, a formação de vidros é muito mais um fenômeno cinético que termodinâmico.19

Em artigo recentemente publicado, o Prof. Zanotto <sup>20</sup> 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 exibe 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.<sup>21</sup>

#### 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. <sup>22</sup> 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 Stookey<sup>22</sup>

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.<sup>23</sup>

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 Stookey <sup>21</sup>, embora duas patentes tenham sido depositadas, simultaneamente neste ano, sendo uma de S. D. Stookey e a outra de William Houston Armistead <sup>24</sup>, ambos pesquisadores da empresa Corning Glass Works sobre o tema "*photosensitive glass*". <sup>21,24</sup>Esse primeiro vidro fotossensível foi descrito como sendo um vidro silicato contendo pequena quantidade (0,01-0,03% em mol) de íons Au<sup>3+</sup> utilizado como sensibilizador e íons Sn<sup>2+</sup>, Sb<sup>3+</sup> ou Ce<sup>3+</sup> 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.<sup>24</sup>

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-cerâmica<sup>25</sup>.

#### 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 fluorosilicato multicomponentes dopados com 100–1000 ppm de íons Ce, Ag, Sb e Sn.<sup>22</sup>

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 sobrepartículas metálicas de Ag .<sup>26</sup> 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.<sup>27</sup>

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.<sup>28</sup>

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 moderada<sup>29</sup> e, em seguida, a produção da primeira grade de difração de Bragg no volume do monolito com alta eficiência.<sup>30-32</sup> 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  $1-2\times10^{-4}$  cm<sup>-1</sup>, espalhamento até  $5\times10^{-3}$  cm<sup>-1</sup> e abertura até 50×50 mm<sup>2</sup>, o que contribuiu com um aumento drástico no desempenho de sistemas laser.<sup>33</sup> O nível tecnológico atual na produção de PTRs permite a obtenção de materiais com absorção na região do infravermelho próximo de  $5 \times 10^{-5}$  cm<sup>-1</sup>, flutuações do índice de refração de apenas  $10^{-5}$  e aberturas até  $100 \times 100$  mm<sup>2</sup>.

Pelo menos três empresas norte-americanas estão vendendo tais produtos: OptiGrate<sup>34</sup>, Ondax <sup>35</sup> e PD-LD <sup>36</sup>. Estes sistemas PTRs permitem, principalmente, a produção de quatro tipos de elementos ópticos: redes de transmissão de Bragg<sup>37,38</sup>, redes de reflexão de Bragg<sup>39,40</sup>, grades de Bragg com tamanhos controlados<sup>41,42</sup> e fibras fotossensíveis feitas de vidro PTR.<sup>43</sup>

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.<sup>44-47</sup>

Elemento	% massa	% mol
$SiO_2$	68,5	71,127
$Al_2O_3$	4,8	2,924
Na <sub>2</sub> O	12,9	1,987
ZnO	6,6	5,100
NaF	4,3	6,362
KBr	2,8	1,457
Ag <sub>2</sub> O	0,02	0,006
$CeO_2$	0,02	0,007
$Sb_2O_3$	0,1	0,021
$SnO_2$	0,02	0,008

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

 Tabela 1 - Composição de um sistema vítreo PTR padrão.

Fonte: Lumeau at 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.<sup>44</sup> A prata é um elemento que atua como agente de nucleação<sup>45</sup>, 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 fusão<sup>46</sup> e também, em combinação com o estanho mantém uma relação redox entre as espécies iônicas polivalentes.<sup>47</sup> Basicamente, o vidro deve conter uma fração considerável de íons Ce<sup>3+</sup> e Ag<sup>+</sup>, 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.<sup>48,49</sup>, 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<sup>-2</sup>), 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.<sup>50</sup>

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

onde  $\varepsilon$  (*t*, *T*) é um parâmetro termodinâmico que precisa ser determinado para cada temperatura de tratamento térmico e duração, E<sub>0</sub> é uma energia de referência definida para 0.9 J cm<sup>-2</sup> e  $\Delta n$  (*E*0, *t*, *T*) é outro parâmetro que pode ser previsto usando a teoria JMAK.<sup>51-54</sup>

$$\Delta n(E_0, t, T) = \Delta n_{max}(E_0, T)(1 - \exp(-K(T)t^x))$$
(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 ± 0,2). O coeficiente n descreve o mecanismo de cristalização. Quando é igual a aproximadamente 1,5, pode ser associado,<sup>52-54</sup> 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.<sup>55,56</sup> 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 Stookey<sup>57</sup>

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.<sup>58</sup> 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.<sup>59</sup> 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.<sup>60,61</sup> 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 ( $\Delta n$ ), mostrado na Equação 3.

$$\Delta n = n^{UV - exp} - n^{n\tilde{a}o \ exp.}$$

33

(3)

Foi observado<sup>31,62</sup> 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.<sup>59</sup> avaliaram todas as possíveis fontes de alterações do índice de refração e propuseram a Equação 4 que explica essas contribuições.

$$\Delta n^{exp.} = [\Delta n^{crist.} V^{NaF} + \Delta n^{v(treo} V^{G1}] + [\Delta n^{V,G1} V^{G1} + \Delta n^{V,G2} V^{G2}] + [\Delta n^{stress1} V^{NaF} + \Delta n^{stress2} V^{G1} + \Delta n^{stress3} V^{G2}]$$
(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:

$$\Delta n^{n\tilde{a}o\; exp.} = \Delta n^V. V^{n\tilde{a}o\; exp.} \tag{5}$$

Cada contribuição nas equações (4) e (5) é um produto (ou integração) entre a mudança no índice de refração ( $\Delta n^i$ ) devido a cada efeito e a fração volumétrica ( $V^i$ ) da região contribuindo para esse efeito particular.  $V^{\text{NaF}}$  é a fração volumétrica de cristais, que é assume valores entre 0,1 e 3%;  $V^{\text{G1}}$  é a fração volumétrica do vidro que teve as concentrações dos íons sódio e flúor diminuída e  $V^{\text{G2}}$  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<sup>+</sup> e F<sup>-</sup> 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<sup>+</sup> e F<sup>-</sup> no volume da matriz vítrea. Os termos dentro do segundo colchete,  $\Delta n^{V,G1}$  e  $\Delta n^{V,G2}$ , referem-se a mudanças de índice provocadas devido à mudança no volume específico local pela modificação na quantidade dos íons Na<sup>+</sup> e F<sup>-</sup> 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 Tg 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 1,0.10<sup>-7</sup> enquanto que o coeficiente dos cristais cúbicos de NaF é 3,6.10<sup>-7</sup>. 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 ( $\Delta n^{\text{stress1}}$ ).<sup>63</sup> 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 ( $\Delta n^{\text{stress}3}$ ).<sup>63</sup> 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.<sup>64</sup> 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<sup>60,65</sup> 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 índice<sup>59</sup>. Além disso, contrariamente ao que foi apresentado na referência 60,  $\Delta n^{V, \text{ Gl}}$
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<sup>+</sup> e F<sup>-</sup> 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 densidade<sup>59</sup>. A Figura 9 fornece uma ilustração do que ocorre no vidro durante o resfriamento<sup>59</sup>. Entre a temperatura de tratamento (460 °C) e a Tg 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.<sup>59</sup>

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 Tg tanto a região sem variação na composição quanto a região com diminuição de íons seguem caminhos semelhantes por causa do baixo efeito do F<sup>-</sup> nas propriedades físicas. Isso explica por que a mudança do índice de refração é constante abaixo de Tg. 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.<sup>25</sup>

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.<sup>23</sup>

Segundo McMillan<sup>25</sup> 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: <sup>66</sup>

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 Tg e a temperatura de cristalização e variando-se o tempo.

iii) Tratamento térmico sem patamar feito com taxa de aquecimento baixa  $\cong$  1 °C.min<sup>-1</sup> 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.

# 3. Objetivos

Obtenção e caracterização de matrizes vítreas formadas por compostos de metais pesados para obtenção de redes de difração transparentes na região do visível e do infravermelho médio.

Estudos das propriedades foto-termo-refrativas, estruturais, espectroscópicas e ópticas dos vidros.

Estudo de conversão ascendente de energia em matrizes vítreas dopadas com íons terras raras.

Estudo do controle de crescimento cristalino dentro de matrizes vítreas para a obtenção de monocristais luminescentes.

### 4. Materiais e Métodos

#### 4.1. Procedimento Experimental

Inicialmente, foi realizada a pesquisa bibliográfica e o levantamento das várias composições vítreas existentes na literatura. Com base nos resultados da pesquisa e no intuito de produzir uma matriz com boa transparência no visível e infravermelho médio, bem como, apresentar índice de refração maior que 2, foram escolhidas as substâncias utilizadas como formador, modificador e nucleante na matriz vítrea. Varshneya<sup>19</sup> mostra em seu livro que o Ge é um ótimo formador vítreo. Rabukhin<sup>67</sup> estudou sistemas vítreos ternários (Figura 10) contendo Pb, Ge e Bi o que nos interessou pelo elevado peso atômico destes elementos e que são interessantes para diminuir a energia de fônon do material e aumentar a transparência na região do IV e seu artigo serviu de referência para a escolha da proporção molar dos precursores para o desenvolvimento de uma matriz vítrea para iniciar a produção de um sistema PTR.



Figura 10 - Região de formação vítrea de sistemas ternários contendo PbO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e GeO<sub>2</sub> Fonte: Adaptada de Rabukhin<sup>67</sup>

O círculo azul observado na Figura 10 mostra as composições inicialmente testadas que possibilitaram a formação vítrea relacionando as concentrações molares dos precursores. As amostras foram preparadas pela técnica de fusão seguida de choque térmico (*melt-quenching*) seguindo o esquema representado na Figura 11. No intuito de produzir uma cristalização controlada

após irradiação com laser de comprimento de onda adequado, foram introduzidos outros elementos como La<sup>3+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, F<sup>-</sup> e Cl<sup>-</sup> para atuarem no processo de fotossensibilização e cristalização.



Figura 11 - Fluxograma ilustrativo da preparação de vidros usando a metodologia de choque térmico. Fonte: Elaborado pelo autor, 2019

Os reagentes de partida relacionados na Tabela 2 foram pesados, triturados em almofariz de ágata, homogeneizados no equipamento *speed mixer* e colocados em cadinho antes de serem levados à fusão em forno convencional. A escolha do cadinho foi realizada em função dos compostos empregados, e neste caso foi usando o de platina-ródio. Os vidros foram mantidos na temperatura de fusão por 40 min para homogeneização do líquido e, posteriormente, foram vertidos em molde de latão pré-aquecidos à temperatura de 350 °C. Os vidros obtidos foram mantidos nesta temperatura por 3 h para eliminar as tensões internas decorrentes do choque térmico. Este procedimento visa melhorar a qualidade mecânica dos vidros. Após esse tempo, o forno foi desligado e a amostra resfriada até a temperatura ambiente. Estudos variando a temperatura de fusão e do molde foram realizados para melhorar a qualidade do material, assim como do tempo e da temperatura de recozimento.

Após a obtenção dos monolitos vítreos, as amostras foram polidas utilizando álcool etílico e lixas de carbeto de silício (SiC – Struers), com granulometria decrescente de 800 ( $20 - 24 \mu m$ ),

 $1200 (13 - 16 \mu m)$ , 2400 (7 – 10 μm) e 4000 (< 6 μm) e finalizadas com suspensões de alumina de 0,5 e 0,3 μm para melhorar sua qualidade óptica.

Composto	Pureza	Marca	
GeO <sub>2</sub>	99,999%	Alfa Aesar	
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	MetalEurop	
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,975%	Alfa Aesar	
PbO	99,0%	Fluka	
NaF	-	LabSynth	
AgCl	98,0%	Synth	
*LaF <sub>3</sub>	-	-	
$Er_2O_3$	-99,99	-	
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-99,99	-	
$Tm_2O_3$	-99,99	-	

\*Reagente sintetizado em laboratório.

Fonte: Elaborada pelo Autor, 2019.

As amostras obtidas foram caracterizadas por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis utilizando um equipamento Cary 5000 da Varian na região de 300 a 700 nm com resolução de 4 nm. Estes dados permitiram determinar a borda de absorção da amostra e com isto determinar o comprimento de onda para a futura exposição ao laser para fotossensibilização. A espectroscopia vibracional na região do IV, feita em um espectrômetro FT-IR Perkin Elmer Sprectrum 2000 na região de 1000 a 4000 cm<sup>-1</sup>, permite uma análise estrutural que é feita pela atribuição de bandas que são referentes à certas vibrações presentes na rede vítrea e também para determinar a energia de multifônons, que são as responsáveis pela limitação de transparência do vidro na região do infravermelho. A espectroscopia de espalhamento Raman foi realizada no espectrômetro Horiba J Yvon LAB Ram HR utilizando laser no comprimento de onda 632,81 nm, fenda de 100 mm, grade com 1800 linhas / mm e objetiva de 50x no intervalo de 100 a 1000 cm<sup>-1</sup>, que também ajuda na compreensão estrutural do material e a espectrosopia M-Lines utilizando o equipamento da Metricon modelo 2010/M Prism Coupler com laser 633 nm Melles Griot possibilita a determinação do índice de refração.

Para a caracterização das propriedades térmicas dos vidros foi realizada análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi feita no calorímetro NETZSCH 404F3 Pegasus variando de 400 a 1200 °C, sob atmosfera de N<sub>2</sub> numa vazão de 20 mL/min com uma taxa de aquecimento de 10 °C/mim em cadinho de platina e equipamento 2910 da TA Instrumentos

Tabela 2 - Reagentes utilizados na preparação dos monolitos vítreos.

variando de 200 a 600 °C, sob atmosfera de N2 nas mesmas condições descritas anteriormente utilizando cadinhos de alumínio. Estes dados permitem determinar a temperatura de transição vítrea do material, bem como sua estabilidade térmica frente à cristalização. A técnica de Difração de Raios X feita no difratômetro Rigaku X Ray Rint 2000 com potência de 40kV/70mA foi utilizada para confirmação da não cristalinidade do material vítreo. Para o estudo de cristalização após a obtenção das vitro-cerâmicas utilizou-se o difratômetro Bruker D8 Advance também com potência de 40kV/70mA. Imagens foram obtidas utilizando o Microscópio óptico Leica DM2500M e por microscopia eletrônica feita no FEG-MEV; JEOL modelo 7500F utilizando 10.0 kV e um ângulo de 30.0 ° com detector *Ultradry* foram usadas para analisar o efeito da exposição do vidro ao laser contínuo e de femtosegundo utilizados para a fotossensibilização e gravação da redes holográficas e estudos cristalinos. Os estudos de fotossensibilização foram feitos empregando laser contínuo utilizando o comprimento de onda de 458 nm com potência de 25 mW e laser Coherent de argônio utilizando 351 nm com potência de 10 mW, variando o tempo de exposição em setup estabilizado e laser de femtosegundo de Ti:Safira no comprimento de onda de 800 nm operando a 5 MHz com pulsos de 50 fs. A eficiência de gravação da rede foi testada utilizando laser de estado sólido utilizando comprimento de onda de 633 nm com 3,4 mW de potência variando o tempo de exposição e empregando tratamento térmico.

#### 4.2 Técnicas Experimentais

#### 4.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A técnica de análise térmica mais importante para a caracterização de vidros é a calorimetria exploratória diferencial - DSC (do inglês *Differencial Scanning Calorimetry*). Esta técnica se baseia no aquecimento simultâneo e programado de uma amostra em relação a uma referência, utilizando a mesma fonte de aquecimento e análise da interação do calor aplicado com a matéria, onde variações de entalpia ou de capacidade calorífica podem ser detectadas. Estas variações podem resultar de reações químicas, mudanças no estado de agregação do material ou mudanças no arranjo dos átomos no sistema. Estas variações podem ser acompanhadas de liberação ou absorção de energia na forma de calor.

Nos sistemas vítreos uma curva de DSC típica pode ser vista na Figura 12. A mudança na linha base observada, corresponde ao fenômeno de transição vítrea (Tg). Como a taxa de

aquecimento é contínua e controlada, um pico exotérmico aparece representando a temperatura de cristalização do vidro ( $T_c$ ), e na sequência é esperado um pico endotérmico, devido a fusão desta fase cristalina ( $T_f$ ). O ponto  $T_x$  representa a temperatura de início de cristalização e a diferença  $T_x$ - $T_g$  é conhecida como parâmetro simplificado de estabilidade do vidro frente a cristalização. Quanto maior esta diferença maior a estabilidade térmica do vidro, portanto, menor sua tendência a cristalizar<sup>68,69</sup>.



Figura 12 - Curva DSC típica para um material vítreo.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018

A velocidade de resfriamento imposta ao sistema vítreo influencia diretamente no valor da  $T_g$ , sendo assim, quanto mais alta a taxa de resfriamento, maior o valor de  $T_g$  obtido. A composição do sistema vítreo é outro fator que modifica o valor da  $T_g$  e a estabilidade do vidro. Muitos fenômenos estão associados a  $T_g$ , como a mudança drástica de viscosidade, que passa de aproximadamente  $10^1$  Poise, na temperatura de fusão, para, aproximadamente,  $10^{13}$  Poise no estado vítreo, como mostra esquematicamente a curva da Figura 13, para um vidro silicato<sup>70</sup>.



Figura13 - Curva ilustrativa da variação da viscosidade em função da temperatura evidenciando as regiões características de trabalho.

#### Fonte: Manzani<sup>70</sup>

Como o vidro é um líquido super-resfriado o vidro obtido apresenta muitas tensões que precisam ser relaxadas. Na produção dos vidros, o termo "recozimento" significa a eliminação das tensões estruturais internas causadas pelo choque térmico. Este procedimento é realizado em temperaturas próximas da Tg e influência diretamente nas propriedades mecânicas do vidro.

# 4.2.2 Espectroscopias

As interações da radiação eletromagnética com a matéria podem ser estudadas pela espectroscopia, pois dependendo da energia da radiação utilizada podem ocorrer transições eletrônicas, vibracionais e rotacionais. Transições eletrônicas que ocorrem com incidência de radiação na região do ultravioleta possibilitam calcular a energia da banda proibida (ou *bandgap*), já as vibrações que ocorrem no infravermelho, permitem a obtenção da absorção multifonôns do sistema vítreo. Com base nestes dados é possível determinar a chamada janela de transparência do material e estabelecer assim a região de aplicação do sistema vítreo. A Figura 14 mostra as janelas de transparência para alguns sistemas vítreos e suas aplicações.



**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

Fonte: Nalin at al.<sup>23</sup>

### 4.2.2.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

A incidência de radiação eletromagnética na região do infravermelho gera vibrações moleculares quando esta radiação interage com a matéria. Esta interação promove a formação das bandas de absorção referentes a transições de níveis vibracionais. A posição de cada banda está relacionada a um tipo de ligação específica, sendo possível compreender a estrutura interna do material. Através destas medidas pode-se estimar a transparência que o sistema vítreo apresentará na região do infravermelho.

A frequência de vibração na região do infravermelho (limite de transparência nesta região) pode ser calculada pela expressão:

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_f}{\mu}} \tag{6}$$

onde v é a frequência vibracional,  $k_f$  é a constante elástica e  $\mu$  é a massa reduzida que pode ser calculada por

$$\mu = \frac{m_c \cdot m_o}{m_c + m_o} \tag{7}$$

sendo  $m_c$  a massa do cátion e  $m_o$  a massa do oxigênio. Observa-se nesta relação que quanto maior for a massa do cátion maior será a transparência na região do infravermelho pois menor será a frequência de vibração multifônons. Como a maioria dos vidros óxidos é multicomponente, podese considerar que o óxido de menor massa limitará a transparência nesta região.<sup>23</sup>

### 4.2.2.2 Espectroscopia de Espalhamento Raman

Esta técnica se baseia na detecção e análise da luz espalhada quando se incide um feixe de luz monocromática de frequência v sobre uma amostra cujas características moleculares se deseja determinar. Grande parte da radiação espalhada apresenta a mesma frequência da radiação incidente (espalhamento Rayleigh) e não carrega nenhuma informação sobre a composição do material espalhado. Já a fração menor da radiação espalhada que apresenta uma frequência diferente da frequência incidente, resultado da interação da luz com a matéria, é a que proporciona informação sobre a estrutura do sistema (espalhamento Stokes ou anti-Stokes). A Figura 15 ilustra estes tipos de espalhamento.



Figura 15 - Níveis de energia envolvidos no fenômeno de espalhamento Raman.Fonte: Adaptado de Manzani<sup>70</sup>

Numa primeira situação, se o resultado da interação fóton-molécula é um fóton espalhado com a mesma frequência do fóton incidente, é dito que ocorreu um choque elástico, pois nesta situação nem o fóton e nem a molécula sofrem variações em seu estado energético. A molécula volta ao mesmo nível de energia que tinha antes da incidência e o fóton dispersado tem a mesma frequência  $v_0$  que a radiação incidente, este fenômeno caracteriza a dispersão chamada Rayleigh. Numa segunda situação, se o resultado da interação fóton-molécula for um fóton dispersado em uma frequência diferente da radiação incidente, o choque é considerado inelástico (existe transferência de energia entre o fóton e a molécula) e neste caso pode ocorrer dois fenômenos:

i) O fóton dispersado apresenta uma frequência menor do que a radiação incidente. Neste caso ocorre uma transferência de energia do fóton para molécula que, depois de excitada a um estado de energia não permitido, volta a um estado permitido de maior energia; o fóton é dispersado com frequência ( $v - \omega$ ) e se produz a dispersão Raman Stokes, onde  $\omega$  é a frequência dos movimentos rotacionais e vibracionais dos átomos na molécula.

ii) O fóton dispersado tem uma frequência maior do que a radiação incidente. Neste outro caso, ocorre uma transferência de energia da molécula para o fóton; isto significa que a molécula, inicialmente não se encontrava em seu estado vibracional fundamental e sim em um estado de maior energia e só depois da incidência do fóton passa a este estado; o fóton é dispersado com frequência ( $v + \omega$ ) e se produz a dispersão Raman anti-Stokes. Cada material tenderá a um conjunto de valores  $\omega$  característicos de sua estrutura poliatômica e da natureza das ligações químicas presentes.<sup>70,71</sup>

Assim, o espectro Raman recolhe estes fenômenos representando a intensidade óptica dispersada em função do número de onda normalizado  $\nu$ . O número de onda normalizado tem magnitude proporcional a frequência e inversamente proporcional ao comprimento de onda, expressa em cm<sup>-1</sup> por:

$$v = \frac{v}{c} = \frac{1}{\lambda} \tag{8}$$

Como 99% das moléculas se encontram em seus estados vibracionais de menor energia, segundo a lei de distribuição de energia de Maxwell-Boltzman, a probabilidade de ocorrer transferências de energia que geram espalhamentos Raman Stokes é muito maior do que a de espalhamento anti-Stokes. Isto é evidente na intensidade do espalhamento Raman Stokes, que é 100 vezes maior do que o espalhamento anti-Stokes.<sup>70</sup>

As vantagens da espectroscopia Raman em relação as medidas na região do infravermelho para a análise de materiais amorfos são:

I) bandas geralmente mais definidas e menos numerosas;

- II) espectros mais simples que dependem fortemente da composição;
- III) espectros pouco sensíveis às contaminações de superfície e à presença de água;
- IV) medidas realizadas em amostras maciças: medida do volume;
- V) medidas em altas temperaturas mais acessíveis.

A caracterização dos dados Raman se dá pela comparação da presença de bandas relativas a vibrações de formadores vítreos interagindo com os átomos vizinhos resultando em novas ligações. Assim é possível identificar por comparação, bandas já conhecidas na literatura, com o tipo de estrutura que está presente no material e predizer se ocorre um aumento ou diminuição da conectividade da rede vítrea com a variação da composição.

Em certos casos, dependendo da natureza química do material analisado, juntamente ao efeito Raman é produzido um efeito de fluorescência, que envolve absorção de luz, e pode mascarar algumas bandas Raman. Este fenômeno foi observado nesta tese e será discutido posteriormente.

### 4.2.2.3 Espectroscopia na região do UV- Visível

A borda de absorção observada nesta região está relacionada a quantidade de subníveis eletrônicos possíveis de existirem entre a banda de valência e a banda de condução. Sendo assim, pode-se correlacionar a absorção nesta região de acordo com o tipo de ligação presente no material estudado. A lei de Beer- Lambert, presente na equação 9, fornece a relação entre a intensidade da radiação que incide na amostra ( $I_0$ ), e a intensidade da luz transmitida após a interação com a amostra (I).

$$\log \frac{l}{l_0} = A = \varepsilon. c. l \tag{9}$$

onde A = absorbância;  $\varepsilon$  = absortividade molecular ou coeficiente de extinção; c = concentração e l = espessura da amostra.

No estudo de sistemas vítreos esta espectroscopia UV-Vis juntamente com a obtida na região do infravermelho são utilizadas para determinação da janela de transparência do material, pois a mesma é limitada pelos valores de absorbância destas regiões. Assim sendo, a janela de transparência dos materiais é delimitada na região do UV pelo bandgap (referente a absorções da radiação incidente por transições eletrônicas entre a banda de valência para a banda de condução) e na região do IV pela absorção de multifônons (relacionada a vibrações das ligações químicas e seus harmônicos). Estas absorções estão diretamente relacionadas à composição do material e são intrínsecas ao mesmo.

#### 4.2.2.4 Espectroscopia M-Lines

As medidas de índice de refração das amostras, foram feitas utilizando a técnica de espectroscopia M-Lines. Esta técnica tem como base o acoplamento da luz de um determinado comprimento de onda (modo transversal elétrico), no monolito vítreo, a partir de um prisma com índice de refração conhecido. Para facilitar a medida as amostras precisam estar polidas e com as faces planas e paralelas para facilitar o acoplamento com o prisma. A luz proveniente do laser incide sobre a amostra e quando acopla na amostra num certo ângulo ( $\theta$ ) permite a passagem do feixe de comprimento de onda conhecido através do prisma ocorrendo uma reflexão interna total. A partir deste ângulo onde ocorre reflexão total do feixe pode ser determinado o índice de refração do material.

O equipamento utilizado dispõe de três comprimentos de ondas diferentes, em 532, 632,8 e 1552 nm, e o erro do instrumento e de  $\pm$  0,001. A Figura 16 ilustra um esquema representativo da técnica.



Figura 16 - Esquema representativo da técnica M-Lines.

Fonte: Adaptado de Aubret<sup>72</sup>

### 4.2.3 Difração de Raios X

Em 1913, a partir de estudos de exposição de materiais a feixes de raios X elaborados por Sir William H. Bragg e seu filho houve a constatação que materiais cristalinos se comportavam como uma rede de difração e propôs-se então uma relação entre o ângulo de difração ( $\theta$ ) com o comprimento de onda ( $\lambda$ ) e as distâncias interplanares (d) através de uma equação que passou a ser conhecida como Lei de Bragg<sup>73</sup>

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \tag{10}$$

onde n é um número inteiro.

Em um ângulo específico ( $\theta$ ) de incidência do feixe de raios X um conjunto de planos cristalinos igualmente espaçados difrata o feixe e produz experimentalmente um pico quando a lei de Bragg é obedecida. A ilustração que representa a lei de Bragg pode ser vista na Figura 17 onde a diferença no trajeto da onda que passa pelo ponto 1 em relação a que passa pelo ponto 2 deve ser um valor inteiro de comprimento de onda.



Figura 17 - Representação da difração do feixe de Raios X quando a Lei de Bragg é obedecida.
Fonte: Adaptado de Tita<sup>74</sup>

Quando a interferência dos feixes que incidem no material ocorre de forma construtiva, um pico de difração é observado Figura 18 b).

A técnica de difração de raios X além de permitir verificar o caráter cristalino e ajudar na identificação de fases pode ser utilizada para caracterizar materiais não cristalinos como é o caso do vidro. Os sistemas vítreos apresentam uma desordem do arranjo atômico e isto promove ausência de picos discretos de difração no difratograma. O que se observa é o aparecimento de um alargamento, chamado de halo-difuso de difração, característico da desordem inerente ao material não cristalino. O aparecimento deste halo no difratograma Figura 18 a) revela que os materiais vítreos possuem uma certa organização somente a curto alcance.



Figura 18 - Difratograma de raios X de: a) material vítreo e b) estrutura cristalina. Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

# 4.2.4 Microscopia Óptica

O microscópio óptico é um dos instrumentos mais versáteis utilizado em laboratório em geral. A utilização do microscópio ótico não se restringe apenas a análise de superfícies, é também usado para observar modificações no volume de sistemas transparente e como o vidro e a vitrocerâmicas possibilitando dimensionar defeitos e estruturas cristalinas, presentes nestes materiais. O microscópio apresenta dois sistemas de lentes convergentes; a objetiva e a ocular. A objetiva é um conjunto de lentes que apresenta pequena distância focal e que fornece uma imagem real e aumentada do objeto observado. Através da ocular têm-se uma imagem virtual e aumentada da imagem real que se formou em pela objetiva. A potência do microscópio pode ser calculada pelo produto da ampliação linear da objetiva e da ocular. A distância mínima distinguível entre dois pontos é limitada pela difração da luz. Acoplando-se uma câmera digital no sistema óptico pode-se fazer imagens com alta resolução das amostras.

### 4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) diferente dos microscópios ópticos que utilizam um feixe de elétrons no lugar de fótons, o que amplia sua capacidade de ampliação e permite solucionar o problema de resolução relacionado com a fonte de luz branca. A Figura 19 representa esquemática e simplificadamente a diferença entre os microscópios.



Figura19 - Esquema comparativo entre um microscópio óptico e MEV

Fonte: Adaptado de Dedavid<sup>75</sup>

Os microscópios eletrônicos de varredura (MEVs) utilizam um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para examinar a superfície da amostra, ponto a ponto, com sucessivas linhas e transmitem o sinal de um detector a um monitor. Utilizando um sistema de bobinas de deflexão, pode-se guiar o feixe de elétrons de modo a varrer a região selecionada da amostra. O sinal de imagem é resultado da interação do feixe de elétrons incidente com a superfície da amostra e o detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação da imagem.

Em 1925, De Bloglie, demonstrou o dualismo onda-partícula o que permitiu a compreensão que o comprimento de onda de um elétron é função de sua energia. Sendo assim, utilizando uma voltagem suficientemente grande, por exemplo, 50 kV, podemos obter feixes de elétrons com comprimento de onda extremamente curto ( $\lambda$ =0,005Å) obtendo assim um alto poder de resolução quando comparado com uma fonte de iluminação convencional. Outra vantagem está relacionada às suas cargas, pois os elétrons podem ser focalizados por campos eletrostáticos ou eletromagnéticos e, então, são capazes de formar imagens. Estas características permitem aumentos de 300.000 vezes ou mais, para a maior parte de materiais sólidos, conservando a profundidade de campo e permitindo a observação de rugosidades superficiais, além de fornecer informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos presentes na amostra sólida. A vantagem desta microscopia frente à óptica é sua alta resolução que em equipamentos de pesquisa podem alcançar ordens de 1 nm. Outra característica importante do MEV é a tridimensionalidade da imagem, obtida pela grande profundidade de campo.<sup>74</sup>

### 4.2.6 Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)

O MEV possui um feixe de elétrons com energia suficiente para produzir raios X e arrancar elétrons de níveis mais internos dos átomos, ionizando-os e emitindo elétrons retro-espalhados responsáveis pela formação da imagem. A resolução espacial da análise depende da natureza do material e da energia do raio-X detectado. A Figura 20 representa um esquema simplificado do processo de excitação de elétrons para produção de raios-X. A análise dos picos obtidos no espectro permite determinar os elementos presentes na amostra. Dois tipos de detectores que captam raios-X característicos podem ser utilizados: por dispersão de energia (EDS) ou por dispersão em comprimento de onda (WDS). Será discutida neste estudo somente a espectroscopia por dispersão de energia (EDS), que foi utilizada nesta tese.



Figura 20 - Sinais emitidos pela amostra no volume de interação Fonte: Elaborado pelo autor, 2018

A técnica de EDS está baseada na relação E = hv que considera que a energia de um fóton (E) está relacionada com a frequência eletromagnética (v), e a constante de Planck (h). Ao incidir os raios X na amostra fótons atingem o detector que é capaz de determinar suas energias e permitem analisar os comprimentos de onda de modo simultâneo e rápido. É possível, portanto, traçar um histograma com a abscissa sendo a energia dos fótons (keV) e a ordenada o número de fótons recebidos (contagens).

Uma base de dados contendo as energias e a intensidade das raias que as produziu facilita a interpretação dos espectros, pois é possível localizar a relação de elementos que possuem uma raia naquele domínio energético.

A escolha de uma tensão de aceleração compatível com os elementos que se quer analisar é importante e através de cálculos é possível determinar as quantidades respectivas dos diferentes elementos presentes na amostra.<sup>74</sup>

### 4.2.7 Técnicas de Gravação Holográfica

### 4.2.7.1 Máscara de Fase

A técnica de máscara de fase utiliza um elemento difrator em transmissão, que consiste em uma série de depressões longitudinais sobre a superfície de um substrato de sílica produzidas por foto-litografia. O substrato de sílica é polido com alta qualidade ótica nas duas superfícies e coberto por uma camada metálica, normalmente de tungstênio ou de cromo, com espessura de ângstrons, sobre o qual é depositado o verniz fotossensível. Uma matriz da rede de difração pode ser impressa no verniz por dois métodos conhecidos: através de inscrição holográfica ou inscrição por varredura com feixe de elétrons. Após a impressão, o verniz fotossensível é revelado de forma a remover as zonas sensibilizadas, obtendo-se assim uma réplica da matriz sobre a camada metálica. Por fim, esta matriz é transferida para a camada metálica por "dry etching", deixando exposto o substrato de sílica nas zonas desbastadas. A sílica é então gravada por ataque químico sendo posteriormente removida a camada metálica residual. Desta forma é fabricada uma rede de difração no substrato de sílica, com capacidade de difratar um feixe de luz guiada em transmissão. O fenômeno ótico relacionado com esta técnica de gravação é baseado na difração de um feixe de luz incidente com várias ordens,  $m = 0, \pm 1, \pm 2$ . A maneira mais eficiente de se gravar redes de Bragg com máscara de fase é manter a amostra próxima à superfície da máscara, alinhando-a transversalmente com as depressões da máscara. O período inscrito para a rede será a metade do período da máscara de fase. A facilidade de alinhamento do sistema de gravação, assim como a estabilidade da medição através de um padrão de interferência permitem a gravação de redes de difração de Bragg em fibras com elevada reprodutibilidade.<sup>76</sup>



Figura 21 - Amostra sendo irradiada com laser 458 nm feixe direto utilizando mascará de fase. Fonte: Elaborado pelo autor, 2019

#### 4.2.7.2 Espelho de Lloyd

O experimento chamado espelho de Lloyd foi primeiramente descrito pelo físico irlandês Humphrey Lloyd em 1834. Ele utiliza o fenômeno da interferência observado pela ação mútua da luz direta e refletida. Consiste em colocar um espelho plano em uma posição tal que os raios divergentes oriundos da fonte luminosa sejam refletidos em um ângulo próximo a 90°. Uma amostra colocada do outro lado receberá tanto o feixe direto quanto o refletido; e como eles se encontram sob um pequeno ângulo, e têm caminhos transversais diferentes eles estão em condições de interferir. Usando apenas uma fonte luminosa coerente, como um laser, e um espelho o padrão é visualizado no anteparo. Um esquema do espelho de Lloyd pode ser visto na Figura 22. Um laser F é colocado próximo a uma superfície refletora (espelho de Lloyd). A luz proveniente da fonte chega na amostra tanto por um caminho "direto" quanto por um caminho indireto (reflexão no espelho) e a diferença entre a distância dos percursos indica que os diferentes feixes estão em condição de interferir. O feixe refletido apresenta defasagem de fase de  $\pi$  rad, ou  $\frac{\lambda}{2}$  e pode ser comparado por analogia a existência de uma fonte virtual F' emitindo raios defasados de  $\pi$  rad em relação a F.<sup>77</sup>



Figura 22 - Esquema de funcionamento do espelho de Loyd.

#### 4.2.7.3 Laser de Femtosegundo

A utilização de pulsos laser de femtosegundo na microestruturação de materiais mostra-se uma técnica bem promissora graças à interação não linear da luz com a matéria. Em linhas gerais, as intensidades alcançadas com estes pulsos promovem uma modificação nas propriedades do material no foco, levando a obtenção de estruturas que podem ter várias aplicações.<sup>78-80</sup>

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019

As alterações ocorridas pela interação destes pulsos com a matéria são ocasionadas por processos físicos que ocorrem em escalas temporais distintas. Após a excitação, parte da energia absorvida pelos elétrons é transferida para a rede em uma escala de picosegundos (processo chamado termalização). Em seguida, numa escala de nanosegundos, uma onda de choque é gerada no volume focal e a difusão do calor ocorre numa escala de microsegundos resultando em alterações estruturais por fusão ou por processos não térmicos que ainda estão sendo explorados em microfabricação.<sup>81</sup>

As alterações induzidas por laser de femtosegundo são distintas das provocadas por lasers de nano e picosegundos<sup>82</sup>, pois o tempo de espalhamento do elétron-fônon neste laser é da ordem de 1 ps e estes pulsos de femtosegundo terminam antes que os elétrons excitem termicamente a rede. Isto é uma vantagem na utilização por que minimiza a difusão de calor para fora do foco e aumenta a precisão da microestruturação no material.<sup>83</sup> Esta técnica que envolve uma excitação não linear apresenta boa reprodutibilidade e as modificações induzidas pelo pulso de femtosegundo possibilitam inúmeras aplicações.<sup>78-80,82-84</sup>

Os sistemas experimentais utilizando pulsos de femtosegundo empregados em microestruturação, de maneira geral, focalizam o feixe de laser na amostra, que é então movimentada para produzir as estruturas desejadas como ilustrado na Figura 23. Outra possibilidade é realizar a movimentação do feixe numa amostra que permaneça fixa. Além disso, parâmetros associados ao laser, como taxa de repetição, duração e energia do pulso também afetam o resultado final.<sup>78</sup> Os lasers de femtosegundo mais comumente empregados para este tipo de microestruturação são de Ti:safira, operando em 800 nm.<sup>79,85-87</sup>



Figura 23 - Ilustração da gravação de microestruturas no laser de femtosegundo com base móvel. Fonte: Elaborado pelo autor, 2018

O processo de microestruturação com pulsos ultracurtos ocorre por meio de uma interação não linear e é dependente da intensidade, a qual pode ser determinada relacionando a duração do pulso laser ( $\tau$ ), a energia do pulso (E) e a abertura numérica da objetiva (NA). Para um comprimento de onda fixo, a intensidade está relacionada com  $\tau$ , E e NA através da equação:<sup>88</sup>

$$I \propto \frac{E.NA^2}{\tau(1-NA^2)} \tag{11}$$

A equação 11 mostra que para  $\tau$  e NA fixos, o processo de microestruturação é dependente basicamente de E. Nesta situação, a energia mínima necessária para que haja absorção não linear e, consequentemente, alteração nas propriedades do material é denominada de energia limiar. É comum manter a energia de excitação próxima a esse limiar para que a alteração do índice de refração produzida seja limitada ao volume focal. Valores de E acima da energia limiar ocasionam aumento da energia do plasma o que causa uma repulsão Coulombiana, resultando em ablação ou formação vazios.<sup>89</sup>

A dimensão da estruturação produzida pode ser controlada ainda através da alteração da abertura numérica da objetiva (NA), pois esta abertura afeta o volume focal. Utilizando NAs próximas de 1,0 as intensidades alcançadas permitem a microestruturação utilizando pulsos de femtosegundo de baixa energia, obtidas utilizandoosciladores laser de altas taxas de repetição (MHz).<sup>90,91</sup> Como nestes osciladores o intervalo entre os pulsos é menor do que a difusão térmica, pulsos de luz liberados a cada 200ns, pode-se considera-los fontes de calor pontuais.<sup>91,92</sup> As regiões expostas apresentam simetria esférica e têm dimensões que não excedem o volume focal.<sup>92</sup> No caso da utilização de taxas de repetição em kHz como os pulsos são liberados a cada 1ms, observa-se diferenças no aquecimento gerado na amostra. Neste segundo caso, o calor consegue ser dissipado para fora do volume focal, pois o tempo de dissipação é da ordem de 1µs, então não ocorre acúmulo de calor nem elevação da temperatura.

# 4.2.8 Luminescência de Íons Terras Raras

Nos últimos anos, a utilização de íons terras raras para promover a conversão ascendente de energia (upconversion) da luz infravermelha para o visível tem sido extensivamente investigado, devido as suas potenciais aplicações em displays coloridos, armazenamento de dados ópticos, optoeletrônica e diagnósticos médicos.  $Er^{3+}$  é o íon mais estudado entre os íons terras raras, e o

processo de conversão ascendente de energia deste íon em vários tipos de materiais hospedeiros tem sido investigado.<sup>93-101</sup>

Várias destas aplicações surgem das propriedades ópticas únicas destes elementos em decorrência da estrutura eletrônica particular destes íons pois os orbitais 4f<sup>n</sup> são fortemente blindados pelos orbitais 5d e 6s e são pouco afetados pelo campo cristalino, apresentando um comportamento próximo ao do íon livre.

A valência mais comum desses elementos é 3+, e eles apresentam propriedades luminescentes relacionadas as transições eletrônicas dentro da camada 4f. As transições intraconfiguracionais f-f não são permitidas pela regra de seleção de Laporte, que proíbe transições entre estados de mesma paridade, porém esta regra pode ser relaxada quando o íon lantanídeo está na presença de um campo ligante com simetria sem centro de inversão, pois provoca uma distorção da simetria esférica do íon livre levando a uma mistura de configurações eletrônicas de paridades opostas.

Para o estudo mais detalhado de como são gerados espectros de absorção e emissão de íons lantanídeos alguns conceitos são necessários serem buscados como: números quânticos, microestados e termos espectroscópicos, porque a partir destes conhecimentos é possível atribuir às bandas a determinadas transições em determinados níveis espectroscópicos<sup>93,94</sup>. Estes conceitos estão abordados na introdução teórica. As bandas presentes para íons lantanídeos são estreitas quando comparadas a bandas para complexos de metais de transição, este fato está ligado a blindagem promovida pelos subníveis 5d e 6s que fazem com que as transições f-f sofram muito pouco o efeito do campo ligante ao redor do íon.

As propriedades espectroscópicas dos íons terras raras estão diretamente ligadas a uma propriedade chamada de luminescência, que é um processo no qual a matéria gera radiação como consequência da absorção de luz. Vários mecanismos podem gerar luminescência, assim dependendo da aplicação desejada pode-se escolher o mecanismo mais adequado. Em alguns processos a radiação pode ser emitida espontaneamente após a absorção de luz e em outros a emissão pode ocorrer por processos indiretos de transferência de energia. Neste caso, um íon, chamado sensibilizador absorve a radiação incidente e transfere para outro íon, chamado ativador a partir do qual ocorrerá a emissão de fótons.<sup>95</sup>

Os processos de transferência de energia entre sensibilizador e ativador também podem ocorrer em materiais co-dopados com dois ou mais tipos de íons terras raras. Um exemplo disto é

o processo de transferência de energia entre  $Yb^{3+}$  e  $Er^{3+}$ . Como o íon  $Er^{3+}$  possui uma menor seção de choque, o íon  $Yb^{3+}$  é excitado pela fonte (lâmpada ou laser) e como este íon possui nível espectroscópico ressonante com nível do  $Er^{3+}$ , pode ocorrer então transferência de energia do  $Yb^{3+}$  para  $Er^{3+}$ , possibilitando a inversão de população eletrônica do nível emissor do érbio e gerando emissões na região do visível e infravermelho, decorrente de seu decaimento radiativo.

Outro processo interessante é o de conversão ascendente de energia, onde é feita uma excitação da amostra com uma radiação de baixa energia, por exemplo no infravermelho, e o material emite radiação de energia maior, por exemplo na região do visível.<sup>95</sup>

### 5 Resultados e discussão:

Neste projeto foram desenvolvidos materiais vítreos transparentes na janela que se estende do visível até o infravermelho médio para posterior geração de redes de difração. Vários sistemas foram estudados até se deteminar as melhores composições que possibilitassem a preparação dos vidros foto-termo-refrativos. Porém, acreditamos que seja interessante descrever, sucintamente, alguns resultados obtidos durante o percurso da tese. Embora os sistemas a serem discutidos em seguida não tenham sido explorados mais profundamente, cada um possui uma peculiaridade que pode ser explorada futuramente em outros projetos.

O primeiro sistema estudado foi o PbO-GeO<sub>2</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-LaF<sub>3</sub> (PGGL), mas durante a análise desta matriz vítrea, observou-se que alguns parâmetros como elevada temperatura de fusão e alta viscosidade inviabilizavam a continuidade destes estudos devido a problemas técnicos com o forno utilizado. Isto levou à busca de novas composições vítreas, a fim de otimizar a obtenção de um sistema que apresentasse o comportamento desejado para ser utilizado como PTR. Diante disto, 5 sistemas foram elaborados e suas principais características, tais como, temperatura de transição vítrea, estabilidade térmica, energia da banda proibida e absorção nas regiões do UV-Vis e IV foram estudadas e serão discutidas abaixo.

5.1 - Sistema vítreo de composição PbO-GeO<sub>2</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-LaF<sub>3</sub>, (PGGL)

Com base na revisão bibliográfica<sup>23,67</sup> primeiramente foi testada a seguinte composição vítrea: PbO-GeO<sub>2</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-LaF<sub>3</sub> (PGGL). As proporções molares de cada composto estão indicadas na Tabela 3.

	PbO	GeO <sub>2</sub>	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LaF <sub>3</sub>
PGGL1	10	45	22,5	22,5
PGGL2	15	45	17,5	22,5
PGGL3	20	45	12,5	22,5
PGGL4	20	40	15	25

Tabela 3 - Composições do PGGL (% molar)

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018

Os vidros foram fundidos a 1350 °C por 30 min e vertidos em molde de aço a 400 °C. Para eliminar as tensões remanescentes do resfriamento rápido, os vidros obtidos foram tratados termicamente a 400 °C por 2 h e resfriados lentamente até a temperatura ambiente. Como era esperado, devido as elevadas temperaturas de fusão dos óxidos precursores as T<sub>g</sub> dos vidros foram elevadas. Como exemplo, a curva de análise térmica da amostra PGGL4 pode ser observada na Figura 24. A estabilidade térmica do vidro, é comumente estimada pelo parâmetro de estabilidade  $\Delta$ T que já foi definido anteriormente. Quanto maior for o valor de  $\Delta$ T, maior será a estabilidade da composição vítrea frente a cristalização. Do ponto de vista prático, composições vítreas com  $\Delta$ T acima de 100 °C são consideradas estáveis e permitem a obtenção de monólitos. Este sistema apresentou  $\Delta$ T de 168 °C.



Figura 24 - Curva de análise térmica DSC para a amostra vítrea PGGL 4. Fonte: Elaborado pelo autor, 2018

O difratograma da Figura 25 mostra a ausência de difrações, características da presença de fases cristalinas e confirma a desorganização estrutural de longo alcance, observada pelo halo de difração característico de um sistema vítreo.



Figura 25 - Difratograma de Raios X para a amostra PGGL 4 Fonte: Elaborado pelo autor, 2018

O espectro Raman (Figura 26), apresenta bandas que segundo Jiang <sup>102</sup>, corresponde a vibrações de pontes Ge – O – Pb em 284 cm<sup>-1</sup>, enquanto que a banda larga na região de 525 cm<sup>-1</sup> é atribuída uma vibração simétrica das pontes de oxigênio Ge – O – Ge ou Ga – O – Ga uma vez que a semelhança entre estes poliedros e energias de vibração próximas, dificulta sua separação<sup>103</sup>. As bandas observadas em frequências mais altas 790 e 812 cm<sup>-1</sup> indicam que a introdução de LaF<sub>3</sub> quebra as cadeias de germanato e galatos, induzindo a formação de ligações Ga (Ge) – O– e, consequentemente, a uma rede menos polimerizada<sup>103-105</sup>. A presença de bandas largas, estão em consonância com a análise de Raios X e análise térmica e reforçam a formação de uma rede vítrea.



**Figura 26:** Espectro Raman para a amostra vítrea de PbO-GeO<sub>2</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-LaF<sub>3</sub> (PGGL4) **Fonte:** Elaborado pelo autor, 2018

Este sistema apresenta transparência na região do infravermelho médio, em torno de 6  $\mu$ m, como pode ser verificado na Figura 27.



Figura 27 - Espectros de transmitância na região do IV para as amostras de PGGL. Fonte: Elaborado pelo autor, 2018

Nos espectros apresentados na Figura 27, as bandas observadas em, aproximadamente, 3,2 µm são atribuídas ao estiramento simétrico de grupos OH, provenientes da umidade presente nos reagentes de partida. A borda de absorção multifônons, situada próxima à 6 µm, indica baixa energia de fônons do material. Isto era esperado, pois os constituintes da matriz vítrea apresentam peso atômico elevado e baixas energias de ligação metal-oxigênio e metal-flúor, o que diminui a frequência de vibração coletiva da rede vítrea e, como consequência, aumenta a transparência na região do infravermelho. Nesta matriz vítrea o Ge e o Ga, por apresentarem menor peso atômico, são os elementos limitantes da transparência na região do infravermelho.

O espectro na região do UV-Vis da Figura 28 nos permite determinar a borda de absorção próxima de 350 nm e assim identificar o comprimento de onda adequado para posterior fotossensibilização do material, uma vez que a radiação incidente não deve ser absorvida pela matriz vítrea para estimular a nucleação da prata. Pode-se calcular também o valor da energia da banda proibida (*bandgap*) onde ocorre as transições eletrônicas dos elétrons da banda de valência para a banda de condução. A energia da banda proibida pode ser calculada convertendo os valores de comprimento de onda em número de onda e aplicando o logaritmo natural do quociente dos valores de transmitância pela espessura da amostra. Esta relação pode ser deduzida a partir da equação de Davis e Mott<sup>106</sup> que relaciona o coeficiente de absorção,  $\alpha(hv)$  e a energia do fóton para transições ópticas diretas e indiretas segundo a equação 11:

$$\alpha(h\nu) = A \cdot \frac{\left(h\nu - E_{gap}\right)^n}{h\nu} \tag{11}$$

onde A é uma constante, hv é a energia do fóton e  $E_{gap}$  é a energia da banda proibida. Os valores <sup>1</sup>/<sub>2</sub> e 2 para n representam as transições direta e indireta, respectivamente. Então, fazendo a extrapolação da curva obtida pela relação de  $[\alpha(h\nu)]^{1/2}$  com (hv–  $E_{gap}$ ) obtêm-se a energia da banda proibida.

Através desta extrapolação foi possível determinar o valor da energia da banda proibida, obtendo 3,13 eV para a amostra PGGL4, como mostrado na Figura 28.



Figura 28 - Determinação dos bandgaps das amostras obtidos pela aplicação da equação de David-Mott Fonte: Elaborado pelo autor, 2018

O deslocamento da borda de absorção para maiores energias pode ser associado a formação de uma rede mais "iônica", confirmando o papel do  $LaF_3$  na matriz como agente despolimerizador da rede de germanato-galato, entretanto, neste trabalho, não foram realizados estudos mais aprofundados neste sentido.

Os espectros de UV-Vis da Figura 29 nos permitem determinar a borda de absorção do material e assim escolher a melhor faixa de comprimento de onda para a irradiação laser, um fator extremamente importante, pois através desta irradiação pretende-se estimular a formação de nanopartículas de prata que servirão como núcleos de cristalização com o tratamento térmico e possibilitarão estudos de gravação holográfica na área exposta. Como resultado da absorção do material na região de 410-430 nm estes vidros apresentam diferentes tonalidades amarelas.



Figura 29 - Espectros de transmitância na região do UV-Vis para as amostras do sistema PGGL. Fonte: Elaborado pelo autor, 2018

O índice de refração obtido para esta composição foi de 1,88 utilizando o laser 633 nm. Como a temperatura de fusão desta matriz vítrea apresentou-se elevada (1350 °C) e o material fundido era muito viscoso, o que dificultava a preparação do monolito vítreo, bem como, havia a limitação da temperatura dos fornos presentes no laboratório, resolvemos mudar a composição da matriz. Assim, foi substituído o Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que apresenta temperatura de fusão 1725 °C por Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com temperatura de fusão 817 °C, afim de abaixar a temperatura de fusão da composição vítrea, e aumentar o índice de refração devido à grande polarizabilidade do Bi<sup>3+</sup>, com o compromisso de manter a estabilidade térmica.

5.2 - Sistema vítreo de composição PbO-GeO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-LaF<sub>3</sub> (PGBL)

As novas composições testadas utilizando o sistema quaternário PbO-GeO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-LaF<sub>3</sub> (PGBL), estão resumidas na Tabela 4. A incorporação do AgCl foi testada para, posteriormente, ajudar na nucleação e cristalização durante o processo de foto-termo-sensibilização.

	PbO	GeO2	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LaF <sub>3</sub>	AgCl
PGBL1	15	60	20	5	-
PGBL3	15	55	20	10	-
PGBL4	15	55	20	10	0,5

Tabela 4 - Composições do PGBL (% molar)

Como era esperado, a troca do Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (T<sub>f</sub> = 1725 °C) por Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (T<sub>f</sub> = 817 °C) provocou uma diminuição na T<sub>g</sub> do sistema, que passou de 668 °C para 454 °C como pode ser observado na curva de análise térmica da Figura 30. A estabilidade térmica deste vidro se manteve boa, apresentando  $\Delta$ T de 140 °C.



Figura 30 - Curva de análise térmica para a amostra vítrea (PGBL3) Fonte: Elaborado pelo autor, 2018

Esta nova composição apresentou temperatura de fusão em torno de 1100 °C e transparência no infravermelho próximo de 5,7 µm. O índice de refração obtido foi de 2,07 o que demonstra que a substituição do Ga por Bi levou a um aumento no índice de refração que era 1,88 para o sistema PGGL. Este aumento no índice de refração favorece a ocorrência de efeitos não lineares neste sistema.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018

A substituição do Ga pelo Bi promoveu um deslocamento na borda de absorção do material para a região do visível. Este vidro apresenta uma tonalidade amarelada, mais forte que o sistema anterior, devido, principalmente, à presença do Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o qual promove a formação de níveis energéticos intermediários na banda de condução, diminuindo assim a energia de gap. Entretanto, esse fato não é tão complicador, pois permite usar lasers na região do visível (tal como 458 nm) para a sensibilização dos vidros. Os outros sistemas necessitam de lasers na região do UV. Através da extrapolação do espectro foi possível determinar o valor da energia da banda proibida obtendo 2,92 eV, como mostrado na Figura 31.



**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.

Observa-se na Figura 32 que este sistema apresentou uma transparência no IV um pouco menor que o sistema anterior e as mesmas bandas em, aproximadamente, 3,2 µm, atribuídas ao estiramento simétrico de grupos OH, porém mais intensas, fato que contribui para diminuição de transparência na região do infravermelho observada.



Figura 32 - Espectros de transmitância na região do IV para amostras do sistema PGBL Fonte: Elaborado pelo autor, 2018

Na continuidade do estudo desta matriz para o efeito foto-termo-refrativo testou-se a incorporação de AgCl. Vale a pena destacar que a adição de AgCl ao vidro tem o objetivo de usar este composto como agente nucleante. A nucleação da prata será induzida por irradiação laser em regiões pré-definidas dos vidros. Posteriormente, estes núcleos deverão servir como germes para a formação de fases cristalinas, as quais surgirão somente onde o vidro foi irradiado como discutido anteriormente e demonstrado por Glebov e Nikonorov em seus artigos<sup>3-5</sup>. A solubilização do AgCl na matriz foi boa, mas o material fundido ainda apresentava alta viscosidade o que prejudicava sua transferência para o molde e o sistema cristalizava com facilidade antes da exposição ao laser. Como a cristalização deve ser controlada por estimulo com a exposição ao laser e posterior tratamento térmico, e a diminuição da viscosidade é um fator importante para a obtenção dos monólitos vítreos com qualidade óptica resolveu-se modificar novamente a matriz. Vale ressaltar que vidros muito viscosos levam à formação de cordas de viscosidade nos monólitos e estas propriedades são prejudiciais quando se necessita obter materiais com alta qualidade óptica, como no caso dos PTRs. As cordas são decorrentes de gradientes de viscosidade causados por diferentes velocidades de resfriamento do vidro. A presença das cordas gera muitas perdas por dispersão de luz, diminuindo a eficiência da rede após sua obtenção.
#### 5.3 Sistema vítreo de composição PbO-GeO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PGBG)

A nova matriz escolhida foi uma mistura das duas anteriores formando o sistema PbO-GeO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PGBG) e as composições testadas sem e com AgCl e/ou LaF<sub>3</sub> estão relacionadas na Tabela 5.

	PbO	GeO <sub>2</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LaF <sub>3</sub>	AgCl
PGBG	40	20	25	15	-	-
PGBG-Ag	39,8	19,9	24,88	14,92	-	0,5
PGBG-La	36	18	22,5	13,5	10	-
PGBG-La-Ag	35,82	17,91	22,39	13,43	9,95	0,5

Tabela 5 - Composições do PGBG (% molar)

Esta matriz apresentou viscosidade mais baixa que as anteriores, facilidade para verter no molde, temperatura de fusão em torno de 1190 °C e solubilizou o AgCl. Este sistema foi obtido fundindo os precursores a 1.190°C por 1 hora e vertendo no molde de latão a 350°C. O tratamento térmico posterior foi feito mantendo-se o molde a 350°C por 3h e deixando após este tempo resfriar a temperatura ambiente.

Foi testada nesta matriz a incorporação de  $LaF_3$  no intuito que esta fosse a fase cristalizada após a irradiação com laser e o tratamento térmico. As curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) feitas no equipamento 2910 da TA Instrumentos mostram que a introdução dos dopantes LaF<sub>3</sub> e AgCl aumentaram a temperatura de transição vítrea da matriz sem diminuir a estabilidade térmica (Figura 33).

Como não foi possível determinar a temperatura de cristalização utilizando o equipamento anterior, uma nova análise foi refeita para a amostra de PGBG-La-Ag no equipamento Netzsch STA 449F3 e TA utilizando cadinho de platina para aumentar a temperatura final do experimento (Figura 34) e possibilitar a determinação da estabilidade térmica do material.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018



**Figura 33 -** Curvas de análise térmica para as amostras vítreas contendo PGBG, PGBG-La, PBGB-Ag e PGBG-La-Ag.

A análise da curva de DSC para a amostra de PGBG-La-Ag mostra que o material apresenta uma boa estabilidade pois apresenta  $\Delta T$  de 209 °C e temperatura de transição vítrea de 387 °C.



Figura 34 - Curva de análise térmica para a amostra vítrea PGBG-La-Ag. Fonte: Elaborado pelo autor, 2019

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019

No intuito de compreender a formação vítrea neste sistema, foi realizado um estudo utilizando Espectroscopia Raman, a qual permite, junto com outras técnicas analisar variações estruturais devido à variação da composição vítrea.

Os espectros de espalhamento Raman dos compostos de partida e do novo sistema vítreo são mostrados nas Figuras 35a) e35b), respectivamente.

A análise dos espectros Raman da Figura 35 mostra que estes vidros continuam apresentando baixa energia de fônons. Esta propriedade é bastante interessante para o estudo das propriedades luminescentes destes vidros contendo íons terras raras. As bandas a 130 cm<sup>-1</sup> podem ser atribuídas à unidades  $BiO_6$  ou  $PbO_n$ , enquanto aquelas em 199 cm<sup>-1</sup> são atribuída a modos de grupo das mesmas unidades. No entanto, devido às semelhanças entre os poliedros GeO<sub>4</sub> e GaO<sub>4</sub>, é bastante complicado separar uma vibração da outra e neste trabalho ambas as contribuições serão tratadas juntas e chamadas de Ga (Ge). Na região em torno de 400 cm<sup>-1</sup> existem ligações de Ga (Ge) -O-Bi (ou Pb) enquanto na região de 525 e 576 cm<sup>-1</sup> são encontradas as vibrações provenientes dos poliedros GaO<sub>4</sub> e GeO<sub>4</sub>. Nas frequências mais altas, identificamos os modos de estiramento de Ga (Ge) -O- envolvendo os oxigênios não-ligantes.<sup>107,108</sup>



**Figura 35 -** a) Medidas de Espectroscopia Raman das matérias primas precursoras e b) dos sistemas vítreos de composição PGBG, PGBG-Ag, PBGB-La e PGBG-La-Ag.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018

Nota-se na Figura 36 as mesmas bandas vistas anteriormente e transparência na região do infravermelho próximo de 6,2 µm. Como podemos observar, a transparência da matriz PGBG é superior às outras duas matrizes estudadas, demonstrando que a diminuição na proporção do GeO<sub>2</sub>

e introdução do Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi interessante, tanto do ponto de vista óptico, quanto da estabilidade térmica, a qual também foi superior.



**Figura 36 -** Espectros de transmitância na região do IV para amostras de PGBG, PGBG-La, PBGB-Ag e PGBG-La-Ag.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018

A Figura 37a mostra os espectros de transmitância na região do UV-Vis onde podemos notar um deslocamento da borda de absorção para a região do visível maior que os sistemas anteriores. Na Figura 37b podemos ver melhor a variação da borda de absorção para as diferentes amostras.



**Figura 37** - a) Espectros de transmitância na região do UV-Vis para amostras de PGBG, PGBG-Ag, PBGB-La e PGBG-La-Ag; b) Gráfico obtido pela aplicação da equação de David-Mott para as amostras.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018

O valor do índice de refração obtido para a composição PGBG-La-Ag foi 2,29. Este valor era esperado pela quantidade de metais pesados incorporados à matriz, uma vez que o índice de refração é bastante influenciado pela polarizabilidade dos átomos presentes na matriz. Este valor de índice de refração faz com que este material também seja interessante para aplicação em óptica não linear. Os PTRs estudados por Glebov<sup>3</sup> apresentam índice de refração 1,5, pois são produzidos em matriz de alumino-silicatos. Como a banda de absorção no infravermelho devido aos grupos OH estava bastante intensa, foram preparadas novas amostras de mesma composição variando o tempo de fusão na tentativa de minimizar esta banda e melhorar a transparência na região do infravermelho.

### 5.3.1 Estudo da variação do tempo de fusão dos precursores da amostra vítrea (PGBG-La-Ag)

A amostra de PGBG-La-Ag apresentou uma banda intensa na região de 3,2 μm, característica do estiramento de grupos OH provenientes de umidade presente no material. Então, foram feitos testes de aumento no tempo de fusão dos precursores, no intuito de diminuir a intensidade desta banda e aumentar a transparência na região do infravermelho. A espectroscopia na região do IV, apresentada na Figura 38 mostra uma diminuição na intensidade da banda em 3,2 μm com o aumento do tempo de fusão do material. As amostras foram submetidas a fusão a 1180 °C por 40 min, 1 h e 5 h. Houve um pequeno aumento na transparência na região do IV com a diminuição da banda em 3,2 μm. Isto nos permite concluir que esta banda ajuda a limitar a transparência no IV. Entretanto, somente esta técnica não foi eficiente para eliminar a água das amostras.



**Figura 38 -** Espectros de transmitância na região do IV para amostras de PGBG-La-Ag de mesma espessura em diferentes tempos de fusão.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018

Após a obtenção da matriz vítrea foram feitos testes de fotossensibilização com laser de comprimento de onda 514 nm e potência de 280 mW e os resultados serão apresentados a seguir.

### 5.3.2. Fotossensibilização da amostra PGBG-La-Ag

Após a irradiação ao laser de comprimento de onda 514 nm foi observado um pequeno escurecimento do vidro, como pode ser visto na Figura 39 indicado pelas setas vermelhas.

A Figura 40 mostra o efeito da irradiação nos espectros de absorção dos vidros onde podemos observar um deslocamento do bandgap para menores energias (*red shift*), bem como a diminuição da transmitância, causada pelo escurecimento do material vítreo após irradiação.



**Figura 39 -** Foto da amostra de PGBG-La-Ag expostas ao laser expandido de comprimento de onda 514 nm com 530 mW após 1h (a) e após 3h (b).

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019



**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.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018

O espectro inicial do vidro (curva preta) é deslocado após exposição por 1 h ao laser (curva vermelha). Para tempos de exposição superiores parece haver uma saturação da absorção, em 3h (curva azul), pois o espectro não mudou significativamente. A amostra foi deixada uma semana em condições ambientes e o espectro de absorção foi medido novamente. Podemos observar que o

fotocromismo apresentou-se reversível e o espectro retornou à condição inicial (curva verde) sem nenhum tratamento posterior.

A irradiação com laser na região do visível 514 nm mostrou sensibilizar o vidro superficialmente, mas a reversibilidade do processo prejudica a formação de núcleos para posterior cristalização. Isto se deve ao fato que a radiação em 514 nm causa somente defeitos superficiais (centros de cor), os quais são instáveis e retornam ao estado inicial após algum tempo. Segundo Glebov<sup>3</sup>, a fotossensibilização é mais efetiva na região do UV. Isto se deve ao fato de a prata, a qual foi usada como agente sensibilizador não absorver a radiação no visível eficientemente, portanto, as mudanças foto-induzidas (redução da  $Ag^+$  para  $Ag^0$ ) não foram eficientes.

Como o intuito deste trabalho foi desenvolver materiais vítreos foto-termo-refrativos, testes de gravação de rede de difração utilizando laser de femtosegundos foram feitos e os resultados são mostrados a seguir.

# 5.3.3. Exposição da amostra PGBG-La-Ag (PGBGLA) ao laser de femtosegundo

A Tabela 6, resume as condições utilizadas para os testes de gravação das redes nos vidros do sistema PGBGLA usando o laser de femtosegundos.

Amostra	Teste	Profundidade	Potência	Velocidade	Espassamento	Lente
		(µm)	( <b>mW</b> )	(µm/s)	( <b>µm</b> )	
	1	0	130	50	10	40x
PGBGLA	2	150	100	50	10	40x
	3	150	42	10	7	40x

Tabela 6 - Condições de testes de gravação empregados no sistema PGBGLA

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018

A superfície de uma amostra vítrea de composição PGBGLA (Teste 1) foi irradiada utilizando os parâmetros indicados na Tabela 6 e foi verificado, por microscopia óptica, que houve ablação na superfície do material. No Teste 2, com o laser abaixo da superfície também foi observada a possibilidade de gravação da rede de difração. (Figura 41)



**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.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018

Com os parâmetros do Teste 3 observou-se a gravação da rede, a qual foi confirmada devido ao contraste na imagem (Figura 42) a qual pode ser caracterizada como uma mudança do índice de refração da área irradiada, o que é um bom indicativo para formação de nanopartículas de prata metálica. A banda de plasmon não foi observada nas medidas de UV, provavelmente pela baixa quantidade e, consequentemente tamanho reduzido das nanopartículas de Ag. Os riscos presentes na superfície do material causaram defeitos nas linhas irradiadas demonstrando que o polimento dos vidros com boa qualidade óptica é crucial para a qualidade das linhas gravadas e, consequentemente, da rede.



**Figura 42** - Foto da rede gravada na amostra PGBGLA submetida ao laser de femtosegundo com espaçamento da grade de 7  $\mu$ m.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018

Estes ensaios nos permitiram concluir que o material foi sensibilizado pelo laser de femtosegundos.

As composições vítreas do sistema PGBGLA são transparentes a olho nu e apresentam Tg, entretanto, durante a realização dos ensaios com o laser de femtosegundos, foi observada a presença indesejada de alguns cristais no interior e superfície do material vítreo antes da exposição ao laser. O material foi refeito, alterando-se a temperatura de fusão e do molde, na tentativa de minimizar esta cristalização, mas o resultado não foi satisfatório. Na Figura 43a) observamos a imagem destes cristais obtidas no microscópio óptico com ampliação de 5x. As linhas presentes na amostra representam ranhuras as quais não foram eliminadas durante o polimento. Na Figura 43b) ampliada 50x observamos os cristais que apresentam, aproximadamente 20 µm. As manchas no fundo da imagem são provenientes de problemas no sistema óptico do microscópio. Embora a presença de cristais seja indesejável, é interessante notar que os mesmos devem possuir uma composição química muito próxima à da matriz, pois cristais com estas dimensões deveriam espalhar luz, deixando o material opaco, o que não foi observado e assim a compreensão da formação destes cristais também pode ser interessante e encontrará outras possíveis aplicações para estes materiais.



**Figura 43 -** Cristalizações presentes na amostra preparada PGBGLA com ampliação a) de 5x e b) de 50x. **Fonte:** Elaborado pelo autor, 2018

Embora possamos observar a presença dos cristais na microscopia óptica, os dados de difração de raios X (Figura 44) não indica de maneira conclusiva o tipo de estrutura e composição dos cristais .



Figura 44 - Difratograma de raios X da amostra PGBGLA Fonte: Elaborado pelo autor, 2018

Devido à presença indesejada e cristais na amostra de PGBGLA, uma nova tentativa de mudar a composição foi feita e os resultados estão discutidos no estudo a seguir.

# 5.3.4. Estudo da alteração na proporção dos precursores da matriz vítrea PGBGLA

A alteração na proporção molar da matriz PGBGLA foi realizada a fim de evitar a formação descontrolada de cristais no material antes do processo de fotossensibilização. Na Tabela 7 estão relacionadas as novas proporções testadas:

	PbO	GeO <sub>2</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LaF <sub>3</sub>	AgCl
PGBGLA	36	18	22,5	13,5	10	0,5
PGBGLA 1.1	26	20	25	16	12,5	0,5
PGBGLA 1.3	20	25	25	17	12,5	0,5

 Tabela 7 - Composições do PGBGLA (% molar)

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018

Ao diminuir a proporção de PbO a cristalização foi evitada o que sugere que, possivelmente os cristais formados anteriormente podem representar alguma fase de óxido de chumbo ou germanato de chumbo.

Os dados referentes a estas novas matrizes mostram que ainda se mantém a estabilidade térmica e transparência na região do visível e infravermelho médio. Na Figura 45 observamos que a borda de absorção no IV continua próxima dos 6 µm.



Figura 45 - Espectros de transmitância na região do IV para amostras de PGBGLA 1, PGBGLA 1.1 e PGBGLA 1.3 Fonte: Elaborado pelo autor, 2018

Estas amostras continuaram apresentando baixa viscosidade e facilidade para verter no molde, temperatura de fusão em torno de 1180 °C e solubilização do AgCl.

A foto dos vidros polidos, Figura 46, mostram sua boa transparência e coloração amarelada. As amostras PGBGLA1.1 e PGBGLA1.3 não apresentaram cristalizações. Na Figura 47 observamos que a redução de PbO na matriz provoca um aumento na transparência das amostras, que pode ser observado pelo deslocamento da borda de absorção para menores comprimentos de onda (*blue shift*).



Figura 46 - Foto das amostras de PGBGLA 1, PGBGLA 1.1 e PGBGLA 1.3. Fonte: Elaborado pelo autor, 2018



**Figura 47 -** Espectros de transmitância na região do UV-Vis para amostras de PGBGLA 1, PGBGLA 1.1 e PGBGLA 1.3

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018

Com base nas descobertas sobre o processo de cristalização dos vidros PTRs feitos por Glebov<sup>5</sup> e Nikoronov<sup>1,11</sup> onde ocorre a formação de cristais de NaF sobre as nanopartículas de prata e ainda tentando impedir a cristalização da matriz vítrea uma nova composição foi testada trocando o precursor LaF<sub>3</sub> por NaF. Este estudo será descrito a seguir.

## 5.3.5. Substituição do LaF<sub>3</sub> por NaF

Como visto na literatura<sup>66</sup>, os vidros PTRs conhecidos apresentam na sua composição NaF que cristalizam sobre as nanopartículas de prata obtidas pela fotossensibilização, então foi testada uma nova composição com as mesmas proporções molares do PGBGLA trocando o LaF<sub>3</sub> por NaF (PGBGNA). A ideia é verificar se o lantânio está influenciando na cristalização descrita acima.

	PbO	GeO2	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NaF	AgCl
PGBGNA	36	18	22,5	13,5	10	0,5

Tabela 8 - Composição do PGBGNA (% molar)

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018

A análise da curva de DSC (Figura 48) para a amostra de PGBGNA mostra que o material continua apresentando uma estabilidade bastante grande, pois apresenta  $\Delta T$  de 197 °C e temperatura de transição vítrea (Tg) 347 °C. Estas informações são importantes para definição da temperatura de tratamento térmico que será utilizada posteriormente.



Figura 48 - Curva de análise térmica para a amostra vítrea contendo PGBGNA. Fonte: Elaborado pelo autor, 2018

Estudos das propriedades ópticas deste novo sistema foram feitos na região do UV-visível e do infravermelho e estão mostrados nas Figuras 49 e 50. A borda de absorção na região do UV-Vis não sofreu um deslocamento significativo, pois continuou próximo a 550 nm.



Figura 49 - Espectro de transmitância na região do UV-Vis para amostras de PGBGNA Fonte: Elaborado pelo autor, 2018

Como dito anteriormente, um dos fatores de limitação da transmitância dos vidros na região do infravermelho é a presença de grupos OH, proveniente, principalmente da umidade presente nos compostos de partida. Então, com o intuito de diminuir ou até eliminar a água adsorvida nos materiais de partida foi feito um tratamento térmico nos precursores a 250 °C por uma semana, sob vácuo para o preparo de uma nova amostra de mesma composição, chamada de PGBGNA 2 no intuito de verificar se ocorria a diminuição na banda de estiramento OH próxima de 3,5 µm. Os resultados são mostrados na (Figura 50).



**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.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018

A amostra PGBGNA 2 apresentou uma melhora na transmitância na região do infravermelho, pois além do aumento de transmitância na região de absorção dos grupos OH ocorreu o deslocamento da borda de absorção multifônons de 6,1 µm para 6,3 µm. Isto pode ser atribuído a diminuição da umidade presente nos precursores. Além disso as amostras não apresentaram cristalizações durante a preparação do sistema vítreo.

O valor do índice de refração obtido para a composição PGBGNA no laser 514 nm foi 2,181.

#### 5.3.6. Exposição da amostra PGBGNA ao laser de femtosegundos

O monolito da matriz de PGBGNA obtido foi polido, como já descrito anteriormente, e irradiado diretamente com laser de Ti:Safira a 800 nm operando a 5 MHz e pulsos de 50 fs. A gravação ocorreu com velocidades variáveis de 5, 10 e 20  $\mu$ m.s<sup>-1</sup> utilizando objetiva de 40x e abertura numérica NA = 0,65.

Para determinar a energia de limiar de dano (Eth), um conjunto de sulcos foi produzido alterando a energia de pulso (E), como mostrado na Figura 51 A variação das larguras dos sulcos (L) correspondem a um comportamento logarítmico descrito por L  $\approx \alpha$  -1 ln (E / Eth), onde  $\alpha$  -1 é a profundidade de penetração óptica.<sup>4</sup> Através do ajuste dos dados experimentais, obtém-se Eth 7.4  $\pm$  0.2 nJ, 7.5  $\pm$  0.2 nJ e 7.4  $\pm$  0.1 nJ para velocidade de varredura de 5, 10 e 20  $\mu$ m.s<sup>-1</sup>, respectivamente, representando as energias inferiores para causar a remoção do material.



**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  $\mu$ m.s<sup>-1</sup>

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018

A Figura 52 mostra a rede de difração gravada na amostra de PGBGNA para velocidade de varredura de 20  $\mu$ m.s<sup>-1</sup>, usando uma lente objetiva com abertura numérica NA = 0.65 e energia do laser de 20 nJ.



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 μm.s<sup>-1</sup>. Fonte: Elaborado pelo autor, 2018

Um estudo do aumento da eficiência da rede gravada com o tratamento térmico a 400 °C foi feito utilizando detectores e medindo-se a variação da potência do feixe difratado em relação ao feixe transmitido em intervalos de tempo de 5 min. Os dados estão plotados na Figura 53 e mostram o aumento da eficiência da rede após o tratamento térmico.



Figura 53 - Estudo da eficiência de rede gravada com o tratamento térmico a 400 °C em função do tempo Fonte: Elaborado pelo autor, 2018

Observa-se na figura 53, um aumento da eficiência de difração com o tratamento térmico até 15 minutos. Foi possível também verificar o aumento da eficiência quando observamos as intensidades das franjas obtidas pelas ordens difratadas da rede na Figura 54.



**Figura 54 -** Imagem da rede gravada com exposição ao laser 633 nm. a) amostra sem tratamento térmico, b) amostra tratada termicamente por 30 min.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018

A Tabela 9 mostra um comparativo dos melhores resultados obtidos para as diferentes matrizes vítreas. Observamos uma diminuição na temperatura de transição vítrea mantendo-se a

90

	Tg / °C	Tx-Tg / °C	$E_{gap} / eV$	Abs UV / nm	Abs IV / µm	η (633 nm)
PGGL 4	668	168	3,15	350	5,7	1,88
PGBL 3	454	144	2,78	450	5,7	2,07
PGBG	376	160	2,60	550	6,0	2,22
PGBGLA	390	206	2,85	500	6,0	2,29
PGBGNA	347	197	2,70	550	6,1	2,18

estabilidade térmica, bem como maior transparência na região do IV e diminuição na energia do *bandgap*, quando comparamos com o primeiro sistema desenvolvido.

Tabela 9 - Matrizes vítreas estudadas e os principais parâmetros analisados.

Em paralelo ao projeto dos PTRs foi feito um estudo de luminescência com a introdução de íons terras raras na matriz PGBG. Estes sistemas apresentaram as propriedades de conversão ascendente de energia e serão descritos a seguir.

### 5.4. Estudo de luminescência com a introdução de terras raras na matriz vítrea

Como já foi discutido anteriormente, alguns dos sistemas vítreos estudados nesta tese apresentaram a formação espontânea de cristais durante o processo de resfriamento do vidro. Neste sentido, foi estudado como tirar proveito desta situação para obter vitro-cerâmicas transparentes e luminescentes.

Vidros contendo íons de terras raras (TR) têm sido bastante estudados por suas propriedades, tais como emissores para amplificadores ópticos<sup>111</sup>, efeito de conversão ascendente de energia<sup>112,113</sup>, geração de luz branca<sup>114</sup> entre outros. Em geral, os cristais dopados com TR apresentam emissão mais eficiente comparados a vidros dopados com TR semelhantes. No entanto, os sistemas vítreos têm outros atributos convergindo para dispositivos muito mais aplicáveis em fotônica do que cristais.<sup>115</sup> Nesse sentido, por que não reunir as duas propriedades em um mesmo dispositivo? Para tal aplicação, a vitro-cerâmica é um material fascinante. No entanto, o crescimento de um cristal ativo dentro de uma matriz vítrea, sem comprometer as propriedades ópticas, é uma tarefa complicada. O principal desafio é obter vitro-cerâmicas homogêneas e transparentes com os íons ativos e luminescentes no interior da fase cristalina. Muitas famílias de

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019

vidros poderiam ser usadas, no entanto, cada uma tem sua própria peculiaridade, tornando cada sistema singular. Outra característica importante a ser considerada é que, para evitar a anisotropia, devido à orientação preferencial dos cristais nos vidros, as fases cúbicas são preferidas. Neste trabalho foram estudados os vidros do sistema PGBG discutidos anteriormente. Muitos trabalhos, recentemente relatados na literatura, mostraram as propriedades interessantes dos sistemas do tipo  $TR_3Ga_5O_{12}$ , (TR = terras raras).<sup>113,116</sup> Os compostos mais conhecidos são os chamados TGG, do inglês, térbio galium garnet, os quais são usados como cristais magnéto ópticos em dispositivos para detecção de campos eletromagnéticos. Embora os TGG sejam os mais conhecidos e empregados da literatura, quase todas as terras raras podem ser usadas, e tanto as propriedades ópticas<sup>117</sup> como as magnéticas podem ser exploradas.<sup>118</sup> Na literatura, maioria dos resultados reporta a síntese de pós nanométricos policristalinos ou de cristais individuais submicrométricos. As metodologias usadas para preparar tais materiais incluem reações de estado sólido, combustão de solução e processos sol-gel.<sup>117,119-121</sup> A síntese de novas composições de vidro, bem como a compreensão sobre a química de sua formação, permite obter várias composições vítreas contendo cristais. Fazendo uso de tal simbiose, cristais luminescentes incorporados em vitro-cerâmicas de óxido de metal pesado são de grande interesse para obter melhores amplificadores e poderosos lasers de estado sólido.<sup>122,123</sup>

Nesta parte do trabalho, foi estudado um vidro triplamente dopado (Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> e Tm<sup>3+</sup>), pois já foi demonstrado na literatura que tal combinação de terras raras pode levar à geração de luz branca, devido ao bem estabelecido mecanismo de conversão de energia.<sup>124,125</sup> O estudo inicial de luminescência utilizou porcentagens (1 a 3 %) de Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> e Tm<sup>3+</sup>, introduzindo estes íons na matriz vítrea de PGBG, sem alterar sua transparência no visível. A Tabela 10 mostra as composições estudadas. O preparo das amostras seguiu o mesmo procedimento experimental descrito anteriormente.

	PbO	GeO <sub>2</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$Tm_2O_3$
PGBG 2	39,6	19,8	24,75	14,85	0,17	0,66	0,17
PGBG 3	39,2	19,6	24,5	14,7	0,34	1,32	0,34
PGBG 5	39,6	19,8	24,75	14,85	0,13	0,53	0,33
PGBG 6	38,8	19,4	24,24	14,55	0,5	2,0	0,5

Tabela 10 - Composições do PGBG tri dopado com íons de terras raras (% molar)

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018

Pode-se observar na Figura 55 que a incorporação íons de terras raras diminuiu ligeiramente o valor de  $T_g$  (367 °C) da matriz vítrea quando comparada com a composição sem TR.



**Figura 55** - Curva de análise térmica para o sistema vítreo de PGBG e PGBG6 tri-dopada (3% em mol) com íons de terras raras.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018

A matriz PGBG estudada apresenta solubilidade de íons de terras raras até 3% em mol sem perder sua transparência no visível. A Figura 56 mostra as curvas de UV-Vis e IV das amostras estudadas.



**Figura 56** - a) Espectros de transmitância na região do UV-VIs e b) IV para amostras PGBG de dopadas com íons terras raras.

#### Fonte: Elaborado pelo autor, 2018

Observa-se pelo gráfico que a transparência na região do visível foi afetada pelo aparecimento de bandas de absorção dos íons de terras raras.

A transparência nas regiões do UV-Vis e IV são bastante interessantes para vidros óxidos e um estudo das propriedades luminescentes foi realizado utilizando como fonte de excitação um laser de comprimento de onda de 980 nm. Este comprimento de onda coincide com o nível  ${}^{4}I_{13/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$  do Yb<sup>3+</sup> (sensibilizador), o qual funciona como um absorvedor melhor que o Er<sup>3+</sup> e o Tm<sup>3+</sup> devido à sua maior sessão de choque. Posteriormente, a radiação absorvida pelo itérbio é transferida para os íons érbio e túlio (ativadores), resultando em emissões que podem ser detectadas na região do infravermelho ~800 e 480 nm (Tm<sup>3+</sup>) e na região do visível ~500-580 nm e 643-688 nm (Er<sup>3+</sup>). Este fenômeno é conhecido como conversão ascendente de energia (*upconversion*), como observado na figura 57.

Estes sistemas podem ser aplicados em termometria óptica, pois não precisam de contato, oferecem uma resposta rápida, apresentam passividade eletromagnética e alta sensibilidade à variação de temperatura<sup>126</sup>.

Nos processos de conversão ascendente de energia, a intensidade de emissão de ( $I_{uc}$ ) é proporcional a intensidade de excitação ( $I_{exc}$ ) elevada a uma potência n, que representa o número de fótons absorvidos na região do infravermelho por fóton emitido no visível. Na figura 57b, o Log  $I_{uc}$  x Potência de Excitação (Log  $I_{exc}$ ) para as duas emissões observadas, mostram boa linearidade dos valores experimentais (R=0,99) exceto para a emissão da amostra de PGBG 5 no vermelho (R=0,96). Com base nos resultados obtidos (Figura 57b), o mecanismo de conversão ascendente de energia proposto envolve a absorção de dois fótons. Os valores inferiores a dois, indicam uma dependência dos níveis emissores do  $Er^{3+}$  com a temperatura<sup>126</sup>. A luz de excitação promove um aumento da temperatura devido a potência relativamente alta utilizada para as medições de luminescência.<sup>127</sup>

No mecanismo de absorção de dois fótons, os íons Yb<sup>3+</sup> são excitados ao estado  ${}^{2}F_{5/2}$  de onde transferem energia ao estado  ${}^{4}I_{11/2}$  dos íons  $Er^{3+}$ . A partir desse estado podem ocorrer essencialmente dois processos. Um primeiro processo é um decaimento não radiativo ao estado  ${}^{4}I_{13/2}$  e a intensificação da emissão em 1,5 µm. Pode ocorrer ainda a população do estado  ${}^{4}F_{7/2}$  a partir da absorção de um segundo fóton no estado excitado  ${}^{4}I_{11/2}$  com consequente emissão nas regiões do verde e do vermelho devido ao processo de conversão ascendente.



Figura 57 - Espectros de emissão no visível e cálculo do número de fótons para as amostras de PGBG 2, 5 e 6.
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018

Os dois mecanismos, predominantes no fenômeno de conversão ascendente de energia, são por estado de absorção excitado (EAE) e transferência de energia (TE), sendo o segundo duas ordens de grandeza maior que o primeiro. No mecanismo proposto por EAE (Figura 58), os íons  $Er^{3+}$  são excitados ao estado  ${}^{4}I_{11/2}$  a partir do estado fundamental  ${}^{4}I_{15/2}$  por interação com um laser

à 980 nm, onde um segundo fóton de mesma energia é absorvido excitando-os ao estado  ${}^{4}F_{7/2}$ , de onde podem decair de forma não radiativa para os estados  ${}^{2}H_{11/2} e {}^{4}S_{3/2}$ , emitindo nos comprimentos de onda de 525 e 545 nm, respectivamente pelas transições  ${}^{2}H_{11/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ ,  ${}^{4}S_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ . Os íons excitados nos estados  ${}^{2}H_{11/2} e {}^{4}S_{3/2}$ , também podem decair não radiativamente ao estado  ${}^{4}F_{9/2}$ , levando à emissão na região do vermelho em 670 nm pela transição  ${}^{4}F_{9/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ . No mecanismo TE, predominante em sistemas co-dopados com Yb<sup>3+</sup>, pois este íon absorve mais eficientemente em 980 nm, ocorre transferência de energia dos fótons absorvidos em 980 dos níveis  ${}^{2}F_{5/2}$  (Yb<sup>3+</sup>) para  ${}^{4}I_{11/2}$  (Er<sup>3+</sup>). A absorção de um segundo fóton a 980 nm excita os elétrons do nível  ${}^{4}I_{11/2}$  para níveis de maior energia. Através de processos não radiativos a energia diminui para níveis de menor energia  ${}^{2}H_{11/2}$ ,  ${}^{4}S_{3/2} e {}^{4}F_{9/2}$  que são níveis de energia do Er<sup>3+</sup> responsáveis pelas emissões em 524, 545 e 657 nm, respectivamente. Transferência de energia semelhante pode ocorrer entre os níveis  ${}^{2}F_{5/2}$  (Yb<sup>3+</sup>) e os níveis  ${}^{2}H_{9/2} e {}^{4}F_{7/2}$  do (Er<sup>3+</sup>). Além disto, pode ocorrer transferência de energia de modo semelhante entre o Yb<sup>3+</sup> e o Tm<sup>3+</sup> onde os níveis  ${}^{2}F_{5/2}$  do Yb<sup>3+</sup> transferem emergia para os níveis  ${}^{3}H_{5}$ ,  ${}^{3}F_{2}$ ,  ${}^{3}F_{3}$  e  ${}^{3}H_{5}$  do Tm<sup>3+</sup>.



**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  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+} e Tm^{3+}$ .

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019

A Figura 59 mostra o espectro de conversão ascendente de energia da amostra tri-dopada após excitação a 980 nm estendido até 850nm.



**Figura 59** - Espectros 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  $\text{Tm}^{3+}$  excitado a 980 nm.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018

A emissão do  $\text{Tm}^{3+}$  é bastante reduzida pela sua baixa concentração, pela competição por fótons com íons  $\text{Er}^{3+}$  e pela absorção da matriz vítrea, como observado anteriormente na figura 56a), como consequência a cor verde predomina, como pode ser observado no diagrama de cromaticidade mostrado na Figura 60.



Figura 60 - Diagrama de cromaticidade para as amostras PGBG2, 5 e 6. Fonte: Elaborado pelo autor, 2018

Com base nestes dados um sistema emissor de luz branca não poderá ser obtido. Entretanto, a emissão em 800 nm pode eventualmente ser explorada para imageamento. Outra possibilidade é aproveitar então há amplificação do sinal devido a presença dos íons terras raras na região do infravermelho. A Figura 61a mostra que neste sistema ainda pode ser explorada esta amplificação devido a presença dos íons  $Tm^{3+}$ . A Figura 61b mostra a emissão característica do  $Er^{3+}$  na região do infravermelho próximo correspondente a transição  ${}^{4}I_{13/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$  centralizada a 1550 nm após excitação com laser em 980 nm. Uma ampla faixa de emissão é observada em vidros, enquanto que as bandas mais estreitas observadas em 1535 e 1554 nm são decorrentes de níveis Stark da emissão do  $Er^{3+}$  em fase cristalina.



**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.



Observa-se pela Figura 61 que o aumento na proporção de  $Tm^{3+}$  em relação a  $Er^{3+}$  provoca um aumento na emissão em 1650 nm caracterizado pela banda de emissão do  $Tm^{3+}$  referente a transição entre os níveis  ${}^{3}F_{4} \rightarrow {}^{3}H_{6}$ .

Novas proporções dos íons terras raras foram testadas para verificar a relação entre estas proporções e o fenômeno de conversão ascendente de energia. A Tabela 11 apresenta as novas composições testadas.

	PbO	GeO <sub>2</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Espessura (mm)
HMOG 1.1	39,20	19,60	24,50	14,70	0,33	1,33	0,33	1,65
HMOG 2.1	39,27	19,63	24,54	14,73	0,33	1,33	0,17	1,81
HMOG 3.1	39,20	19,60	24,50	14,70	0,5	1,33	0,17	1,97
HMOG 4.1	39,13	19,57	24,46	14,67	0,67	1,33	0,17	1,84
HMOG 5.1	39,27	19,63	24,54	14,73	0,42	1,33	0,083	2,02
HMOG 6.1	39	19,3	24,24	14,39	0,42	1,33	1,32	1,96

Tabela 11 - Novas composições do PGBG dopado com terras raras (3% molar)

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018

Nos testes das novas proporções as amostras continuaram apresentando transparência na região do visível até 450 nm (Figura 62) e o fenômeno da conversão ascendente de energia mostrou dependência da potência aplicada (Figura 63).



Figura 62 - Espectros de absorbância na região do UV-Vis para amostras de HMOG. Fonte: Elaborado pelo autor, 2018

O cálculo do número de fótons envolvidos no up conversion para estas novas amostras foi feito como descrito anteriormente. Com base nos resultados obtidos (Figura 63), conclui-se novamente que o mecanismo de conversão ascendente de energia proposto envolve a absorção de dois fótons. O interessante deste novo estudo foi a observação que dependendo da proporção de Er e Tm utilizadas pode-se intensificar a emissão na região do verde ou do vermelho, como observado na Figura 63.



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. Fonte: Elaborado pelo autor, 2018

A emissão predominante com as novas proporções de íons terra rara continua sendo o verde como pode-se observar no diagrama de cromaticidade mostrado na Figura 64. As proporções utilizadas não alteraram significativamente a emissão do material.



Figura 64 - Diagrama de cromaticidade para as amostras de HMOG. Fonte: Elaborado pelo autor, 2018

5.5 Crescimento de Cristais em Matrizes Vítreas.

Devido à presença de cristais em algumas composições vítreas e também devido ao fato das vitro-cerâmicas serem transparentes, decidiu-se explorar essas propriedades e um estudo para a determinação da fase cristalina e de suas propriedades ópticas foram realizadas. Estes dados serão discutidos a seguir:

Embora a matriz vítrea de PGBG contendo íons  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  e  $Tm^{3+}$  tenha sido caracterizada visualmente como transparente (Figura 65a), observa-se a presença de formações cristalinas cúbicas com dimensões de até 100 µm. (Figura 65b).



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 uncololored. Fonte: Elaborado pelo autor, 2018

Estes cristais estavam espalhados pelo volume da matriz, então, a caracterização usando difração de raios-X e EDS foram feitas no intuito de identificar qual a natureza da fase cristalina. A difração de Raios X da composição vítrea sem terras raras apresentou apenas um halo, característico de materiais amorfos (inserido na Figura 66). A Figura 66 mostra a difração de raios

X da vitro-cerâmica juntamente com o espectro simulado. Como observado, a difração apresenta, além do halo referente a fase amorfa em 29 °, estreitos picos de difração em 18 °, 36 ° e 56 °. A partir das medidas de DRX feitas no equipamento Bruker D8 Advence focalizando no cristal, foi possível identificar e quantificar a fase cristalina, utilizando o método de Rietveld (TOPAS-Academic v6.0). Refinando os dados, foi possível combinar a fase obtida com a fase cristalina referenciada Yb<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (PDF-ICDD: 73-1373), com o grupo espacial Ia-3d. A fração amorfa foi corrigida com o fundo usando a função Chebychev. A célula unitária foi refinada e o parâmetro celular obtido foi a = 12,229 (2). A orientação preferencial foi corrigida com o modelo March Dollase



**Figura 66:** Difratograma de Raios X do Yb<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> cristalino, experimental e simulado do cristal encontrado na amostra de PGBG 6. Gráfico inserido da matriz vítrea PGBG.

A Tabela 12 resume os resultados obtidos pela simulação e também os parâmetros encontrados na literatura substituindo os íons terras raras na célula cúbica. Pode-se observar que o grupo espacial para todos os cristais são idênticos e o parâmetro "a" é ligeiramente diferente devido a diferença dos raios iônicos de cada íon de terra rara.

	Número PDF	Sistema	Grupo Espacial	a
PGBG6		cubic	Ia-3d	12.229
Er3Ga5O12	12-769	cubic	Ia-3d	12.255
Tm <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	23-589	cubic	Ia-3d	12.228
Yb3Ga5O12	73-1373	cubic	Ia-3d	12.204

Tabela 12 – Dados obtidos após simulação Rietveld para a amostra PGBG 6 e para referências.

Usando os dados contidos no arquivo PDF-ICDD: 73-1373 e o programa Mercury foi possível obter a estrutura tridimensional da célula unitária e do empacotamento para a formação da estrutura cristalina. Estes resultados estão mostrados na Figura 67.



Figura 67: Simulação da estrutura do cristalina obtida pelo software Mercury, com base no arquivo PDF: 73-1373.

A descrição da estrutura do  $RE_3Ga_5O_{12}$  pode ser genericamente representada por poliedros de  $GaO_6$  e  $GaO_4$  ligados por um átomo de oxigênio formando cadeias 3D ao longo da rede e criando cavidades dodecaédricas que podem ser ocupadas pelas terras raras <sup>114</sup>.

Devido à proximidade dos parâmetros de rede e estrutura se torna muito difícil precisar com exatidão a distribuição dos íons terra raras no cristal. Contudo, através das análises mostradas a seguir obtêm-se evidências de que estes íons estão presentes tanto dentro como fora da fase cristalina.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018

A distribuição dos elementos na amostra do PGBG6 foi estudada por meio de mapeamento usando um MEV e por análise de EDS e os resultados podem ser vistos nas Figuras 68 e 69, respectivamente. Essas medições foram feitas após o polimento da vitro-cerâmica até a exposição dos cristais na superfície. A região mais escura no centro da imagem SEM corresponde ao cristal, enquanto as regiões mais claras são vítreas. Na Figura 69, observa-se a distribuição dos elementos químicos contidos no vidro e no cristal. Na região escura, predominam os elementos Ge, Ga e as três terras raras, Yb, Er e Tm. A análise também exclui a presença de elementos Bi e Pb no cristal. A presença de Ge e Ga no cristal vem do fato de que esses elementos têm números atômicos muito próximos e, consequentemente, suas energias de ligação, dificultando a separação de ambos os sinais. No entanto, combinando esses dados com o estudo Rietveld, podemos sugerir fortemente que o elemento gálio deve estar presente no cristal e não o germânio. A mesma analogia foi utilizada para íons de terras raras, já que os elementos são vizinhos na tabela periódica, eles têm energias de ligação muito próximas. Por esse motivo, o mapeamento indica a presença de Yb, Er e Tm. Como será discutido a seguir, para dados de luminescência, devemos considerar que todos os três elementos podem estar nos cristais. No entanto, também observa-se os elementos dispersos em toda a superfície da amostra, porque a cristalização ocorre apenas parcialmente e, por essa razão, parte dos íons também permanece na fase vítrea. A presença dos íons terras raras na fase cristalina é de grande interesse pois apresentam sua emissão amplificada em sistemas cristalinos.



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.
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018

A Figura 69 mostra a curva de EDS obtida da superfície do cristal, onde foi possível identificar a presença de todos os elementos presentes. Novamente, devido a proximidade das energias do Ge e Ga, bem como do Yb, Er e Tm, todos os elementos são identificados numa mesma região.



Figura 69 - Espectro SEM-EDS da superfície do cristal na amostra de PGBG 6. Fonte: Elaborado pelo autor, 2018

As propriedades estruturais e a influência das terras raras nos arranjos dos átomos foram comparadas usando espectroscopia Raman. A Figura 70a mostra os espectros Raman para as amostras PGBG e PGBG6. Como pode ser observado, a adição de terras raras leva a mudanças no espectro, principalmente porque a fonte de laser a 632 nm excita os níveis superiores de Er<sup>3+</sup> e Tm<sup>3+</sup> e, como consequência, emissões de níveis mais baixos de energia são observadas na mesma região. Na Figura 70b é mostrada a deconvolução do espectro Raman para a amostra PGBG. O Raman é bastante similar a outros vidros germano-galatos<sup>9,124-130</sup> com bandas de absorção predominantes em torno de 400 e 750 cm<sup>-1</sup>. A deconvolução foi feita com base nos trabalhos de F. Miyaji e colaboradores e S.Q. Man e colaboradores,<sup>103,104</sup> e as designações para todas as faixas estão resumidas na Tabela 13.

As bandas a 130 cm<sup>-1</sup> podem ser atribuídas a unidades  $BiO_6$  ou  $PbO_n$ , enquanto aquela em 199 cm<sup>-1</sup> é atribuída aos modos de grupo das mesmas unidades. No entanto, devido às semelhanças entre os poliedros  $GeO_4$  e  $GaO_4$ , é bastante complicado separar uma vibração da outra e neste trabalho ambas as contribuições serão tratadas juntas e chamadas de Ga (Ge). Na região em torno de 400 cm<sup>-1</sup> existem ligações de Ga (Ge) -O-Bi (ou Pb) enquanto na região de 525 e 576 cm<sup>-1</sup> são encontradas as vibrações provenientes dos poliedros GaO<sub>4</sub> e GeO<sub>4</sub>. Nas frequências mais altas, identificamos os modos de estiramento de Ga (Ge) -O- envolvendo os oxigênios nãoligantes.<sup>106,107</sup>

Amostra	Nº de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Tipo de vibração	Referência
	130	$BiO_6$ or $PbO_n$ (n=3,4)	104-105
	199	Bi-O or Pb-O (group modes)	104-105
-	401	Ga(Ge)-O-Pb or Ga(Ge)-O-Bi	104
ebg	525	Ga(Ge)-O-Ga(Ge)	104
-	576	Ga(Ge)-O-Ga(Ge)	104
	681	Ga(Ge)-O <sup>-</sup>	104-105
	747	Ga(Ge)-O <sup>-</sup>	104,105,106

Tabela 13 - Atribuições Raman após a desconvolução da amostra de vidro PGBG.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018

Como dito anteriormente, para amostras contendo terras raras não foi possível explicar o espectro vibracional, uma vez que a emissão da terra rara muda completamente a sua forma, isto ocorre porque o detector Raman é mais sensível a luminescência das terras raras do que das emissões decorrentes das vibrações. Outras medidas (usando laser a 1064 nm) foram feitas para tentar resolver tais inconvenientes, no entanto, em tal número de onda, as emissões de Tm<sup>3+</sup> também são importantes e não foram observados espectros da parte vibracional.




Fonte: Elaborado pelo autor, 2018

No entanto, usando o microscópio, acoplado ao espectrômetro Raman, foi possível coletar os espectros de emissão do vidro e dos cristais (micro-luminescência) utilizando a excitação em 632 nm. Na Figura 71 são mostrados os resultados da conversão descendente de energia (downshifting). Confirmando os dados de mapeamento, observamos emissões decorrentes das fases de vidro e cristal. Quando o espectro é coletado na superfície do vidro, onde não parece haver cristais, a curva de emissão é semelhante àquela obtida para materiais amorfos. Por outro lado, quando o espectro é obtido no cristal, o espectro de emissão é mais parecido com os que surgem dos cristais, onde os níveis Stark de ambos os íons  $Er^{3+}$  e  $Tm^{3+}$  são mais evidentes. As principais emissões estão representadas no diagrama de energia inserido na Figura 71.



**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  $Er^{3+} e Tm^{3+}$ .

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019

A micro-luminescência permite estudar a luminescência do cristal. Os cristais são excitados ao focar um feixe de luz, neste caso de comprimento de onda 632 nm sobre eles. Usando uma lente objetiva, são alcançados diâmetros de ponto de excitação de algumas centenas de nanômetros. A luminescência é coletada pela mesma lente objetiva e separada do feixe de excitação usando um espelho dicróico. Sendo assim, o espectrômetro de Micro-Raman nos permite medir o espectro de emissão dos cristais individuais.

. A razão pela qual a quantidade de terras raras foi 2 mol% de Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,5 de  $Er_2O_3$ e 0,5 de Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> está relacionada ao fato bem conhecido de que os íons itérbio têm maior seção de choque transversal que  $Er^{3+}$  e Tm<sup>3+ 112</sup>, e por esta razão, é um absorvedor muito melhor de energia quando excitado a comprimento de onda de 980 nm e pode, posteriormente, transferir esta energia para os outros íons, aumentando sua eficiência de emissão. Este é um efeito conhecido chamado conversão ascendente de energia.<sup>9</sup>. Quando ocorre conversão ascendente entre os íons Yb <sup>3+</sup> e Er <sup>3+</sup>, podem ser esperadas três emissões do estado excitado de Er <sup>3+</sup>, sendo duas no verde (525 e 550 nm) e a outra no vermelho (660 nm), correspondendo as transições  ${}^{2}H_{11/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ ,  ${}^{4}S_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$  e  ${}^{4}F_{9/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ , respectivamente. Esperamos duas emissões intensas de conversão ascendente de energia decorrentes do Tm<sup>3+</sup> como já observado em outros sistemas vítreos<sup>137</sup>, no entanto, no nosso caso, a emissão azul é muito fraca, mas ainda pode ser observada em ~ 480 nm e corresponde à transição  ${}^{1}G_{4} \rightarrow {}^{3}H_{6}$   ${}^{125}$ . Por outro lado, a emissão do Tm<sup>3+</sup> no infravermelho próximo é muito intensa e é observada em ~ 800 nm ( ${}^{1}G_{4} \rightarrow {}^{3}H_{5}$ ) (Figura 58). Estes resultados demonstram que a conversão ascendente e de energiaacontecem ao mesmo tempo e estão competindo por fótons, mas mesmo assim, a emissão na região do verde ainda é intensa como discutido anteriormente. A imagem do microscópio óptico (Figura 72) mostra a emissão verde proveniente, principalmente da fase cristalina quando o vidro é exposto a radiação de comprimento de onda 980 nm a partir de um laser de estado sólido. Essa observação corrobora com as afirmações discutidas anteriormente, de que as terras raras estão presentes na fase cristalina.



**Figura 72** - Imagem obtida com microscópio óptico da vitrocerâmica 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<sup>3+</sup> observada principalmente na fase cristalina).

## Fonte: Elaborado pelo autor, 2018

Ambas as emissões decorrentes de Er<sup>3+</sup> e Tm<sup>3+</sup> demonstram interesse comercial. Embora os sistemas dopados com érbio tenham sido utilizados como sondas em nanotermômetros (usando o efeito conversão ascendente)<sup>126,131</sup> e sistemas de telecomunicações (usando o conversão

descendente),<sup>132</sup> o acréscimo de Tm<sup>3+</sup> tem sido estudado para geração de luz branca<sup>133</sup> e bioimagem no infravermelho próximo (750-1000 nm) aplicado a tecidos biológicos com penetração de luz mais profunda e maior contraste de imagem<sup>133</sup>. No que diz respeito ao diagrama do nível de energia, os mecanismos de transferência de energia do Yb<sup>3+</sup> para o Er<sup>3+</sup> e o Tm<sup>3+</sup> são muito conhecidos<sup>135-</sup> <sup>137</sup>. A Figura 58 mostrada anteriormente resume todas as emissões que foram discutidas e podem ocorrer neste sistema.

## 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 REGa<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (mais conhecidas do inglês como "galium garnets"). Este resultado é promissor, pois sugere uma técnica mais simples para a obtenção de monocristais.

## **Trabalhos Futuros**

Os resultados obtidos nesta tese ainda podem ser explorados dos seguintes pontos de vista:

- Vidros PTR: Promover a irradiação utilizando um laser na região do UV que seja mais efetivo na redução da prata para que, posteriormente, possam ser gravadas as redes após o tratamento térmico.
- Diminuir a quantidade de água nos precursores e, como consequência, nos vidros aumentando a transmitância na região do infravermelho (síntese em câmera seca)
- Estudar qual a maneira mais efetiva de induzir a nucleação da prata para que se possa, posteriormente, controlar a cristalização em escala nanométrica da fase de fluoreto e obter maior eficiência de difração
- Vitro-cerâmicas luminescentes: Explorar mais profundamente a possibilidade de utilizar os vidros para opto-termometria utilizando o efeito de conversão ascendente de energia e avaliar o potencial destas matrizes para imageamento na região do invravermelho próximo.
- Explorar a síntese de monocristais usando as fases diferentes fases cristalinas de e avaliar suas propriedades ópticas e magneto-ópticas REGa<sub>5</sub>O<sub>12</sub>.

## 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 efficience 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-thermorefractive 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. Fundaments 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.; GONÇALVEZ, 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 photothermo-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 Enginnering**, 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 Enginnering**, 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. **Physsics 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 photothermo-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 photothermo-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 nanocrystals 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-Crysttalline 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 photothermo-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 ad 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 apllications 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.; INOUYE, 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<sup>3+</sup> in chloride glasses based on ZnCl<sub>2</sub> or CdCl<sub>2</sub>. **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<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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<sup>3+</sup> doped LiNbO<sub>3</sub> 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<sup>3+</sup> in ZrF<sub>4</sub>-BaF<sub>2</sub>-LaF<sub>3</sub> 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  $Er^{3+}/Yb^{3+}$  doped heavy metal  $Bi_2O_3$ –Na<sub>2</sub>O–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–GeO<sub>2</sub> 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<sup>3+</sup> 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<sup>3+</sup> 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. Er<sup>3+</sup>:Y<sup>3+</sup> codoped lead fluoroindogallate 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 Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 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 PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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  $Er^{3+}-Yb^{3+}$  doped aluminum oxide waveguides. **Optical Materials**, v. 21, p. 705-712, 2003.

106 ELAHI, M.; SOURI, D. Study of Optical Absoption and Optical Band Gap Determination of Thin Amorphous TeO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub> 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  $Ce:Y_3Al_5O_{12}$  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 SbPO<sub>4</sub>-GeO<sub>2</sub> glass system. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 500, p. 133-140, 2018.

110 SAINE, 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 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 (Eu<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) and Eu<sub>3</sub>GaO<sub>6</sub>: 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 Lu<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 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 Ce:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 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-URRIOS, D.; JAYASANKAR, C.K.; MUÑOZ, A.; LAVÍN, V. Synthesis, structure and luminescence of Er<sup>3+</sup> doped Y<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 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 Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. **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 Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: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<sub>2</sub> doping on structure and spectroscopic properties of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–GeO<sub>2</sub>–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–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<sup>3+</sup>-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  $Er^{3+}/Yb^{3+}$  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 Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped SbPO4-GeO<sub>2</sub> 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 BaO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub> 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. **Vibracional 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.; GONÇALVEZ, 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 Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup> triply doped heavy metal oxide glasses. **Optical Materials**, v. 33, p. 1916-1920, 2011.

134 NYK, M.; KUMAR, R.; OHULCHANSKYY, 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<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> 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. Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup>-Tm<sup>3+</sup> 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. Tripledoped KMnF<sub>3</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> 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 KY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> single crystals co-doped with Yb<sup>3+</sup> ions. **Journal of Luminescence**, v. 115, p. 131-137, 2005