



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Maicon Douglas Capitani de Macedo

Caracterização estrutural, espectroscópica e estudo da transferência de energia em vidros boratos dopados e codopados com Nd^{3+} e Yb^{3+}

Maringá
2026

Maicon Douglas Capitani de Macedo

Caracterização estrutural, espectroscópica e estudo da transferência de energia em vidros boratos dopados e codopados com Nd^{3+} e Yb^{3+}

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física, Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Jurandir Hillmann Rohling

Coorientador: Prof. Dr. Antonio Medina Neto

Maringá
2026

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central Maria Grazia Zolet - UEM, Maringá - PR, Brasil)

M141c

Macedo, Maicon Douglas Capitani de

Caracterização estrutural, espectroscópica e estudo da transferência de energia em vidros boratos dopados e codopados com Nd^{3+} e Yb^{3+} / Maicon Douglas Capitani de Macedo. -- Maringá, PR, 2026.

54 f. : il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Jurandir Hillmann Rohling.

Coorientador: Prof. Dr. Antonio Medina Neto.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física (Acadêmico), 2026.

1. Vidros boratos. 2. Íons de terras raras. 3. Neodímio. 4. Itérbio. 5. Transferência de energia. I. Hillmann Rohling, Jurandir, orient. II. Medina Neto, Antonio, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física (Acadêmico). IV. Título.

CDD 23.ed. 537.5352

Elaine Cristina Soares Lira - CRB-9/1202

MAICON DOUGLAS CAPITANI DE MACEDO

Caracterização estrutural, espectroscópica e estudo da transferência de energia em vidros boratos dopados e codopados com Nd³⁺ e Yb³⁺

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre.

Aprovado em: Maringá, 29 de maio de 2026.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Jurandir Hillmann Rohling – DFI/UEM
Orientador – Presidente

Prof. Dr. Marcio José Barboza – UFMA
Membro Externo

Prof^ª. Dr^ª. Francielle Sato – DFI/UEM
Membro Interno

RESUMO

Neste trabalho foram sintetizados e caracterizados vidros boratos de sódio-cálcio dopados com Nd^{3+} , Yb^{3+} e codopados com $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, com o objetivo de investigar suas propriedades estruturais e espectroscópicas, especialmente os processos de emissão no infravermelho próximo e de transferência de energia entre os íons de terras raras. As amostras foram preparadas pelo método de fusão seguido de resfriamento controlado e caracterizadas por análise térmica diferencial, difração de raios X, espectroscopias FTIR, Raman, absorção óptica, luminescência e medidas de tempo de vida. Os difratogramas confirmaram o caráter amorfo das amostras, indicando que a incorporação dos íons Nd^{3+} e Yb^{3+} não induziu cristalização detectável. As análises por FTIR e Raman evidenciaram unidades estruturais típicas de vidros boratos, como grupos BO_3 , BO_4 e anéis boroxol, com discretas alterações estruturais associadas à dopagem. Os espectros de absorção óptica apresentaram as transições características do Nd^{3+} no visível e no infravermelho próximo, além da banda do Yb^{3+} na região de 900–1000 nm. As medidas de luminescência mostraram emissões do Nd^{3+} em torno de 880–900 nm, 1060 nm e 1320–1350 nm, bem como emissão do Yb^{3+} próxima de 950–1100 nm. Na amostra codopada, a emissão do Yb^{3+} sob excitação em 532 nm e 808 nm indicou a sensibilização do Yb^{3+} pelo Nd^{3+} . Essa interpretação foi reforçada pela redução do tempo de vida do Nd^{3+} na presença de Yb^{3+} , com eficiência de transferência de energia estimada em 23 (± 3)%. De modo geral, os resultados demonstram que a matriz borato de sódio-cálcio permite a incorporação simultânea de Nd^{3+} e Yb^{3+} , preservando o caráter vítreo e favorecendo processos de emissão e transferência de energia no infravermelho próximo, com potencial para aplicações fotônicas, lasers e amplificadores ópticos.

Palavras-chave: Vidros boratos. Íons de terras raras. Neodímio. Itérbio. Transferência de energia. Luminescência. Infravermelho próximo.

ABSTRACT

In this work, sodium-calcium borate glasses doped with Nd^{3+} , Yb^{3+} and codoped with $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ were synthesized and characterized to investigate their structural and spectroscopic properties, especially near-infrared emission processes and energy transfer between rare-earth ions. The samples were prepared by the melt-quenching method followed by controlled cooling and characterized by differential thermal analysis, X-ray diffraction, FTIR, Raman, optical absorption, and luminescence spectroscopy, as well as lifetime measurements. The diffractograms confirmed the amorphous nature of the samples, indicating that the incorporation of Nd^{3+} and Yb^{3+} ions did not induce detectable crystallization. FTIR and Raman analyses revealed typical structural units of borate glasses, such as BO_3 and BO_4 groups and boroxol rings, with slight local modifications associated with doping. The optical absorption spectra showed the characteristic Nd^{3+} transitions in the visible and near-infrared regions, as well as the Yb^{3+} band in the 900–1000 nm range. Luminescence measurements showed Nd^{3+} emissions around 880–900 nm, 1060 nm and 1320–1350 nm, as well as Yb^{3+} emission in the 950–1100 nm region. In the codoped sample, Yb^{3+} emission under 532 nm and 808 nm excitation indicated Yb^{3+} sensitization by Nd^{3+} . This interpretation was reinforced by the reduction of the Nd^{3+} lifetime in the presence of Yb^{3+} , with energy transfer efficiency estimated at 23 (± 3)%. Overall, the results demonstrate that the sodium-calcium borate matrix allows the simultaneous incorporation of Nd^{3+} and Yb^{3+} , preserving the glassy character and favoring near-infrared emission and energy transfer processes, with potential applications in photonics, lasers and optical amplifiers.

Keywords: Borate glasses. Rare-earth ions. Neodymium. Ytterbium. Energy transfer. Luminescence. Near-infrared.

Sumário

INTRODUÇÃO.....	1
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	4
2.1 Vidros	4
2.1.1 Definições e conceitos básicos	4
2.1.2 Transição vítrea e papel da taxa de resfriamento.....	6
2.1.3 Formadores de redes	8
2.1.4 Regras de formação de rede vítrea.....	8
2.1.5 Formação vítrea e cristalização.....	9
2.1.6 Classificação de óxidos.....	10
2.1.7 Influência da Desordem e Energia de Fônons	12
2.1.8 Relaxação Estrutural e mobilidade Iônica	12
2.1.9 Modelos Teóricos e a Rigidez da Rede	13
2.1.10 Versatilidade Composicional e Íons de Terras Raras	14
2.2 Vidros de Borato	15
2.2.1 Unidades estruturais e conectividade (BO3 ↔ BO4).....	15
2.2.2 Solubilidade de terras raras e efeitos locais	17
2.2.3 Aplicações.....	17
2.2.4 Transferência de energia $Nd^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$ em vidros boratos.....	18
MATERIAIS E MÉTODOS	19
3.1 Preparação das amostras	19
3.2 Composição e processo de fusão	20
3.3 Técnicas de caracterização.....	21
3.3.1 Análise térmica diferencial (DTA)	21
3.3.2 Espectroscopia de absorção óptica	22
3.3.3 Difratometria de Raios X (DRX).....	23
3.3.4 Espectroscopia FTIR-ATR	24
3.3.5 Espectroscopia Raman.....	25
3.3.6 Sistema de luminescência e tempo de vida.....	26
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
4.1 Análise térmica diferencial	29
4.2 Difratometria de Raios X.....	32

4.2 Espectroscopia FTIR-ATR	33
4.3 Espectroscopia Raman.....	35
4.4 Espectroscopia de Absorção Óptica	36
4.5 Espectros de Luminescência.....	37
4.6 Tempo de vida dos estados excitados	41
4.7 Transferência de Energia $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$	44
4.8 Potencial das amostras e escolha da matriz vítrea	46
CONCLUSÃO.....	49
REFERÊNCIAS.....	51

INTRODUÇÃO

Os materiais vítreos têm sido amplamente estudados nas últimas décadas devido à diversidade de suas propriedades e ao vasto campo de aplicações tecnológicas em que podem ser empregados [1-4]. Sua versatilidade estrutural, estabilidade química e facilidade de incorporação de diferentes espécies iônicas fazem deles um dos pilares no desenvolvimento de novas tecnologias e dispositivos ópticos [5].

Entre as diferentes famílias de vidros, os sistemas à base de óxido de boro (B_2O_3) se destacam por suas características singulares. Classificados como óxidos formadores de rede, esses materiais constituem matrizes hospedeiras promissoras para íons ativos, especialmente os pertencentes ao grupo das terras raras [5,6]. O estado trivalente é o mais comum e estável para a maioria dos lantanídeos, o que favorece sua incorporação e estabilidade em sistemas vítreos.

Os vidros boratos apresentam um conjunto de propriedades que os tornam especialmente propícios para aplicações ópticas e fotônicas. Possuem ampla janela de transparência, que se estende até a região do infravermelho, baixo ponto de fusão, o que possibilita processos de síntese mais simples e econômicos quando comparados a outros vidros, como de silicato, além de elevada estabilidade térmica e química. Outra vantagem é a capacidade de incorporar altas concentrações de íons de terras raras sem provocar cristalização ou degradação significativa de suas propriedades ópticas [7,8].

A dopagem dessas matrizes com íons de terras raras, como o neodímio (Nd^{3+}) e o itérbio (Yb^{3+}), possibilita a exploração de uma gama de fenômenos ópticos e fotônicos. Dentre eles, destacam-se:

1. Emissão no infravermelho próximo (NIR): O íon Nd^{3+} apresenta emissões de grande interesse tecnológico em torno de $1,06\mu\text{m}$ ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$) e $1,34\mu\text{m}$ ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$) [9], incluindo a faixa conhecida como “janela biológica” do infravermelho (1060nm) [2]. Já o Yb^{3+} exibe uma transição intensa centrada em 977nm ($^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$) [10].
2. Transferência de energia: Sistemas codopados com íons de terras raras apresentam processos eficientes de transferência de energia. No sistema $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, o Nd^{3+} atua como um doador primário de energia para o Yb^{3+} , transferindo energia do nível $^4F_{3/2}$ (Nd^{3+}) para o nível $^2F_{5/2}$ (Yb^{3+}). Esse processo de “*down-conversion*” é amplamente descrito na literatura sobre vidros borato e está associado ao aumento da emissão do Yb^{3+} na região do infravermelho próximo [10].
3. Amplificação óptica: As emissões no infravermelho de íons lantanídeos são amplamente empregadas em lasers de estado sólido, fibras ópticas e amplificadores utilizados em telecomunicações. Vidros dopados com Nd^{3+} e Yb^{3+} têm se mostrado excelentes meios ativos para amplificadores ópticos de alto desempenho [11].
4. Conversão ascendente e descendente de energia: Os íons de terras raras são essenciais em processos de “*up e down-conversion*”, que ampliam as possibilidades de aplicações em dispositivos fotônicos.

Esses fenômenos ópticos sustentam o desenvolvimento de tecnologias avançadas, como lasers de estado sólido, amplificadores, sensores luminescentes e termômetros ópticos, todos de grande relevância científica e industrial. No entanto, para otimizar a eficiência luminescente, é fundamental equilibrar processos radiativos e não radiativos. Concentrações excessivas de dopantes podem causar autoextinção, reduzindo a emissão e o desempenho dos dispositivos. Desta forma, compreender o papel da matriz vítrea e da energia do fônon é necessário para controlar as perdas não radiativas e maximizar a eficiência de luminescência [12].

Modificações na composição da rede, como a substituição parcial de modificadores (Na_2O e CaO), exercem forte influência sobre a estrutura local e a conectividade da matriz [13]. A adição de óxidos alcalinos altera a coordenação do boro, modificando as unidades estruturais (como triângulos BO_3^- e tetraedros BO_4^-) e o número de oxigênios não ligantes (NBO). Esses ajustes permitem refinar as propriedades ópticas, mecânicas e térmicas do material, adequando-o a diferentes aplicações [14].

Essas transformações estruturais são refletidas nos espectros Raman e Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), tornando essas técnicas espectroscópicas ferramentas

necessárias na caracterização dos vidros boratos. Elas possibilitam a identificação de unidades estruturais, a avaliação da conectividade da rede e a detecção de alterações induzidas pela dopagem ou codopagem.

Com isso, neste trabalho, foram investigados vidros à base de borato de sódio e cálcio dopados com Nd^{3+} , Yb^{3+} e codopados $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, com o objetivo de compreender os efeitos estruturais e espectroscópicos decorrentes da dopagem e codopagem. A codopagem $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ é de particular interesse devido ao seu potencial para aplicações fotônicas baseadas em Yb^{3+} .

Foram realizadas medidas de espectroscopia de absorção óptica, FTIR, Raman, difratometria de raios X (DRX), análise térmica diferencial (DTA), luminescência e tempo de vida, com o propósito de correlacionar as propriedades estruturais da matriz com os mecanismos de emissão e transferência de energia. As técnicas de absorção e tempo de vida permitem investigar processos radiativos e não radiativos. Já as espectroscopias Raman e FTIR permitem compreender como a estrutura local influencia os processos de emissão e transferência de energia, enquanto as medidas de tempo de vida auxiliam na estimativa da eficiência de transferência de energia entre os íons dopantes.

Por fim, este trabalho está organizado da seguinte forma: O Capítulo 1 apresenta a introdução e os objetivos do estudo; o Capítulo 2 traz a fundamentação teórica, abordando conceitos de vidros de borato, íons de terras raras e mecanismos ópticos; o Capítulo 3 descreve os materiais e métodos experimentais, incluindo síntese e técnicas de caracterização; o Capítulo 4 apresenta e discute os resultados obtidos, correlacionando as análises estruturais e espectroscópicas; e o Capítulo 5 apresenta as conclusões.

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Vidros

Apesar de ser um material amplamente empregado ao longo da história, viabilizando, por exemplo, avanços científicos como estudo das órbitas planetárias por meio dos telescópios, o vidro apresenta uma definição conceitual complexa. Uma formulação frequentemente adotada é descrevê-lo como um sólido não cristalino, entretanto, esta caracterização é imprecisa, pois tende a reunir sob o mesmo rótulo materiais que não exibem comportamento propriamente vítreo. Neste texto, são apresentadas as concepções de Shelby e Gupta sobre vidros, amplamente reconhecidas e aceitas pela comunidade científica [14,15].

Os materiais vítreos constituem uma ampla classe de sólidos não cristalinos que despertam grande interesse científico e tecnológico, tanto pela variedade de suas aplicações quanto pelos desafios relacionados à compreensão de suas propriedades estruturais, térmicas e ópticas. Embora o vidro esteja entre os materiais mais antigos produzidos pelo ser humano, sua estrutura desordenada e o fenômeno de transição vítrea continuam sendo temas de intenso estudo [16-19].

2.1.1 Definições e conceitos básicos

De modo geral, o vidro pode ser definido como um sólido amorfo obtido a partir do resfriamento rápido de um líquido fundido, processo que visa impedir a cristalização. Uma definição mais abrangente considera o vidro como qualquer material, inorgânico, orgânico ou

metálico, que, independentemente da técnica de processamento, apresente comportamento de transição vítrea [15], que será explicada mais à frente.

A ausência de arranjo atômico e periódico de longo alcance é uma característica universal dos materiais vítreos. Sua estrutura assemelha-se à da matéria líquida em estado sólido, e não a de um sólido cristalino. Apesar de não exibirem periodicidade de longo alcance, os vidros apresentam ordem de curto e médio alcance, associada à disposição local dos átomos e à forma como as unidades estruturais básicas se conectam. Essa organização confere ao material uma rigidez com energia comparável à da rede cristalina correspondente, ainda que sem a simetria típica dos cristais [14].

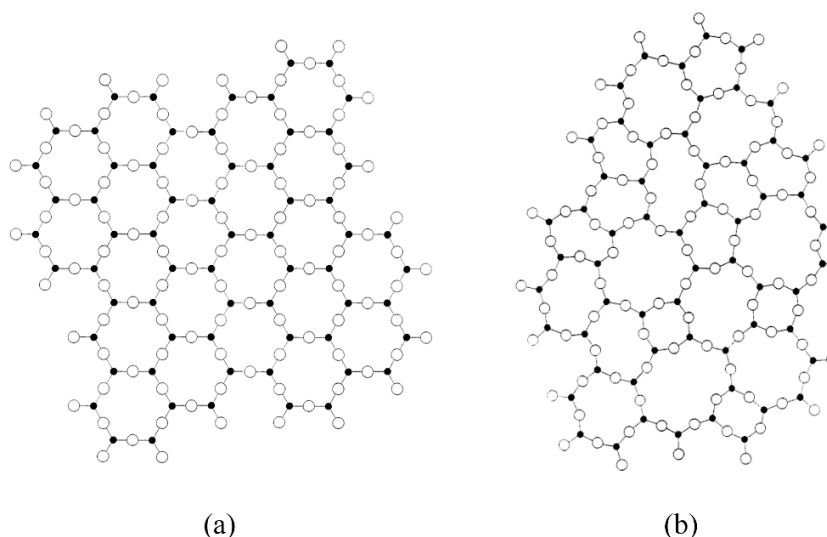
No exemplo clássico da sílica, a rede vítrea é composta por tetraedros de oxigênio em torno do silício, conectados preferencialmente por vértices (pontes de oxigênio), o mesmo motivo estrutural básico observado nas formas cristalinas. A diferença está na orientação relativa desses tetraedros, onde, no cristal, o ângulo entre as ligações Si-O de um oxigênio é praticamente invariável em toda a rede. No vidro, esse ângulo pode variar dentro de limites relativamente amplos à medida que atravessamos a estrutura [20]. Assim, a conectividade local (curto e médio alcance) é preservada, mas a repetição periódica estrutural é perdida. Essa comparação ajuda a entender por que vidros podem apresentar propriedades macroscópicas (como rigidez e módulo elástico) do mesmo ordenamento médio que um cristal, mesmo que careçam de simetria translacional [15].

Uma maneira clássica de ilustrar essa distinção, proposta por Zachariasen, é recorrer a um análogo bidimensional: uma rede cristalina (ordenada) de composição genérica A_2O_3 ao lado de uma rede vítrea (não periódica) com os mesmos blocos de construção, conforme ilustrado na Figura 2.1. Nas duas representações, os “poliedros” compartilham vértices, mas apenas no cristal a orientação relativa é repetida em toda a extensão, enquanto no vidro, ela flutua localmente. A partir desse esquema argumenta-se que a energia potencial média pode permanecer semelhante em ambos os casos, mesmo com a perda de periodicidade no vidro [20]. Isso reforça o caráter cinético da formação vítrea que veremos mais à frente.

Essas ideias fornecem a base conceitual para o restante desta fundamentação:

- A estrutura vítrea preserva arranjos estruturais locais (por exemplo, tetraedros SiO_4 ou triângulos BO_3) conectados por vértices;
- A ausência de repetição periódica surge da variabilidade angular entre unidades;
- Como consequência, propriedades sensíveis à conectividade local (Raman/FTIR) devem ser interpretadas tendo em vista este caráter desordenado, porém conectado.

Figura 2.1 - Esquema bidimensional representando a estrutura de (a) um cristal do composto A_2O_3 e (b) a forma vítrea do mesmo composto.



Fonte: Adaptado de Zachariasen (1932) [20].

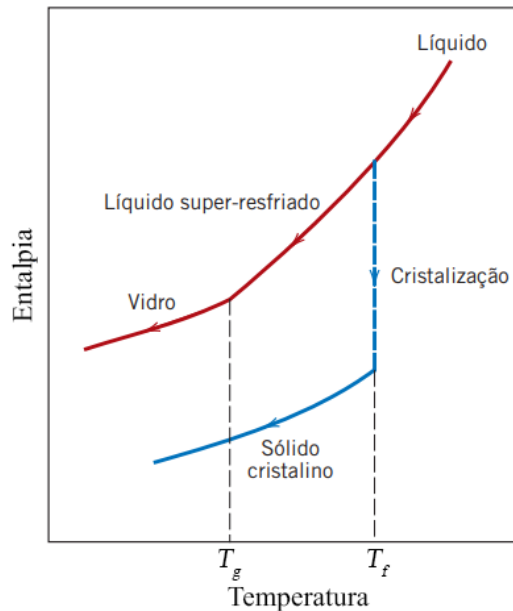
2.1.2 Transição vítrea e papel da taxa de resfriamento

O fenômeno de transição vítrea possui natureza cinética e depende da escala de tempo em que o resfriamento ocorre [14]. Quando um líquido acima de sua temperatura de fusão (T_f) é resfriado lentamente, suas unidades estruturais têm tempo suficiente para se organizar periodicamente, resultando na cristalização. Esse processo ocorre com uma descontinuidade em propriedades termodinâmicas, como a entalpia e o volume específico. Porém, quando o material passa por um choque térmico, e passa pela T_f sem cristalizar, obtém-se um líquido super-resfriado em estado metaestável. Se a taxa de resfriamento for suficientemente alta, as unidades estruturais perdem mobilidade antes que seja possível se organizar em uma rede periódica, e o sistema “congela” estruturalmente, dando origem ao vidro [6].

O comportamento da entalpia em função da temperatura para as fases líquida, cristalina e vítrea pode ser observado na Figura 2.2. Durante o resfriamento, se o líquido cristaliza, ocorre uma mudança brusca de entalpia na temperatura de fusão. No entanto, quando a cristalização é evitada, o material permanece como líquido super-resfriado até atingir uma faixa de temperatura em que sua mobilidade estrutural se torna muito reduzida. Essa região corresponde à transição vítrea, representada pela temperatura de transição vítrea (T_g). Abaixo de T_g , o material passa a se comportar como um sólido amorfo, pois sua estrutura já não consegue acompanhar as mudanças impostas pelo resfriamento. A posição de T_g não é fixa, pois depende

da taxa de resfriamento: resfriamentos mais rápidos tendem a deslocar T_g para temperaturas mais altas, enquanto resfriamentos mais lentos permitem maior relaxação estrutural e deslocam T_g para temperaturas mais baixas [21].

Figura 2.2 - Variação da entalpia em função da temperatura durante a formação de vidro e cristal.



Fonte: Adaptado de Callister et al. (2016) [21].

A transição vítrea é, portanto, caracterizada pela mudança gradual nas propriedades termodinâmicas do material. Diferentemente da fusão, que envolve absorção ou liberação de calor latente, a transição vítrea é frequentemente descrita como um processo de natureza semelhante a uma transição de segunda ordem, pois envolve variações contínuas de propriedades como entropia e volume. A temperatura de transição vítrea (T_g) não é um valor fixo, mas sim um parâmetro fortemente influenciado pela viscosidade do líquido e consequentemente, por fatores cinéticos. Em geral, T_g depende da composição química e da velocidade de resfriamento do material: quando o resfriamento ocorre mais lentamente, a entalpia do sistema acompanha o equilíbrio até um vidro de entalpia mais baixa. O arranjo atômico obtido nesse caso é característico de um líquido em equilíbrio a uma temperatura mais baixa do que a observada para um vidro formado por resfriamento rápido.

Embora o vidro seja um material metaestável, ele apresenta elevada estabilidade sob condições ambientais normais.

2.1.3 Formadores de redes

Do ponto de vista estrutural, os vidros de óxidos podem ser descritos como uma rede tridimensional contínua formada por poliedros de oxigênio que envolvem os cátions formadores de rede [20]. Esses formadores, também conhecidos como óxidos formadores de vidro, são capazes de, quando fundidos e resfriados sem cristalizar, originar um sólido amorfo estável. Em termos práticos, é a química desses óxidos que viabiliza a conectividade extensa da rede, garantindo que o material resultante exiba as propriedades macroscópicas típicas de um vidro, como transparência, rigidez em temperatura ambiente e ausência de periodicidade de longo alcance [8,22]. Entre os principais formadores, destacam-se SiO_2 (sílica), B_2O_3 e P_2O_5 . Além desses, outros exemplos incluem GeO_2 , As_2O_3 e Sb_2O_3 , nos quais as capacidades de formar vidros dependem de condições de composição e processamento [14,20].

As unidades estruturais básicas mais comuns em vidros de óxidos são tetraedros e triângulos de oxigênio interligados por vértices (ou, menos frequentemente, por arestas e faces). Em vidros de sílica, a unidade fundamental é o tetraedro SiO_4 , no qual o silício apresenta coordenação 4. Já em B_2O_3 vítreo, o boro tende a ocorrer preferencialmente como BO_3 (coordenação 3), formando triângulos que podem se organizar em anéis de boroxol, constituídos por seis membros alternando átomos de boro e oxigênio [22]. A conectividade da rede é descrita pela presença e pela organização de oxigênios ligantes (BO, *bridging oxygens*) e oxigênios não ligantes (NBO, *non-bridging oxygens*). No vidro de sílica pura, cada tetraedro SiO_4 liga-se por quatro oxigênios ligantes, caracterizando a unidade Q^4 [20]. O compartilhamento de vértices entre essas unidades é o que sustenta a conectividade tridimensional da rede vítrea.

2.1.4 Regras de formação de rede vítrea

A estrutura vítrea é tradicionalmente descrita com base nos princípios formulados por Zachariasen em 1932 [20], conhecidos como Regras para Formação de Vidros Óxidos [6]. Em seu artigo, o autor introduziu o conceito de “rede vítrea” para descrever a estrutura dos vidros.

De acordo com as regras, a formação de um óxido vítreo pode ocorrer se forem atendidas as seguintes condições:

1. Cada átomo de oxigênio estiver ligado a, no máximo, dois átomos formadores da rede.
2. O número de átomos de oxigênio ao redor do cátion formador da rede deve ser pequeno, geralmente igual a 3 ou 4.

3. Os poliedros de oxigênio devem compartilhar apenas vértices entre si, e não arestas ou faces.
4. Pelo menos três vértices de cada poliedro de oxigênio devem ser compartilhados.

2.1.5 Formação vítrea e cristalização

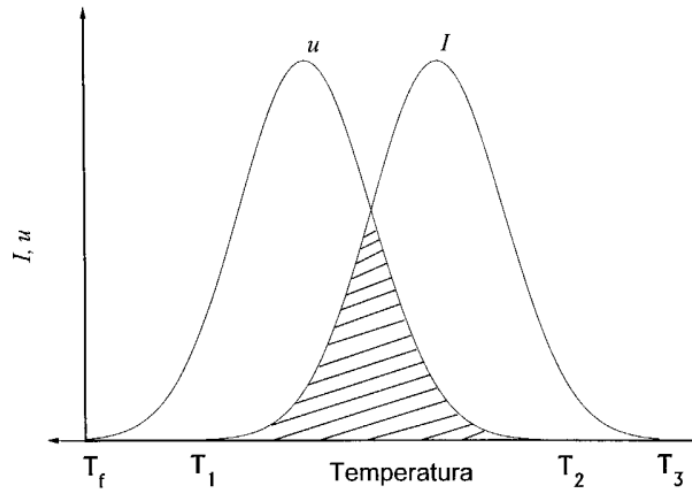
Estabelecida a natureza cinética da transição vítrea e o papel central da taxa de resfriamento, podemos discutir como a formação do vidro compete com a cristalização. Em termos práticos, o vidro é um estado metaestável, que se forma quando o material é resfriado rápido o suficiente para inibir a reorganização atômica necessária à cristalização, mas pode cristalizar se for posteriormente submetido a tratamentos térmicos adequados [15,22]. Assim, a capacidade de formação vítrea pode ser entendida como a resistência do sistema à cristalização durante o resfriamento. Composições que exibem maior viscosidade nas proximidades da fusão e faixas mais largas de super-resfriamento ampliam a janela de processamento, facilitando a obtenção do estado vítreo [23].

A cristalização envolve dois processos acoplados: nucleação e crescimento. Para que um núcleo cristalino se torne estável, o sistema precisa transpor duas barreiras. A primeira é termodinâmica, porque o cristal tende a reduzir a energia livre de volume em relação ao fundido, mas a criação de uma nova interface entre cristal e líquido implica um custo superficial. A segunda é cinética, pois a transformação exige rearranjos atômicos que dependem da mobilidade estrutural. O equilíbrio entre esses efeitos gera um tamanho crítico de núcleo: aglomerados menores tendem a se dissolver, enquanto aglomerados maiores têm maior probabilidade de crescer [21,24].

Como as taxas de nucleação e as velocidades de crescimento apresentam dependências distintas com a temperatura, a taxa de resfriamento influencia decisivamente a propensão à desvitrificação e a microestrutura final, por exemplo, o tamanho, a morfologia e a fração de cristais formados [25]. Em geral há uma faixa de temperatura em que a nucleação é favorecida e outra em que o crescimento é mais eficiente. Com o controle dessas temperaturas é possível reduzir o risco de cristalização indesejada ou induzir uma nucleação interna e homogênea, como pode ser observado na Figura 2.3.

Essa moldura termodinâmico-cinética orienta as escolhas de composição e de parâmetros térmicos, além de fundamentar a interpretação de sinais de cristalização residual nas técnicas de caracterização estrutural e espectroscópica (Como DRX, Raman, FTIR e eventuais variações calorimétricas).

Figura 2.3 - Variação da taxa de nucleação (I) e taxa de crescimento (u) em função da temperatura.



Fonte: Araujo (1998) [24].

2.1.6 Classificação de óxidos

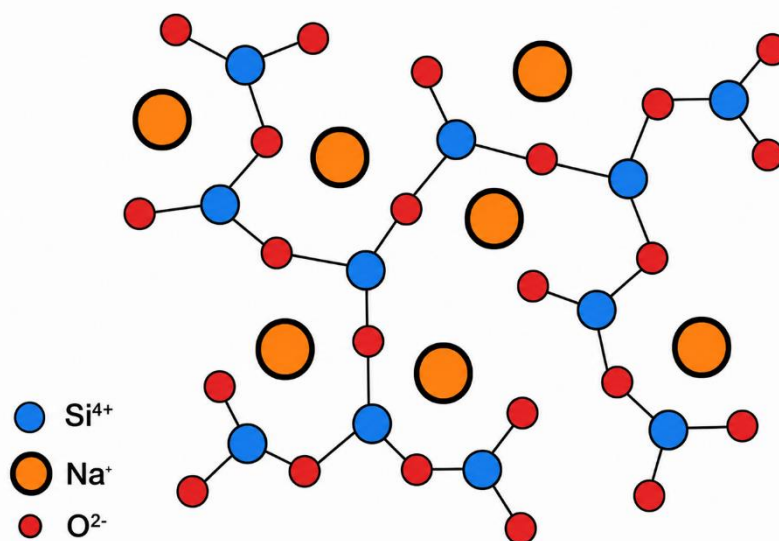
1. Formadores de Rede: correspondem aos óxidos que, quando fundidos e resfriados rapidamente, são capazes de formar vidros. Esses óxidos são responsáveis pela construção da estrutura de rede tridimensional contínua e aleatória que constitui a base do material vítreo. Exemplos clássicos de óxidos formadores de rede incluem SiO_2 (sílica), B_2O_3 e P_2O_5 .
2. Modificadores de Rede: são cátions que estabelecem ligações altamente iônicas com o oxigênio, possuindo baixas eletronegatividades. Esses cátions não são capazes de atuar como formadores de rede por si mesmos. Quando adicionados à composição do vidro, os modificadores quebram ligações covalentes entre os poliedros estruturais, introduzindo oxigênio não ligantes (NBOs, O^-), criando lacunas em que se “acomodam”, reduzindo a conectividade da rede como ilustrado na Figura 2.4. Entre os principais cátions modificadores, temos os metais alcalinos (Na^+ , K^+ , Li^+), os metais alcalino-terrosos (Ca^{2+} , Ba^{2+}) e o óxido de chumbo (PbO). Esses cátions modificadores devem possuir grande raio iônico e baixa carga, pois cátions pequenos e altamente carregados tendem a favorecer a desvitrificação (cristalização). A introdução desses óxidos, como os óxidos alcalinos, reduz a temperatura de fusão do vidro, embora possa comprometer propriedades como a durabilidade química. Esse aumento na concentração de NBOs provoca mudanças significativas nas propriedades físicas do

vidro, incluindo a redução de viscosidade, o aumento da expansão térmica e alterações na condutividade iônica. A substituição de íons alcalinos, mais móveis por íons alcalino-terrosos, menos móveis (R^{2+}), tende a reduzir a mobilidade iônica e melhorar a durabilidade química do material.

3. Óxidos Intermediários: são aqueles que, por si só, não formam vidros, pois não apresentam as características estruturais necessárias para a formação vítrea. No entanto, podem integrar a rede vítrea quando estão presentes em conjunto com um óxido formador de vidro. Esses óxidos estabelecem ligações com o oxigênio que são ligeiramente mais iônicas do que aquelas formadas pelos óxidos formadores de rede e exibem um comportamento intermediário entre formadores e modificadores. Entre os principais exemplos estão o óxido de alumínio (Al_2O_3), o óxido de titânio (TiO_2) e o óxido de magnésio (MgO).

A adição de óxidos intermediários, como alumina ou gália, tende a reduzir a concentração de oxigênios não ligantes (NBOs) e aumentar a conectividade da rede, o que resulta em um aumento significativo na viscosidade e no módulo de elasticidade do material. Em determinadas condições, esses óxidos podem comportar-se como formadores de vidro.

Figura 2. 4: Ilustração da quebra de ligações Si–O–Si causada pela introdução de um óxido modificador.



Fonte: Adaptado de Alzahrani (2022) [6].

2.1.7 Influência da Desordem e Energia de Fônons

Em vidros, as propriedades dinâmicas dos íons lantanídeos diferem significativamente daquelas observadas em cristais simples. Essa diferença decorre, em grande parte, da interação dos íons com as vibrações localizadas da matriz vítrea. A energia dos fônons está diretamente relacionada aos processos de desativação não radiativa, que ocorrem por meio de transições multifônicas [12]. Sistemas vítreos com baixas energias de fônons são particularmente desejáveis para determinadas aplicações ópticas e luminescentes, uma vez que minimizam as perdas não radiativas.

Os vidros boratos, por outro lado, são tipicamente um hospedeiro que envolve uma alta probabilidade de fenômenos não radiativos, o que pode impor limitações para aplicações luminescentes. Essa energia está associada ao caráter iônico ou covalente das ligações químicas: quanto mais iônicas forem as ligações, maior tende a ser a energia dos fônons [22,26].

Em sistemas boratos, a introdução de modificadores de rede, como o Na_2O , provoca uma mudança na coordenação do boro, de BO_3 para BO_4 , o que resulta em um fortalecimento da rede vítrea [6,14]. A força efetiva da ligação metal-oxigênio (MO) em vidros boratos alcalino-terrosos aumenta na ordem de Ba para Mg, observando-se uma relação aproximadamente linear entre a temperatura de transição vítrea (T_g) e essa força efetiva de ligação [26].

2.1.8 Relaxação Estrutural e mobilidade Iônica

A desordem estrutural exerce influência significativa sobre os processos de relaxação e, consequentemente, sobre a mobilidade dos íons presentes no vidro.

Em materiais vítreos ou desordenados, as propriedades dinâmicas dos íons lantanídeos são muito diferentes daquelas observadas em cristais. Em uma matriz vítrea, os íons dopantes são distribuídos aleatoriamente, o que resulta em uma simetria de sítio local mais baixa [8].

A temperatura de transição vítrea (T_g) é um parâmetro conveniente utilizado para indicar o início da região de transformação do vidro durante o aquecimento. O processo de relaxação estrutural nesta faixa de temperatura pode envolver um rearranjo cooperativo, inerentemente não exponencial, da configuração média do líquido, o que reflete a natureza desordenada do sistema [14,15].

Nos vidros iônicos, a mobilidade dos íons está diretamente relacionada à estrutura da matriz vítrea e ao volume livre disponível para o deslocamento iônico. Em materiais amorfos, a ausência de periodicidade estrutural favorece a existência de regiões com diferentes

densidades locais, que influenciam os mecanismos de transporte iônico. De acordo com o modelo do volume livre (*Free Volume Model*), o aumento da compactação estrutural do vidro dificulta a migração dos íons no interior da matriz [14]. Isso ocorre porque a redução do volume livre disponível aumenta a energia de ativação necessária para o movimento iônico. Como consequência, a mobilidade dos íons e a condutividade elétrica tendem a diminuir.

Esse comportamento pode ser observado comparando vidros submetidos a diferentes taxas de resfriamento. Em resfriamentos rápidos, a estrutura tende a apresentar maior volume livre e menor densificação, favorecendo a mobilidade iônica. Já em resfriamentos mais lentos, a relaxação estrutural promove maior compactação da rede vítrea, dificultando o deslocamento dos íons e reduzindo a condutividade [15].

2.1.9 Modelos Teóricos e a Rigidez da Rede

A compreensão das relações entre composição, estrutura e propriedades é essencial para o estudo dos materiais vítreos. Diversas teorias estruturais foram propostas com o objetivo de explicar a capacidade de formação vítrea a partir das características químicas e estruturais dos formadores. As primeiras ideias nesse campo foram introduzidas por Goldschmidt, que relacionou a formação vítrea à razão entre os raios iônicos dos constituintes. Posteriormente, Zachariasen desenvolveu a chamada Hipótese da Rede Aleatória, que se tornou o modelo mais amplamente aceito para descrever as estruturas dos vidros. Esse modelo propõe que as unidades estruturais no vidro são idênticas às do cristal correspondente, mas estão dispostas para formar uma rede tridimensional que é aleatória. Especificamente, propõe que os átomos formadores de rede estão distribuídos de forma não periódica e que os poliedros de oxigênio compartilham apenas vértices, e não arestas ou faces [14].

O conceito de conectividade da rede é central na discussão dos modelos estruturais. O módulo de elasticidade dos vidros depende fortemente da dimensionalidade e da conectividade da estrutura, apresentando tendência de aumento à medida que a rede evolui de uma configuração linear ou bidimensional para uma estrutura tridimensional totalmente conectada.

A viscosidade dos fundidos é outro fator determinante na formação vítrea. Uma elevada viscosidade próxima à temperatura de fusão tende a dificultar a cristalização, favorecendo a obtenção do estado vítreo. Além disso, propriedades como a viscosidade, a capacidade calorífica e a expansão térmica passam a exibir comportamentos característicos na região da temperatura de transição vítrea (T_g , refletindo as mudanças estruturais associadas à relaxação do material).

2.1.10 Versatilidade Composicional e Íons de Terras Raras

A versatilidade composicional dos vidros permite o desenvolvimento de materiais com propriedades ajustáveis para uma ampla variedade de aplicações tecnológicas. Os vidros óxidos, em particular, destacam-se por oferecer uma extensa gama de propriedades e pela possibilidade de adaptação de suas características por meio do controle preciso da composição química. Essa flexibilidade composicional possibilita aplicações que vão desde o uso cotidiano até o desenvolvimento de tecnologias de ponta em áreas como telecomunicações, optoeletrônica (campo que combina a eletrônica e a óptica) e até mesmo no campo emergente dos computadores ópticos [9].

Entre as aplicações modernas dos vidros, destacam-se os lasers de estado sólido, sistemas de conversão espectral para dispositivos fotovoltaicos, fibras ópticas e dispositivos optoeletrônicos. A matriz vítrea apresenta a capacidade de incorporar íons lantanídeos (terras raras), os quais têm sido amplamente estudados para aplicações em lasers e em sistemas de amplificação óptica [12].

O íon Nd^{3+} , por exemplo, é um dos mais investigados em lasers de estado sólido, enquanto o Yb^{3+} apresenta grande interesse em processos de conversão espectral para células solares de silício, uma vez que sua emissão possui máximo em torno de $1,02\mu\text{m}$, correspondendo a faixa de absorção das células solares de silício [10].

Estas aplicações dependem das propriedades luminescentes dos íons terras raras incorporados no vidro, as quais são normalmente descritas usando a teoria de Judd-Ofelt, cujos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω_2 , Ω_4 , Ω_6) [27,28] são necessários para a análise de estrutura local e do caráter das ligações na vizinhança dos íons de terras raras. Estes três parâmetros fenomenológicos são importantes para investigar a estrutura local e o ligante na vizinhança dos íons de terras raras.

O parâmetro Ω_2 é particularmente sensível ao ambiente local do íon dopante e está associado à assimetria do sítio e ao grau de covalência das ligações entre o íon e os ligantes circundantes. No caso do Nd^{3+} incorporado em matrizes vítreas, valores relativamente elevados de Ω_2 podem indicar maior assimetria local e/ou maior caráter covalente da ligação Nd–O [2,3].

Entretanto, em alguns sistemas, como os vidros borossilicatos dopados com Nd^{3+} , observa-se um caráter de ligação predominantemente iônico [2]. Os íons lantanídeos, como o Er^{3+} , também são amplamente utilizados em amplificadores ópticos e fibras ópticas. A sensibilização da luminescência do Er^{3+} é comumente obtida por meio da codopagem com Yb^{3+} na matriz vítrea. Nesse contexto, a transferência de energia assistida por fônons é um processo

importante, podendo ocorrer por exemplo o Nd^{3+} (doador) e o Yb^{3+} (aceitador), devido à diferença de energia entre os níveis $^4\text{F}_{3/2}$ do Nd^{3+} e $^2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{3+} , como será mostrado posteriormente.

A partir desses conceitos gerais sobre formação vítrea, conectividade da rede, papel dos modificadores e incorporação de íons de terras raras, torna-se possível discutir com maior especificidade a matriz utilizada neste trabalho. Entre as diferentes famílias de vidros óxidos, os vidros boratos se destacam por apresentarem elevada capacidade de formação vítrea, boa transparência óptica e estrutura sensível à presença de modificadores de rede. Essas características tornam essa matriz adequada para estudos envolvendo dopagem com íons de terras raras e processos luminescentes no infravermelho próximo.

2.2 Vidros de Borato

Dando continuidade aos conceitos de conectividade de rede, classificação de óxidos e papel dos fônons apresentados anteriormente, os vidros a base de boro constituem uma família de matrizes com propriedades estruturais e ópticas singulares. O principal formador desses sistemas é o trióxido de boro (B_2O_3), um dos melhores formadores de vidros conhecidos, com forte tendência à formação vítrea, alta transparência e boa transmissão óptica, além de baixa temperatura de fusão. Essas características tornam os vidros boratos alternativas promissoras em aplicações fotônicas, rivalizando com silicatos e fosfatos em diversas janelas espectrais [5,14,22].

2.2.1 Unidades estruturais e conectividade ($\text{BO}_3 \leftrightarrow \text{BO}_4$)

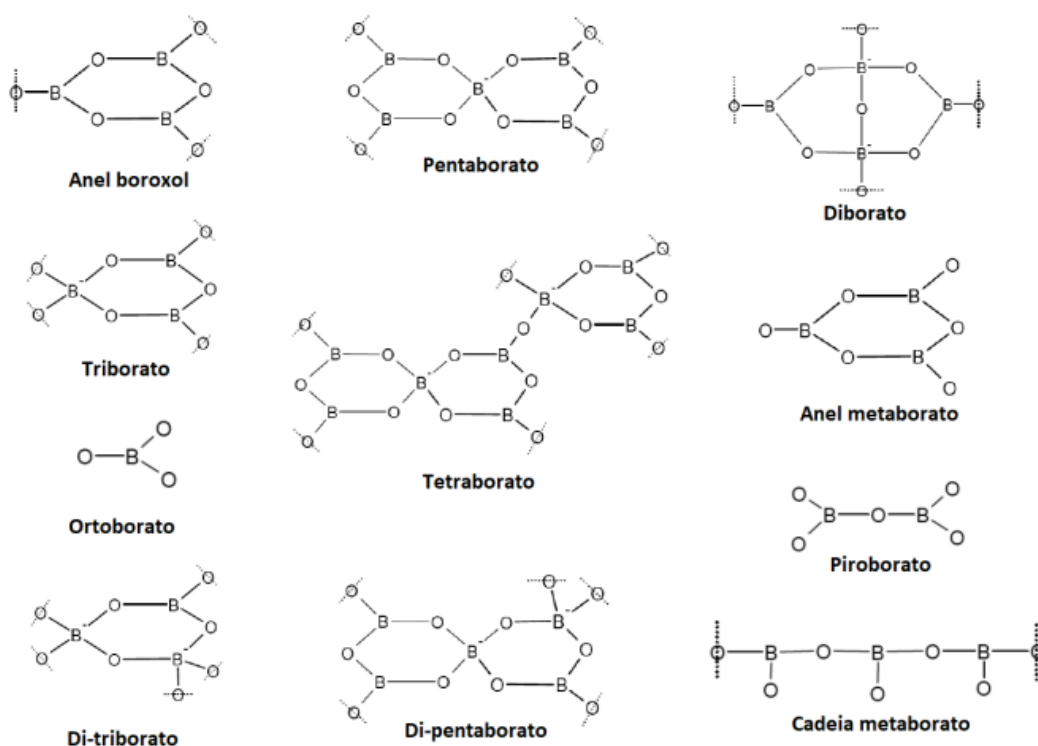
A estrutura dos vidros boratos é marcada pela coexistência de unidades BO_3 trigonal-planares e BO_4 tetraédricas. No B_2O_3 vítreo puro, o boro apresenta predominantemente coordenação três, formando unidades BO_3 nas quais os três oxigênios atuam como oxigênios em ponte. Embora cada unidade BO_3 seja localmente plana, essas unidades e os anéis boroxol formados por elas podem apresentar diferentes orientações relativas no espaço e conectar-se pelos vértices, constituindo uma rede vítrea contínua, desordenada e tridimensional [14,29].

A adição de óxidos modificadores alcalinos, como Na_2O e K_2O , e alcalino-terrosos, como CaO e BaO , promove a conversão parcial $\text{BO}_3 \rightarrow \text{BO}_4^-$. Essa mudança converte poliedros de rede de triângulos para tetraedros e é um mecanismo de reticulação que aumenta a conectividade e a rigidez da rede. Em teores mais altos de modificadores, após a saturação da formação de BO_4 , surgem oxigênios não ligados (NBOs), reduzindo a conectividade efetiva em

determinados arranjos estruturais da rede [30].

Modelos estruturais clássicos, como os propostos por Krogh-Moe e Bray, descrevem a rede vítrea borato como um conjunto de diferentes grupos estruturais formados por combinações de unidades BO_3 e BO_4 , incluindo anéis de boroxol, grupos triborato, tetraborato, pentaborato e diborato [22,26]. A distribuição dessas unidades depende da composição do vidro e da concentração de modificadores de rede, influenciando diretamente a conectividade estrutural e as propriedades físicas do material. Esses grupos estruturais estão ilustrados na Figura 2.5.

Figura 2.5: Representação esquemática das principais unidades estruturais presentes em vidros boratos. Os círculos parcialmente representados indicam átomos de oxigênio que estabelecem ligações com unidades estruturais adjacentes.



Fonte: Adaptado de Meera e Ramakrishna (1993) e Konijnendijk e Stevels (1975) [31,32].

Em geral, o aumento da fração BO_4 correlaciona-se com maior densidade, maior módulo elástico e alterações no espectro vibracional. Espectroscopia Raman, por exemplo, costuma mostrar a redução gradual da banda associada ao anel boroxol ($\sim 808 \text{ cm}^{-1}$) e o crescimento de bandas ligadas a unidades com maior conteúdo tetraédrico (por exemplo $\sim 770 \text{ cm}^{-1}$), enquanto o FTIR acompanha a evolução de ligações B-O em diferentes ambientes estruturais [14,26].

2.2.2 Solubilidade de terras raras e efeitos locais

Um ponto favorável notável dos vidros boratos é a sua boa solubilidade para íons de terras raras. Esta característica permite a incorporação de dopagens relativamente altas. Entretanto, em concentrações elevadas de Nd^{3+} , o aumento da interação entre os íons e com defeitos do hospedeiro leva à extinção da fluorescência. Esta redução na eficiência é tipicamente atribuída a processos não radiativos de autoextinção [5].

Em teores mais altos, o agrupamento de íons de terras raras pode ser um fator que contribui para alterações nas propriedades do vidro. A extinção da fluorescência é observada quando a concentração de Nd^{3+} excede uma concentração crítica (por exemplo, 1,0 mol% em vidros cloro-boratos de terras alcalinas) [13].

A concentração elevada de dopantes, e a geração concomitante de oxigênios não ligados (NBOs) podem ocorrer, sendo que a formação de NBOs foi sugerida em torno da concentração de 1,75 mol% de Nd_2O_3 em certos vidros boratos de sódio-chumbo [1]. A presença de NBOs e o agrupamento podem introduzir assimetria de campo elétrico. O parâmetro de intensidade de Judd-Ofelt Ω_2 , que é sensível à assimetria e covalência nos sítios de terras raras, e é associado ao componente não simétrico do campo elétrico agindo sobre o íon Nd^{3+} , é afetado pela concentração do dopante. Nos estudos de Mohan et al. [1], o parâmetro Ω_2 foi encontrado como o mais alto em 1,75 mol% de Nd_2O_3 , indicando a maior assimetria neste ponto.

Estudos estruturais com dopagem de terras raras sugerem que a rede borato acomoda o dopante, ajustando sua conectividade local. Por exemplo, em vidros borato de sódio-cálcio, o aumento na concentração de Nd^{3+} causa o decréscimo do sítio BO_3 e o aumento dos sítios BO_4 , comportamento observado em sistemas vítreos óxidos.

O íon Nd^{3+} é um íon de terras rara paramagnético e tem sido observado atuando como modificador na matriz hospedeira de borato. Íons paramagnéticos frequentemente atuam como modificadores de rede [22].

2.2.3 Aplicações

Graças à flexibilidade composicional e às respostas estruturais/vibracionais sensíveis, vidros boratos vêm sendo explorados em óptica e fotônica (como lasers de estado sólido, fibras e amplificadores ópticos, e sensores de temperatura), bem como em biomateriais (incluindo vidros porosos e bioativos) [7,8,14,22].

A introdução controlada de fluoretos pode reduzir a energia de fônons efetiva do

ambiente próximo ao dopante, o que tem o efeito de aumentar os tempos de vida excitados de íons (íons de terras raras) em determinados cenários, pois a probabilidade de relaxamento multifônon diminui exponencialmente com o aumento do número de fônons necessários para preencher a lacuna de energia [12]. Este é um ponto que será retomado ao discutir resultados de luminescência e tempos de vida.

Entre as aplicações fotônicas dos vidros boratos dopados com terras raras, os processos de transferência de energia merecem destaque, pois permitem modificar e ampliar as respostas ópticas do material. Em sistemas codopados, um íon pode atuar como um doador primário de energia, absorvendo a radiação incidente, enquanto outro atua como aceitador, recebendo essa energia e emitindo em uma região espectral de interesse. Nesse contexto, o par $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ é particularmente relevante, pois apresenta níveis de energia compatíveis para transferência no infravermelho próximo.

2.2.4 Transferência de energia $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ em vidros boratos

No par Nd^{3+} (doador) $\rightarrow$ Yb^{3+} (aceitador), a diferença de energia entre os níveis $^4\text{F}_{3/2}$ (Nd) e $^2\text{F}_{5/2}$ (Yb) é da ordem de 1121 cm^{-1} [13], pequena o suficiente para ser compensada por fônons da rede. Em matrizes borato, a transferência de energia é predominantemente não radiativa e com eficiências elevadas já reportadas para composições cloroborato alcalino-terrosas, chegando a 72% [13].

É importante notar que a retro transferência $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$ pode ocorrer em baixas concentrações de Yb^{3+} , modulando intensidades e tempos de vida efetivos [10]. No presente trabalho, a discussão será apoiada por medidas de Espectroscopia de absorção, Raman/FTIR, espectros de emissão e análise de tempos de vida, de modo a correlacionar conectividade de rede, energia de fônons efetiva e métricas de transferência de energia.

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação das amostras

Os vidros da família B_2O_3 – Na_2O – CaO , com e sem dopagem por Nd^{3+} e/ou Yb^{3+} , foram preparados por fusão em pressão ambiente, utilizando-se carbonatos de sódio e de cálcio como precursores de Na_2O e CaO , respectivamente. Para cada amostra de 7,00 g, os componentes foram pesados em balança analítica conforme as massas calculadas (seção 3.2), e transferidos para um cadinho de 90% platina, 10% ródio (Pt-10Rh), apropriado para fusões de amostras de vidros boratos.

A fusão seguiu a mesma rampa de aquecimento para todas as composições (Tabela 3.1). Em termos práticos, a etapa $25^\circ C \rightarrow 400^\circ C$ promove a remoção de umidade residual e o início da decomposição de carbonatos; o patamar a $900^\circ C$ favorece a eliminação de bolhas e o patamar a $1200^\circ C$ assegura a fusão completa e a homogeneização química.

Durante os patamares, realizou-se a observação da superfície do fundido para identificar bolhas residuais, bem como uma leve agitação do material para prevenir sua permanência e favorecer a liberação de eventuais bolhas. Em seguida, o líquido foi vertido em molde de aço inoxidável a $360^\circ C$ e mantido por 6 h para o alívio das tensões internas decorrentes do resfriamento rápido (choque térmico). Posteriormente, o material foi submetido ao resfriamento natural com o forno desligado. As peças foram desmoldadas e, quando necessário, cortadas com serra diamantada e polidas em sequência com lixas d'água de granulometrias de 400, 600, 1200, 1500, 2000 e 2500, seguidas de feltro com pasta diamantada de $3\mu m$, $2\mu m$ e $1\mu m$, até a remoção das irregularidades e dos riscos superficiais visíveis, obtendo-se superfícies

opticamente polidas e apropriadas para as caracterizações espectroscópicas.

Tabela 3.1: Rampa de aquecimento empregada

Etapa	Ti (°C)	Taxa (°C/min)	Duração (min)	Tf (°C)	Finalidade
#1	25	5	75	400	Remoção de umidade e início da decomposição de carbonatos
#2	400	-	60	400	Desgaseificação inicial e estabilização térmica
#3	400	5	100	900	Continuidade da fusão e liberação de voláteis
#4	900	-	60	900	Homogeneização primária (saída de bolhas)
#5	900	5	60	1200	Completar a fusão e homogeneização
#6	1200	-	120	1200	Homogeneização final e estabilização do fundido

Fonte: Elaborado pelo autor.

Este protocolo (rampa com patamares de desgaseificação e homogeneização), minimiza formação de bolhas, melhora a homogeneidade química e reduz tensões residuais, favorecendo a reprodutibilidade entre amostras e composições.

3.2 Composição e processo de fusão

As composições nominais foram definidas em porcentagem molar e convertidas em massa para a preparação de lotes de 7,00 g. O sistema vítreo foi formulado como $60\text{B}_2\text{O}_3 - (20 - x/2 - y/2)\text{Na}_2\text{O} - (20 - x/2 - y/2)\text{CaO} - x\text{Nd}_2\text{O}_3 - y\text{Yb}_2\text{O}_3$, em que x e y correspondem, respectivamente, às concentrações molares de Nd_2O_3 e Yb_2O_3 . Como precursores de Na_2O e CaO , foram utilizados carbonato de sódio (Na_2CO_3) e carbonato de cálcio (CaCO_3), respectivamente. Todos os reagentes empregados apresentavam pureza igual ou maior que 99,99%. A Tabela 3.2 apresenta as composições nominais das amostras estudadas.

O processo de fusão seguiu, para todas as composições, o mesmo descrito na Tabela 3.1 seguido do vertimento do fundido no molde a 360 °C, mantido por 6h e resfriamento até temperatura ambiente. Por fim, as amostras foram cortadas e polidas para a obtenção das dimensões e condições superficiais necessárias às caracterizações. Essa padronização assegura comparabilidade direta entre matriz, amostras dopadas individualmente e codopada, reduz efeitos de variações de espessura e homogeneidade e favorece a análise cruzada com as técnicas estruturais e ópticas subsequentes.

Tabela 3.2 — Composição (%mol) do sistema vítreo

Amostra	B₂O₃	Na₂O	CaO	Nd₂O₃	Yb₂O₃
BNC	60,00	20,00	20,00	0,00	0,00
BNCNd	60,00	19,90	19,90	0,20	0,00
BNCYb	60,00	19,75	19,75	0,00	0,50
BNCNdYb	60,00	19,65	19,65	0,20	0,50

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.3 Técnicas de caracterização

3.3.1 Análise térmica diferencial (DTA)

A DTA é um método de investigação das mudanças que podem ocorrer nas propriedades físicas e químicas de um material ao ser submetido a uma variação de temperatura. O processo experimental consiste em submeter a amostra e um material de referência a uma variação de temperatura linear, sob uma atmosfera controlada. As medidas de DTA foram realizadas no Laboratório de Análise Térmica do Departamento de Física e Química da Unesp - Ilha solteira, utilizando um sistema de análise térmica simultânea da marca Netzsch, modelo STA-407, com intervalo de temperatura entre ambiente e 1100°C, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50mL/min.

Nesta técnica a diferença de temperatura entre a amostra e o material de referência (cadinho de referência) é monitorada por termopares, se não ocorrer variação nas propriedades da amostra, tanto a temperatura da amostra quanto a da referência variam com a mesma taxa de aquecimento e os termopares não captam diferenças entre os sinais. Quando ocorre uma alteração na amostra, como por exemplo uma reação exotérmica, onde a amostra libera calor, esta apresentará uma temperatura maior do que material de referência, e se a reação for endotérmica, o contrário acontece e a amostra registra uma temperatura menor que a referência, em ambos os casos, o valor observado na amostra difere do valor da temperatura do material de referência, então, o equipamento de DTA registra as temperaturas nas quais ocorrem essas variações [33].

Os resultados dos experimentos de DTA tornam possível conhecer as temperaturas pelas quais o material passa por uma mudança de fase, como fusão, transição vítrea, cristalização, etc.

3.3.2 Espectroscopia de absorção óptica

Os espectros de absorção óptica, em transmissão, foram obtidos utilizando um espectrofotômetro UV–Vis–NIR da marca PerkinElmer, modelo Lambda 1050, operando na faixa espectral de 200 a 3300 nm, com resolução espectral de 0,05 nm. Foram utilizadas amostras vítreas previamente cortadas, lixadas e polidas até a obtenção de superfícies planas e sem riscos visíveis, adequadas às medidas ópticas, com espessuras da ordem de 2 mm. Foram utilizadas amostras vítreas previamente cortadas, lixadas e polidas até a obtenção de superfícies planas e sem riscos visíveis, adequadas às medidas ópticas, com espessuras da ordem de 2 mm Nd^{3+} e Yb^{3+} no visível e no infravermelho próximo.

No procedimento experimental adotado, a transmitância foi determinada pela razão entre a intensidade da radiação transmitida pela amostra, $I(\lambda)$, e a intensidade da radiação incidente, $I_0(\lambda)$. Assim, para cada comprimento de onda λ , a transmitância percentual foi calculada por:

$$T(\lambda) = 100 \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad (3.1)$$

em que $T(\lambda)$ representa a transmitância percentual.

A partir dos espectros de transmitância, foi determinado o coeficiente de absorção óptica das amostras. De acordo com a lei de Beer–Lambert, considerando um meio homogêneo de espessura l e desprezando as perdas por reflexão e espalhamento, a intensidade transmitida pode ser expressa por:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)e^{-\alpha(\lambda)l} \quad (3.2)$$

Dividindo ambos os lados por $I_0(\lambda)$, obtém-se:

$$\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = e^{-\alpha(\lambda)l} \quad (3.3)$$

Como a transmitância foi obtida em porcentagem, utiliza-se a razão $T(\lambda)/100$. Dessa forma, o coeficiente de absorção óptica foi calculado por:

$$\alpha(\lambda) = -\frac{1}{l} \ln \left(\frac{T(\lambda)}{100} \right) \quad (3.4)$$

em que l corresponde à espessura da amostra em centímetros e $\alpha(\lambda)$ é expresso em cm^{-1} . A conversão dos espectros de transmitância para coeficiente de absorção permite comparar as bandas ópticas das diferentes amostras, reduzindo a influência de pequenas variações de espessura entre elas.

As amostras vítreas foram polidas até a obtenção de superfícies planas e sem riscos visíveis, a fim de minimizar as perdas por espalhamento superficial, que poderiam interferir nos valores de transmitância e, conseqüentemente, no coeficiente de absorção calculado.

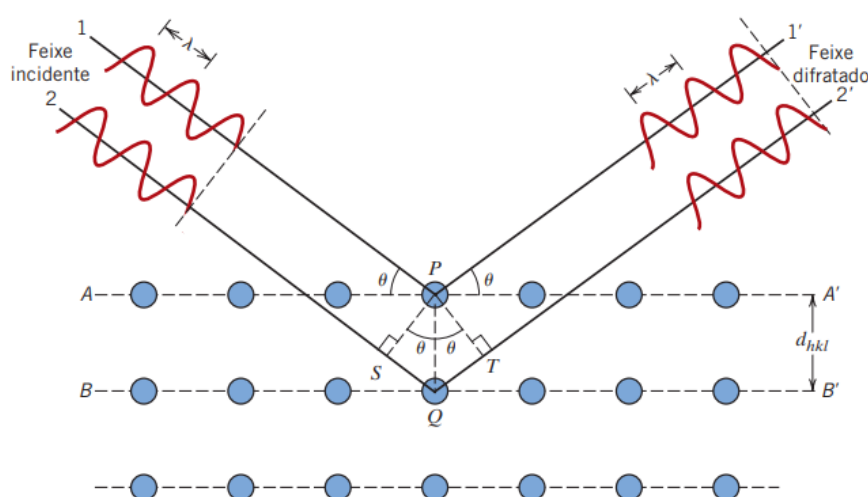
3.3.3 Difratometria de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram empregados para verificar o caráter amorfo das amostras vítreas, identificar eventuais sinais de desvitrificação (picos de Bragg) e, quando aplicável, estimar parâmetros cristalinos básicos. A interpretação fundamenta-se na Lei de Bragg, que relaciona o ângulo de difração medido experimentalmente (2θ), a distância interplanar (d) e o comprimento de onda da radiação incidente (λ). Em sua forma canônica,

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.5)$$

em que n é um número inteiro correspondente à ordem de difração e θ é o ângulo de Bragg, equivalente à metade do ângulo de difração 2θ registrado no difratograma. Essa relação descreve a condição geométrica necessária para que ocorra interferência construtiva entre os feixes difratados por planos cristalográficos paralelos [21]. A Figura 3.1 apresenta a construção geométrica associada à Lei de Bragg, na qual d_{hkl} representa a distância entre os planos cristalográficos identificados pelos índices de Miller (hkl), enquanto $SQ + QT$ corresponde à diferença de caminho percorrida pelo feixe que interage com o plano inferior.

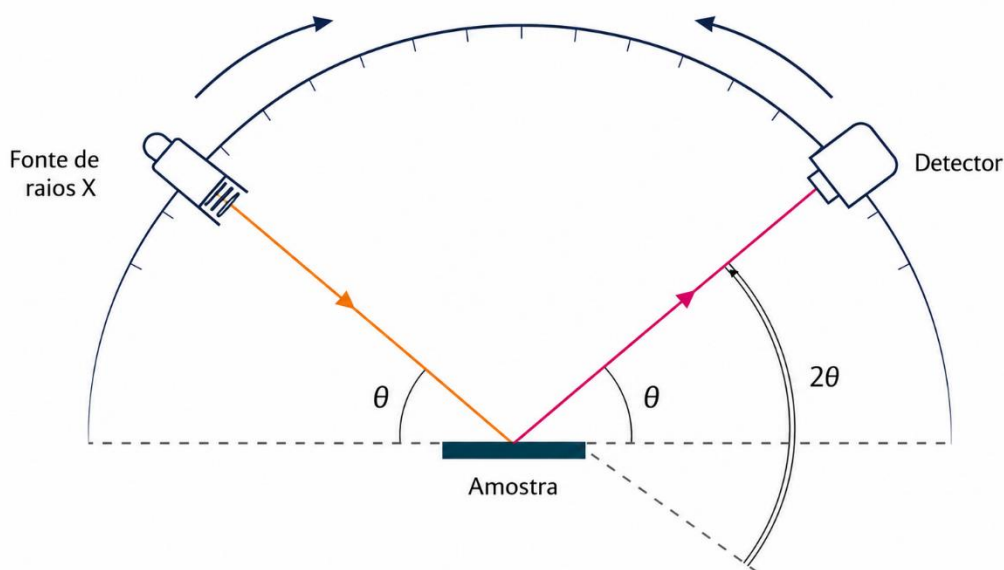
Figura 3.1 – Esquema de difração de raios X por planos atômicos segundo a Lei de Bragg.



Fonte: Callister e Rethwisch (2016) [21].

Para a realização das medidas foram utilizadas amostras na forma de pó, pulverizadas em almofariz de ágata e depositadas sobre suporte de superfície plana, enquanto o tubo de raios X e o detector giram em torno do eixo O, conforme ilustrado na Figura 3.2.

Figura 3.2: Esquema simplificado da geometria de um difratômetro de raios X



Fonte: Elaborado pelo autor.

As medidas foram realizadas na geometria Bragg–Brentano (2θ : 10 a 80 graus, velocidade de varredura: $1^\circ/\text{min}$) com radiação Cu $K\alpha$ de comprimento de onda $\lambda = 1.5406\text{\AA}$, utilizando um difratômetro de raios X da marca Shimadzu, modelo XRD-7000.

3.3.4 Espectroscopia FTIR-ATR

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier acoplada à refletância total atenuada (FTIR-ATR) foi empregada para investigar a estrutura de médio alcance da matriz vítrea $\text{B}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O--CaO}$ e os efeitos da dopagem com Nd^{3+} e/ou Yb^{3+} na conectividade da rede. A técnica de ATR permite analisar os modos vibracionais da amostra a partir da interação do feixe infravermelho com sua superfície em contato com o cristal, possibilitando a obtenção dos espectros de absorbância sem a necessidade de preparação das amostras na forma de pastilhas para medidas em transmissão.

Os espectros foram coletados em amostras pulverizadas utilizando espectrômetro FTIR Bruker, modelo Vertex 70v, acoplado a um acessório de refletância total atenuada equipado com cristal de diamante, pertencente ao Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) da Universidade Estadual de Maringá (UEM). As amostras foram posicionadas diretamente sobre o cristal e submetidas à mesma condição de pressão por meio do dispositivo de

compressão do acessório, de modo a favorecer um contato uniforme e reproduzível entre o pó e a superfície do cristal.

As análises foram realizadas em condições de vácuo, minimizando contribuições atmosféricas associadas principalmente à absorção por vapor d'água e CO₂. Os espectros foram adquiridos na região de 4000 a 400 cm⁻¹, utilizando 128 varreduras e resolução espectral de 4 cm⁻¹.

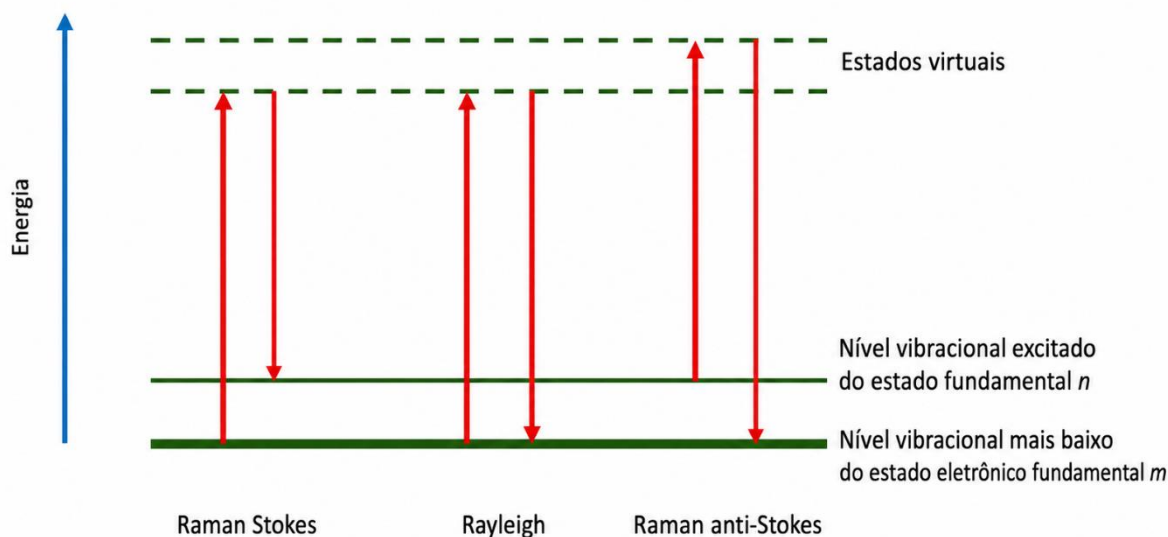
3.3.5 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi empregada para investigar a estrutura de médio alcance da matriz B₂O₃–Na₂O–CaO e os efeitos da dopagem com Nd³⁺ e/ou Yb³⁺ sobre a conectividade da rede. A técnica baseia-se na interação da radiação eletromagnética com os modos vibracionais do material. A maior parte da luz espalhada apresenta a mesma frequência da radiação incidente, correspondendo ao espalhamento elástico Rayleigh. Uma pequena parcela, entretanto, sofre variações de frequência associadas aos modos vibracionais do material, caracterizando o espalhamento inelástico Raman. Quando o fóton espalhado apresenta frequência menor que a incidente ($\nu_0 - \nu_m$), ocorre o espalhamento Stokes; quando apresenta frequência maior ($\nu_0 + \nu_m$), ocorre o espalhamento anti-Stokes.

Os processos de espalhamento são representados no diagrama de níveis de energia da Figura 3.3. No espalhamento Rayleigh, o sistema retorna ao mesmo nível vibracional inicial, sem alteração líquida de energia. No espalhamento Stokes, o sistema retorna a um nível vibracional de maior energia, de modo que o fóton espalhado apresenta energia menor que a do fóton incidente. No espalhamento anti-Stokes, o sistema encontra-se inicialmente em um nível vibracional excitado e retorna a um nível de menor energia, resultando em um fóton espalhado de maior energia. À temperatura ambiente, a menor população dos níveis vibracionais excitados faz com que o espalhamento anti-Stokes apresente, em geral, menor intensidade que o espalhamento Stokes. Por essa razão, neste trabalho foram analisadas as bandas Raman na região Stokes.

As medidas Raman foram realizadas em um micro-Raman confocal Bruker SENTERRA, acoplado a um microscópio óptico e equipado com objetivas intercambiáveis (10×–50×) e lasers de excitação de 532, 633 e 785 nm. Para as amostras deste trabalho, foi utilizado o laser de 633 nm, selecionado por proporcionar melhor relação sinal-ruído e menor interferência de fluorescência. Os espectros foram obtidos na faixa de deslocamento Raman de 200 a 2000 cm⁻¹.

Figura 3.3 — Diagrama de níveis de energia dos espalhamentos Rayleigh, Raman-Stokes e Raman-anti-Stokes.



Fonte: Adaptado de Ortega *et al.* (2022) [34].

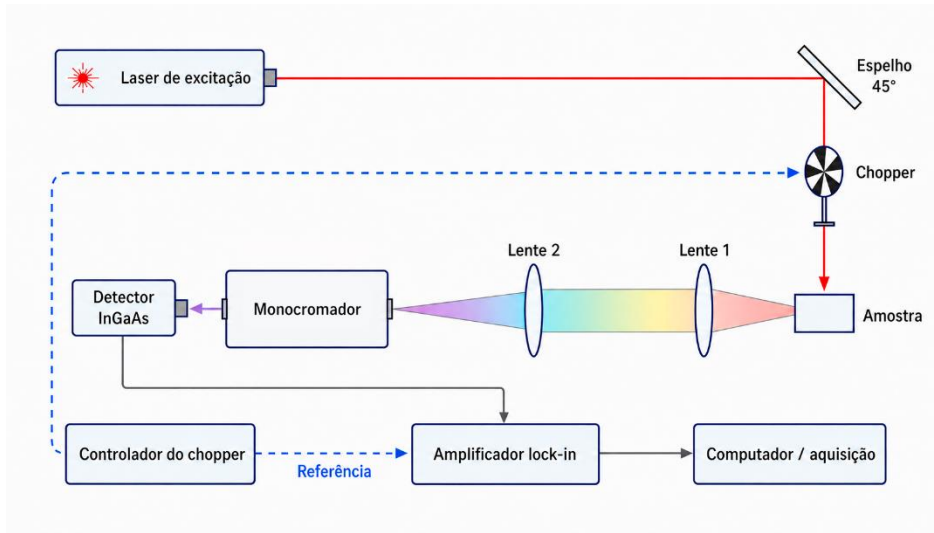
3.3.6 Sistema de luminescência e tempo de vida

A fotoluminescência foi empregada para investigar os processos radiativos e não radiativos na matriz B_2O_3 – Na_2O – CaO dopada com Nd^{3+} e/ou Yb^{3+} , com ênfase na transferência de energia $Nd \rightarrow Yb$ e na dinâmica do nível emissor do Nd^{3+} . O arranjo experimental utilizado é apresentado na Figura 3.5. O feixe proveniente do laser foi direcionado por um espelho, modulado por um modulador mecânico (*chopper*) e incidiu sobre a amostra. A luminescência emitida foi coletada, em uma direção aproximadamente perpendicular ao feixe de excitação, por um conjunto de lentes e encaminhada ao monocromador acoplado a um detector InGaAs.

Para os espectros de emissão, utilizaram-se dois diodos laser: 808 nm, para a excitação do Nd^{3+} , e 915 nm, para a excitação direta do Yb^{3+} . O feixe foi modulado por um modulador mecânico (*chopper*). Após a excitação, a luminescência foi coletada e focalizada na entrada do monocromador, sendo detectada por um detector InGaAs, sensível à região do infravermelho próximo. O sinal foi processado por um amplificador síncrono (*lock-in*) referenciado à frequência do modulador mecânico, com a finalidade de reduzir a contribuição do ruído ao sinal medido. As bandas monitoradas incluíram a transição do Nd^{3+} $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$, em

aproximadamente 1050–1060 nm, e a banda do $\text{Yb}^{3+} \ ^2F_{5/2} \rightarrow \ ^2F_{7/2}$, em aproximadamente 975–1000 nm. Os espectros de luminescência foram corrigidos considerando a resposta espectral do sistema de detecção, determinada experimentalmente por meio da medida de uma lâmpada de referência. O espectro obtido para essa lâmpada apresentou concordância com a curva fornecida pelo fabricante.

Figura 3.5 – Arranjo experimental utilizado para a obtenção de espectros de luminescência.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A dinâmica temporal foi obtida na mesma geometria, substituindo-se o *lock-in* por osciloscópio digital para registrar a intensidade em função do tempo. Os decaimentos foram ajustados ao modelo monoexponencial,

$$I(t) = C_1 e^{-t/\tau} + C_2 \quad (3.6)$$

em que $I(t)$ é a intensidade da luminescência no instante t , C_1 corresponde à amplitude inicial do decaimento, τ é o tempo de vida do nível emissor e C_2 representa o sinal de fundo constante.

Quando necessário, os decaimentos foram ajustados ao modelo multiexponencial:

$$I(t) = \sum_i C_i e^{-t/\tau_i} \quad (3.7)$$

em que C_i representa a amplitude associada à i -ésima componente do decaimento e τ_i corresponde ao seu respectivo tempo característico. Para esses ajustes, o tempo de vida médio foi calculado por:

$$\langle \tau \rangle = \frac{\sum_i C_i \tau_i^2}{\sum_i C_i \tau_i} \quad (3.8)$$

Os valores de τ , para os ajustes monoexponenciais, ou de $\langle \tau \rangle$, para os ajustes multiexponenciais, foram utilizados para comparar as diferentes composições. A redução do tempo de vida do Nd^{3+} na presença de Yb^{3+} foi interpretada, em conjunto com as alterações observadas nos espectros de luminescência, como evidência da transferência de energia $\text{Nd} \rightarrow \text{Yb}$. Os resultados estruturais foram utilizados para avaliar possíveis modificações na matriz vítrea associadas às diferentes composições.

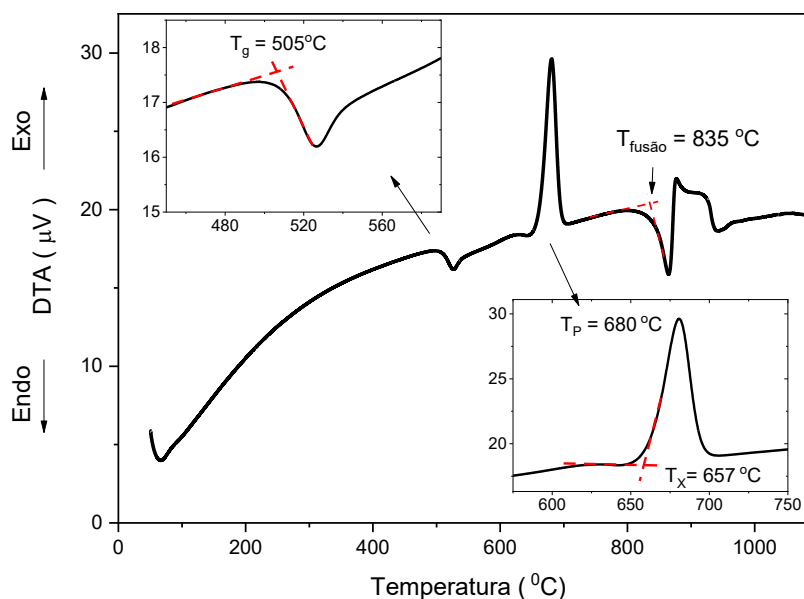
RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise térmica diferencial

A DTA foi utilizada para avaliar o comportamento térmico dos vidros boratos, possibilitando a determinação de suas temperaturas de transição vítrea (T_g), início da cristalização (T_x) e fusão ($T_{\text{fusão}}$). Os valores destas temperaturas características, bem como suas incertezas, foram determinados de acordo com a ASTM E1356-25 [35] e as metodologias descritas nas referências [36-38]. O ensaio de DTA para a matriz BNC está apresentado na Figura 4.1, no intervalo de temperatura entre 50 °C e 1100 °C. Nesta figura é mostrada a curva de DTA para o processo de aquecimento, na qual observou-se uma primeira transição cuja temperatura de início ocorre em 505 (± 5) °C, com o máximo do pico endotérmico em 526 (± 2) °C. Esta região corresponde a temperatura na qual ocorre a transição vítrea para a matriz vítrea, que corresponde a região associada à transição do estado vítreo para o líquido super-resfriado, em que o sistema apresenta alta viscosidade.

A transição vítrea é um processo que envolve dois estados fora do equilíbrio termodinâmico, que ocorre em um intervalo de temperatura, o qual depende das condições de medida, tais como a taxa de aquecimento ou resfriamento, quantidade de amostra, etc. e, da história térmica da amostra, como por exemplo a taxa de resfriamento durante o choque térmico e tratamento térmico prévio [39]. Como a transição ocorre em um intervalo de temperatura, por convenção utiliza-se a temperatura de “onset” como a temperatura característica denominada de temperatura de transição vítrea (T_g). Para nossa amostra obtivemos o valor de $T_g = 505 (\pm 5)$ °C.

Figura 4.1: Curva de DTA da matriz BNC para o intervalo de temperatura entre 50°C a 1100°C com taxa de 10 °C/min. No detalhe da parte superior é mostrada a região da transição vítrea e, no detalhe inferior a região de cristalização.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Com o aumento da temperatura, verificou-se um pico exotérmico com início em $T_x = 657(\pm 5)^{\circ}C$ com máximo na temperatura $T_p = 680(\pm 2)^{\circ}C$. Este pico corresponde ao processo de cristalização da matriz BNC, no qual o líquido super-resfriado passa para o estado sólido cristalino.

Observa-se novamente, que este processo de cristalização também ocorre em um intervalo de temperatura e, convencionou-se tomar a temperatura de “onset” (T_x) como a temperatura de cristalização, uma vez que a temperatura de pico (T_p) que representa o ponto de maior valor para a taxa de cristalização, sendo dependente da temperatura de aquecimento e quantidade de amostras analisada [33].

A partir dos valores das temperaturas de transição vítrea e de início da cristalização, calculou-se o parâmetro de estabilidade térmica, definido por $\Delta T = T_x - T_g$ que para o nosso caso obteve-se $\Delta T = 152(\pm 7)^{\circ}C$. De acordo com Gressler e Shelby [40] para vidros boratos, uma boa formação vítrea se dá para valores de janelas térmicas iguais ou acima de $70^{\circ}C$, e quanto maior essa diferença mais fácil sua formação, o que facilita sua sintetização [41]. Isto mostra que o vidro borato estudado neste trabalho possui boa estabilidade térmica.

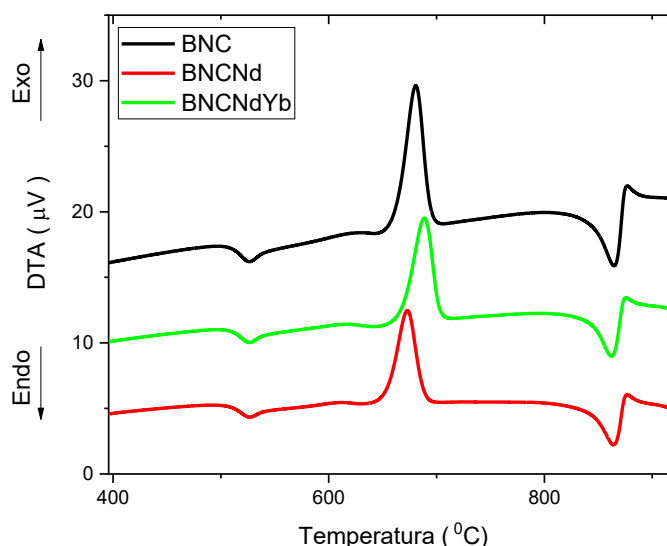
Em seguida, notou-se a presença de dois picos endotérmicos, o primeiro, com início em aproximadamente $835^{\circ}C$, foi associado ao início do processo de fusão da amostra, enquanto o

segundo, observado em temperatura mais elevada, pode estar relacionado à continuidade desse processo. Este comportamento é comumente observado em sistemas vítreos com multicomponentes [42] para os quais, dependendo da concentração dos reagentes podem coexistir diferentes fases cristalinas, cada uma com suas diferentes temperaturas de fusão (ou temperatura de líquidos).

Na Figura 4.2 são comparados os ensaios de DTA da matriz vítrea (BNC), da amostra dopada com Nd (BNCNd) e codopada (BNCNdYb), na qual podemos observar que a T_g , não apresentou variação significativa com a dopagem. O mesmo comportamento foi observado para as temperaturas de cristalização T_x e de fusão $T_{fusão}$. Uma pequena variação na T_p foi observada para as amostras dopadas com relação a matriz, no entanto, como mencionado anteriormente, esta temperatura do pico depende de vários fatores extrínsecos, como massa da amostra medida, taxa de aquecimento, etc. e não deve ser utilizado como parâmetro característico.

Este resultado indica que a dopagem com as terras raras, na concentração utilizada neste trabalho, não altera significativamente a conectividade da matriz, de modo que possam ser detectadas pela técnica de DTA. Ressalta-se que as técnicas de análise térmica fornecem informações dos valores médios das propriedades termodinâmicas, e não propriedades locais. Assim, para um estudo mais detalhado das propriedades estruturas faz-se necessário o uso de técnicas mais específicas, como o DRX e a espectroscopia Raman que serão apresentadas.

Figura 4.2: Curva de DTA da matriz BNC e as amostras dopadas com Nd (BNCNd) e codopada com Nd:Yb (BNCNdYb).

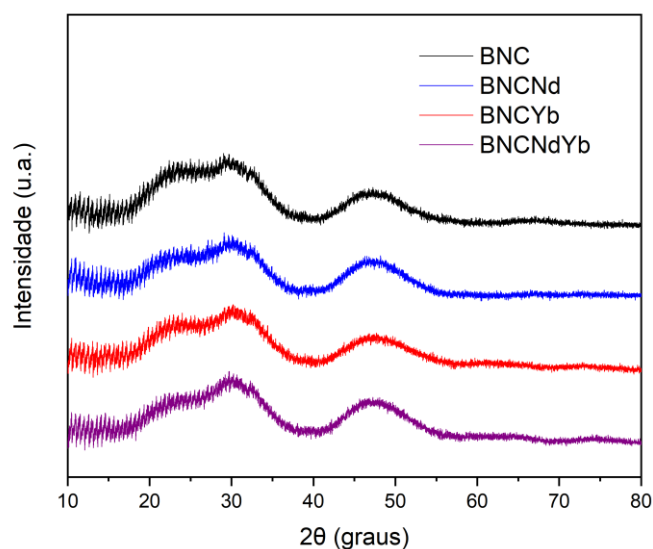


Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2 Difractometria de Raios X

A Figura 4.3 apresenta os difratogramas das quatro amostras analisadas: BNC, BNCNd, BNCYb e BNCNdYb, obtidos no intervalo de 10° a 80° . Em todas as curvas observam-se dois halos largos, com máximos de intensidade aproximadamente em 2θ próximos de 30° e 50° . A presença de halos difusos, em vez de picos estreitos e bem definidos, é característica de materiais amorfos. Dentro do limite usual de detecção do método, não se observam reflexões associadas a fases cristalinas. Assim, a fração cristalina, se existente, permanece abaixo do limiar resolvível pelo arranjo instrumental utilizado. Os resultados de DRX, em conjunto com a transição vítrea observada nas análises de DTA confirmam que as amostras se encontram no estado vítreo.

Figura 4.3: Difratogramas de raios X dos vidros BNC, BNCNd, BNCYb e BNCNdYb



Fonte: Elaborado pelo autor.

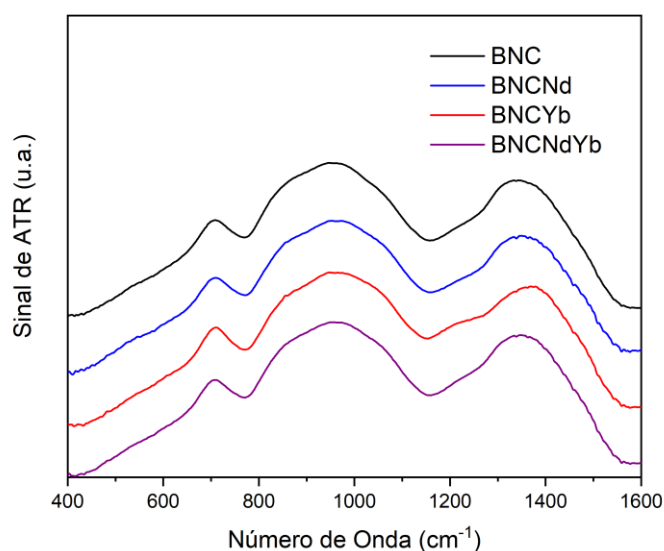
A comparação entre as quatro composições mostra que a introdução de Nd^{3+} e/ou Yb^{3+} não promoveu a formação de fases cristalinas detectáveis nas condições de síntese e resfriamento utilizadas. Todos os difratogramas apresentaram halos largos característicos de materiais amorfos, confirmando a preservação do estado vítreo tanto nas amostras dopadas individualmente quanto na amostra codopada $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

4.2 Espectroscopia FTIR-ATR

A Figura 4.4 mostra os espectros FTIR-ATR das amostras BNC, BNCNd, BNCYb e BNCNdYb no intervalo de interesse de 400 a 1600 cm^{-1} . Os perfis apresentam as bandas típicas de vidros boratos, organizadas em três regiões principais [43,44]:

- (i) 600–800 cm^{-1} , associada aos modos de deformação de diferentes unidades estruturais da rede, incluindo contribuições de unidades trigonais BO_3 ;
- (ii) 800–1200 cm^{-1} , associada ao estiramento B–O em unidades tetraédricas BO_4 ;
- (iii) 1200–1600 cm^{-1} , dominada pelo estiramento assimétrico B–O em unidades trigonal-planas BO_3 .

Figura 4.4: Espectros FTIR-ATR das amostras BNC, BNCNd, BNCYb e BNCNdYb.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Em todas as amostras observam-se máximos de absorção em torno de 700–750 cm^{-1} , uma banda larga entre 900 e 1100 cm^{-1} e outra banda entre 1250 e 1500 cm^{-1} , referentes as bandas típicas de vidros boratos apresentadas anteriormente.

A comparação entre as amostras indica que a introdução de Nd^{3+} e/ou Yb^{3+} preserva a assinatura vibracional da matriz borato, sem o aparecimento de novas bandas intensas na janela medida.

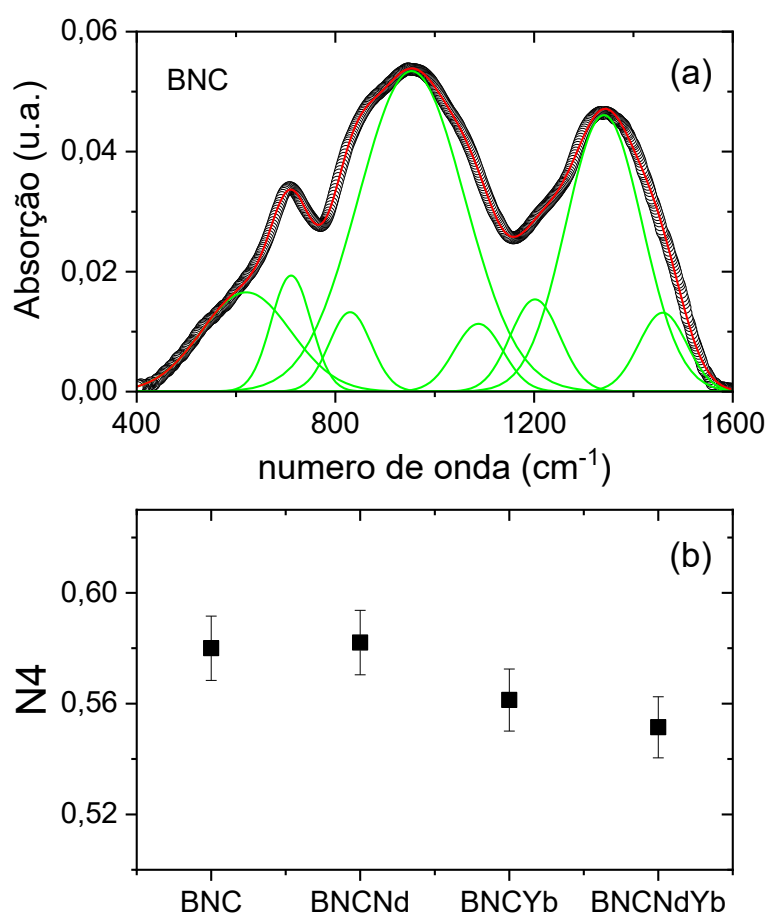
Para avaliar possíveis redistribuições entre as unidades trigonais BO_3 e tetraédricas BO_4 associadas à presença dos dopantes, realizou-se a deconvolução gaussiana das bandas de

absorção. A Figura 4.5(a) apresenta, como exemplo, o ajuste obtido para a matriz BNC. A partir da deconvolução, determinou-se a soma das áreas das componentes associadas às unidades BO_4 (A_4) e BO_3 (A_3). A contribuição relativa das unidades BO_4 foi estimada pela razão

$$N4 = \frac{A_4}{A_3 + A_4} \quad (4.1)$$

O mesmo procedimento foi realizado para as demais amostras. Na Figura 4.5(b) mostramos os valores de $N4$ calculados para todas as amostras, na qual observa-se que o parâmetro $N4$ não apresenta variação significativa.

Figura 4.5: (a) Deconvolução gaussiana do espectro de FTIR-ATR para a amostra da matriz vítrea BNC. (b) Valores dos números ($N4$) de unidades BO_4 para as amostras com diferentes dopantes.



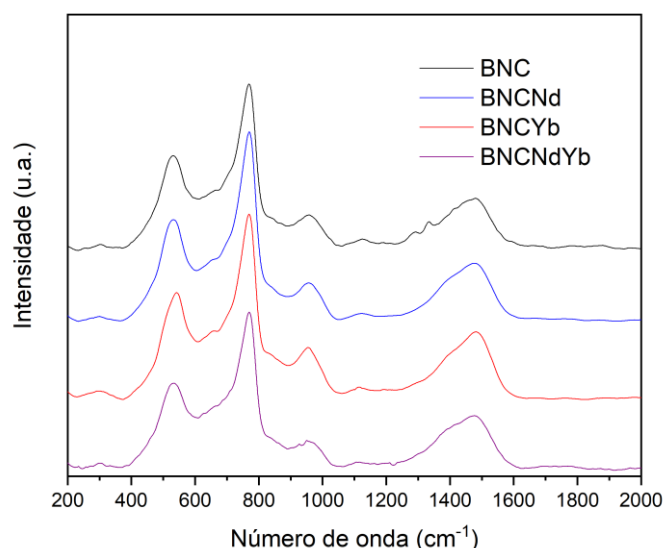
Fonte: Elaborado pelo autor.

Assim, no conjunto atual, os espectros das amostras dopadas mantêm a arquitetura espectral do vidro base. Isso indica que a incorporação de Nd^{3+} e/ou Yb^{3+} não promoveu alterações detectáveis, por FTIR, nas principais unidades estruturais BO_3 e BO_4 da matriz vítrea.

4.3 Espectroscopia Raman

A Figura 4.8 apresenta os espectros Raman das amostras dos vidros BNC, BNCNd, BNCYb e BNCNdYb no intervalo de 200 a 2000 cm^{-1} , utilizando excitação com comprimento de onda de $\lambda_{\text{exc}} = 633\text{nm}$. Os espectros apresentam as bandas características de vidros boratos, com destaque para um pico intenso na vizinhança de 780–820 cm^{-1} , associado ao modo vibracional característico de anéis boroxol [22,26]. Outras contribuições relevantes aparecem nas regiões 450–600 cm^{-1} , atribuídas principalmente a deformações B–O–B e vibrações de anéis/cadeias. Em 650–760 cm^{-1} , relacionadas a unidades metaborato em cadeias; entre 850 e 1000 cm^{-1} , comumente associadas a estiramentos B–O de unidades tetraédricas BO_4 . Uma banda larga entre 1200 e 1600 cm^{-1} , dominada por estiramentos assimétricos B–O de unidades trigonal-planas BO_3 [22,26].

Figura 4.8: Espectros Raman das amostras BNC, BNCNd, BNCYb e BNCNdYb.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Comparando as quatro composições, observa-se que a introdução de Nd^{3+} e/ou Yb^{3+} preserva o conjunto de bandas Raman característico da matriz borato, sem o surgimento de novas bandas vibracionais claramente resolvidas na janela analisada. Em sistemas dopados com

terras raras, as transições $f - f$ não são normalmente observadas como linhas Raman, embora a luminescência dos dopantes possa contribuir para o sinal medido.

No presente caso, foi utilizada excitação em 633 nm, o intervalo Raman de 200 a 2000 cm^{-1} corresponde aproximadamente à faixa espectral de 641 a 725 nm. Como as principais emissões do Nd^{3+} e do Yb^{3+} estão localizadas no infravermelho próximo, não se espera uma contribuição significativa da luminescência característica desses íons na região analisada. Assim, a manutenção do pico atribuído aos anéis boroxol e das bandas associadas às unidades BO_4 e BO_3 indica que a matriz acomoda os dopantes sem alterações detectáveis, por Raman, em suas principais unidades estruturais.

4.4 Espectroscopia de Absorção Óptica

A Figura 4.9 apresenta os espectros de absorção óptica das amostras dos vidros BNCNd, BNCYb e BNCNdYb no intervalo de 300 a 1300 nm, já expressos em coeficiente de absorção α em cm^{-1} . O espectro do vidro base exibe baixa absorção em todo o visível e infravermelho próximo, como esperado para matrizes transparentes, sem linhas estreitas associadas a íons ativos. Nas amostras dopadas, observam-se múltiplas transições eletrônicas internas do tipo $f - f$, características de terras raras, que aparecem como linhas estreitas sobre um fundo fraco.

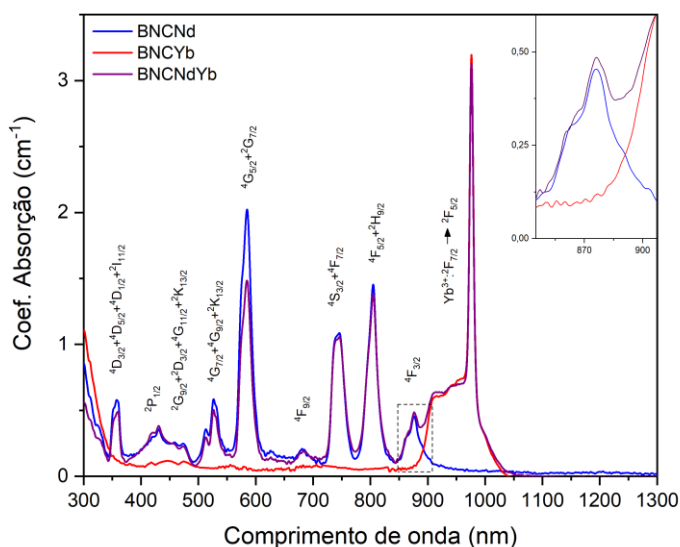
Para a amostra BNCNd, a absorção é caracterizada por picos em 357, 430, 472, 526, 585, 680, 745, 808 e 875nm, associados às transições eletrônicas do Nd^{3+} a partir do estado fundamental $^4I_{9/2}$ para os estados excitados [27].

Para a amostra BNCYb, observa-se uma banda intensa e relativamente larga formada na região de 900-1000nm, com picos em 910 e 975, atribuída à transição $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ [45]. O espectro abaixo de 900 nm não apresenta picos, como esperado, visto que o Yb^{3+} não apresenta absorção na região do visível.

Na amostra codopada BNCNdYb, estão presentes simultaneamente os picos de absorção do Nd^{3+} e a banda do Yb^{3+} no infravermelho próximo. Em particular, pode-se notar a superposição da absorção $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} com a $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} , na região de 900 nm. A presença simultânea das bandas de absorção do Nd^{3+} e do Yb^{3+} evidencia a possibilidade de excitação eficiente do sistema codopado e está relacionada aos processos de transferência de energia discutidos posteriormente.

Figura 4.9: Espectros de absorção óptica das amostras de vidros BNCNd, BNCYb e BNCNdYb entre 300 e 1300 nm, expressos em coeficiente de absorção α (cm^{-1}). No detalhe:

região da superposição das absorções do Nd^{3+} e Yb^{3+} .



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.5 Espectros de Luminescência

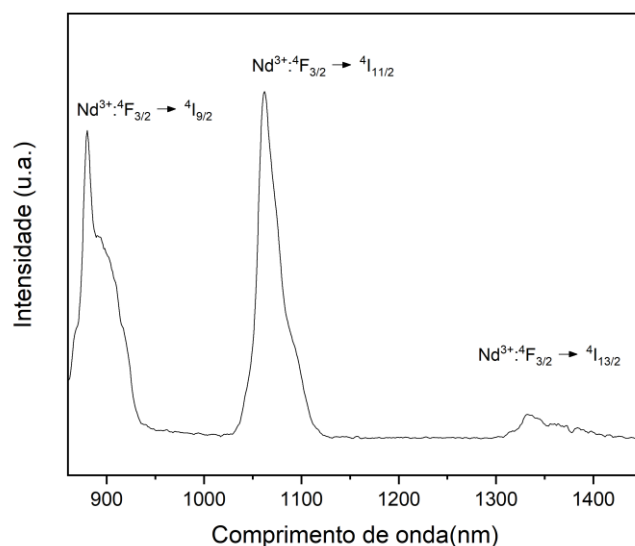
A luminescência das amostras foi investigada sob diferentes comprimentos de onda de excitação, com o objetivo de analisar os processos radiativos característicos dos íons Nd^{3+} e Yb^{3+} , bem como os mecanismos de transferência de energia no sistema codopado. Inicialmente, foram avaliados separadamente os espectros das amostras dopadas individualmente com Nd^{3+} e Yb^{3+} , sob excitações ressonantes em 808 nm e 915 nm, respectivamente. Em seguida, foram comparados os espectros das amostras dopadas e codopadas sob excitações em 532 nm, 808 nm e 915 nm.

Para facilitar a comparação dos perfis espectrais, todos os espectros de luminescência apresentados nesta seção foram normalizados pela intensidade máxima de cada curva. Assim, a análise considera a posição e o perfil relativo das bandas de emissão. Comparações quantitativas entre as intensidades das diferentes amostras não foram realizadas, pois o sinal registrado também depende das condições experimentais de aquisição, incluindo a potência de excitação, a geometria óptica, o posicionamento da amostra e os parâmetros de detecção.

A excitação em 808 nm corresponde a uma das bandas de absorção mais intensas do Nd^{3+} . Sob essa excitação, a amostra exibe um conjunto típico de bandas a partir do nível emissor $^4F_{3/2}$. A partir desse estado emissor, ocorrem as transições radiativas típicas para os níveis 4I_j . A Figura 4.10 apresenta o espectro da amostra BNCNd sob excitação em 808 nm,

no qual são observadas três bandas principais: uma emissão em torno de 880–900 nm, uma banda intensa próxima de 1060 nm e uma emissão mais larga em aproximadamente 1320–1350 nm. Essas emissões confirmam o comportamento espectroscópico esperado do Nd^{3+} incorporado à matriz vítrea.

Figura 4.10: Espectro de luminescência da amostra BNCNd sob excitação em 808 nm.



Fonte: Elaborado pelo autor.

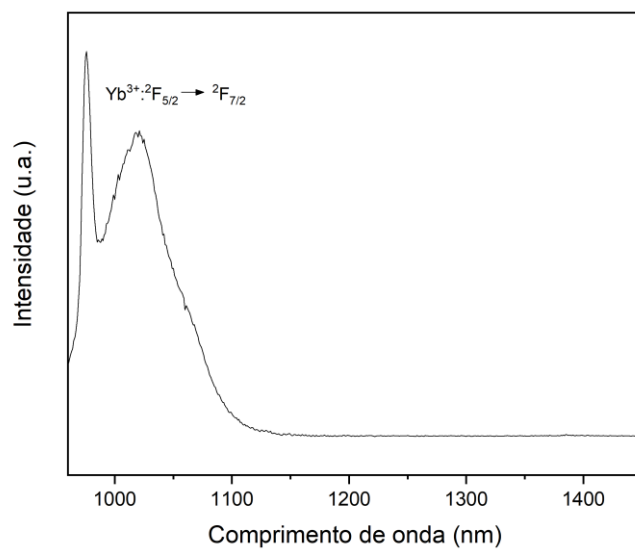
A Figura 4.11 mostra o espectro da amostra BNCYb sob excitação em 915 nm, comprimento de onda correspondente à região de absorção do Yb^{3+} . Observa-se uma banda larga centrada entre 950 e 1100 nm, característica da transição $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$. Devido à estrutura eletrônica do Yb^{3+} , composta apenas por dois multipletos principais, a emissão apresenta perfil amplo e relativamente simples quando comparada à do Nd^{3+} .

Após a análise individual dos dopantes foram investigados de forma comparativa os espectros comparativos das amostras contendo Nd^{3+} e codopada $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ sob diferentes excitações.

Sob excitação em 532 nm, como apresentado na Figura 4.12, a amostra BNCNd exibe as bandas típicas do Nd^{3+} originadas no nível $^4F_{3/2}$, com destaque para a emissão em 882 e 1060 nm. Na amostra codopada BNCNdYb, observa-se redução relativa das emissões do Nd^{3+} e o surgimento de uma banda adicional em torno de 950–1100 nm, atribuída ao Yb^{3+} . Como a excitação em 532 nm excita um nível de absorção do Nd^{3+} , a presença da emissão do Yb^{3+}

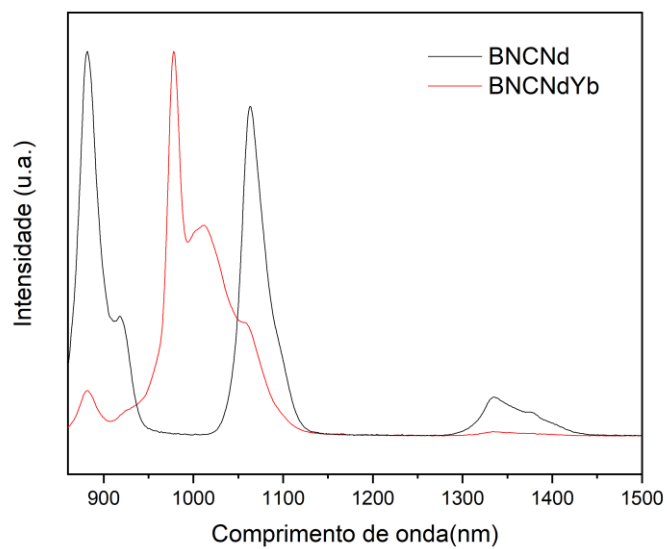
indica transferência de energia $Nd^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$.

Figura 4.11: Espectro de luminescência da amostra BNCYb sob excitação em 915 nm.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4.12: Espectros de luminescência sob excitação em 532 nm para as amostras BNCNd e BNCNdYb.



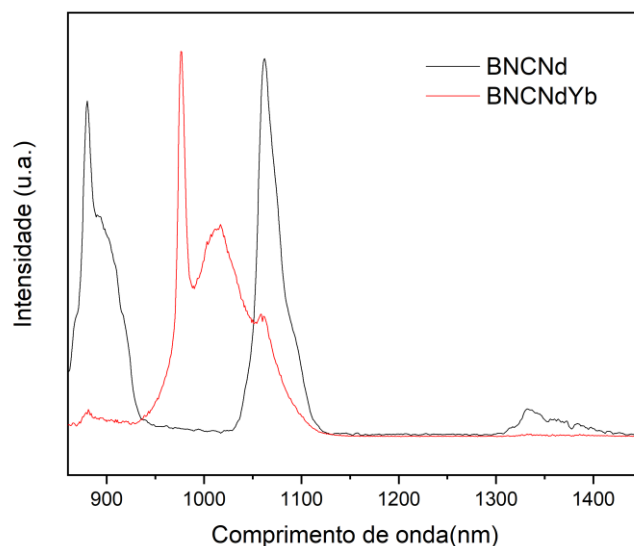
Fonte: Elaborado pelo autor.

Sob excitação em 808 nm, apresentada na Figura 4.13, comportamento semelhante é

observado. A amostra BNCNd mantém suas bandas características em 880–900 nm, 1060 nm e 1320–1350 nm. Já na amostra BNCNdYb, nota-se diminuição relativa das emissões do Nd^{3+} e alteração do perfil espectral, com maior contribuição da banda atribuída ao Yb^{3+} em torno de 1000–1030 nm. Esses resultados reforçam a ocorrência de transferência de energia a partir do nível $^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} para nível $^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} .

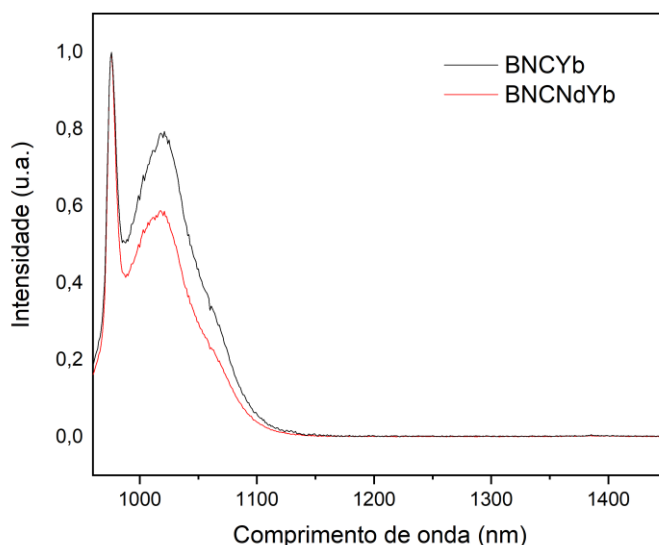
Por fim, sob excitação em 915 nm, mostrada na Figura 4.14, compara-se a amostra BNCYb com a amostra BNCNdYb. Em ambas, predomina a emissão larga do Yb^{3+} próxima de 1000–1030 nm. As emissões características do Nd^{3+} são ausentes ou muito pouco intensas, indicando que, nas condições experimentais utilizadas, não ocorre transferência energética significativa do Yb^{3+} para o Nd^{3+} . Dessa forma, conclui-se que o fluxo energético predominante no sistema ocorre no sentido $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$.

Figura 4.13: Espectros de luminescência sob excitação em 808 nm para as amostras BNCNd e BNCNdYb.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4.14: Espectros de luminescência sob excitação em 915 nm para as amostras BNCYb e BNCNdYb.



Fonte: Elaborado pelo autor.

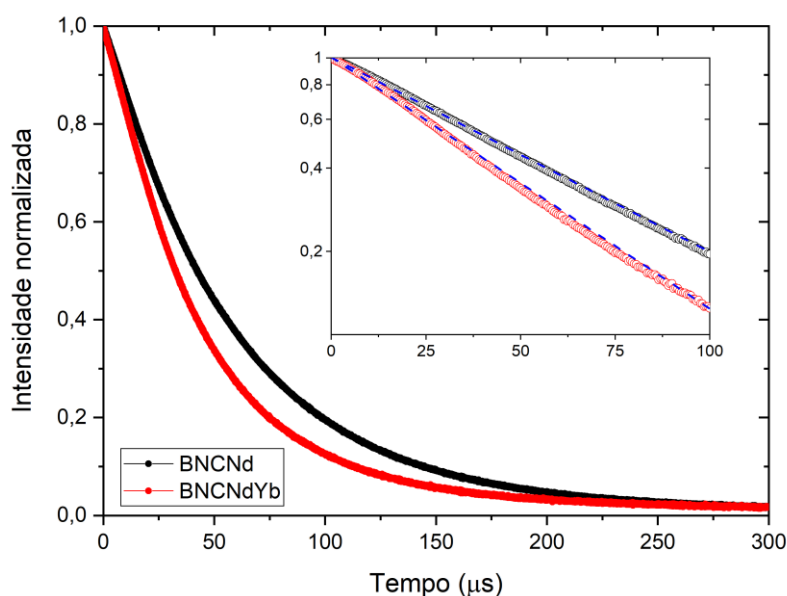
4.6 Tempo de vida dos estados excitados

Os decaimentos temporais do Nd^{3+} foram medidos para as amostras BNCNd e BNCNdYb em duas condições experimentais: excitação em 532 nm com detecção em 882 nm e excitação em 808 nm com detecção em 1335 nm. Esses comprimentos de onda de detecção correspondem, respectivamente, às transições ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ e ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ do Nd^{3+} . A seleção dessas bandas permite acompanhar o decaimento do mesmo nível emissor ${}^4F_{3/2}$, minimizando a contribuição da emissão do Yb^{3+} , concentrada principalmente na região de 950–1100 nm, especialmente na amostra codopada.

Para exemplificar o procedimento de obtenção do tempo de vida (τ), a Figura 4.15 apresenta as curvas de decaimento temporal para as amostras BNCNd e BNCNdYb com excitação em 808 nm. O detalhe mostra a curva de decaimento em escala logarítmica, pois, essa forma de apresentação facilita a comparação das taxas de decaimento e a identificação de eventuais desvios do comportamento monoexponencial. Observa-se uma inclinação mais acentuada para a amostra codopada, correspondente à redução do tempo de vida do nível ${}^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} , compatível com a abertura de um canal adicional de desexcitação associado à transferência de energia $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$.

Inicialmente, registrou-se a intensidade de emissão em função do tempo após o pulso de excitação, e a equação (3.6), apresentada anteriormente, foi utilizada para a determinação de τ . Para cada amostra e condição experimental, foram realizadas pelo menos cinco medidas de decaimento. As curvas foram ajustadas individualmente, e os resultados dos ajustes para as duas amostras são apresentados no detalhe da figura pelas linhas tracejadas. Resultados análogos foram obtidos para as amostras sob excitação em 532 nm.

Figura 4.15: Curvas típicas de decaimento temporal da intensidade de emissão para as amostras BNCNd e BNCNdYb sob excitação em 808nm. No detalhe: Curvas de decaimento em escala logarítmica (pontos) e o ajuste (linhas tracejadas) com a equação (3.6)



Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir das curvas de decaimento, foram determinados os tempos de vida de luminescência. Os valores apresentados na Tabela 4.1 correspondem à média dos tempos de vida obtidos nas medidas repetidas, enquanto as incertezas representam o respectivo desvio-padrão.

Em ambas as janelas espectrais, a presença de Yb^{3+} reduz o tempo de vida (τ) do Nd^{3+} , evidenciando a abertura de um canal adicional de desativação associado à transferência de energia $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$. A eficiência de transferência de energia baseada em tempo de vida, cujos resultados estão listados na Tabela 4.1, foi estimada por [46]:

$$\eta_{ET}^{(\tau)} = 1 - \frac{\tau_{DA}}{\tau_D} \quad (4.1)$$

em que τ_D é o tempo de vida do doador Nd^{3+} na amostra BNCNd, na ausência do aceitador Yb^{3+} , e τ_{DA} é o tempo de vida do Nd^{3+} na amostra codopada BNCNdYb, na presença do aceitador.

Tabela 4.1: Tempo de vida de luminescência do nível $^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} para as amostras BNCNd e BNCNdYb com diferentes comprimentos de onda de excitação e emissão.

	Tempo de vida para BNCNd (μs)	Tempo de vida para BNCNdYb (μs)	Eficiência de transferência de energia Nd $\rightarrow$ Yb (%)
Excitação: 532nm Emissão: 882nm	56 (± 2)	45 (± 1)	20 (± 5)
Excitação: 808nm Emissão: 1335nm	58 (± 1)	43 (± 1)	25 (± 1)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Considerando as incertezas para as medidas nos dois comprimentos de onda de excitação, verificamos que ambos apresentam excelente concordância e podemos tomar o valor médio para os tempos de vida $\tau_D = 57\mu\text{s}$ e $\tau_{DA} = 44\mu\text{s}$, para a amostra dopada com Nd e codopada com Nd:Yb, respectivamente. Resultando assim, em um valor para a eficiência de transferência de energia $\eta_{ET}^{(\tau)} = 23 (\pm 3)\%$.

A taxa de transferência de energia foi estimada a partir da redução do tempo de vida do nível emissor do Nd^{3+} [10]:

$$W_{ET} = \frac{1}{\tau_{DA}} - \frac{1}{\tau_D} \quad (4.2)$$

resultando em $W_{ET} = 5,2 \pm (0,2) \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ que está em acordo com os resultados encontrados na literatura para vidros boratos codopados com Nd:Yb onde valores entre $5 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ e $2 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ são reportados [10,47,48]. Este parâmetro apresenta forte dependência da composição da matriz e da concentração dos dopantes e são característicos compatíveis com processos de transferência de energia assistidos por fônons[48].

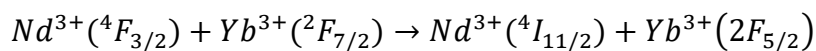
Interpretando em conjunto com os espectros de luminescência, os resultados indicam:

- (i) redução de τ do Nd^{3+} em aproximadamente 23%;
- (ii) aumento relativo da emissão do Yb^{3+} próximo de 950–1100 nm quando o sistema é excitado em 532 ou 808 nm, compatível com transferência $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$;
- (iii) excitado em 915 nm, a emissão do Yb^{3+} decorre majoritariamente de excitação direta.

Dessa forma, as medidas de tempo de vida complementam os resultados da espectroscopia de luminescência, e fornecem uma evidência quantitativa da interação entre Nd^{3+} e Yb^{3+} na amostra codopada. A redução do tempo de vida do Nd^{3+} na presença de Yb^{3+} indica que parte da energia armazenada no nível excitado do Nd^{3+} passa a ser transferida para o Yb^{3+} , em vez de ser emitida diretamente pelo próprio Nd^{3+} . Com base nessa interpretação, a seção seguinte discute de forma integrada o mecanismo de transferência de energia $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$, relacionando os resultados de absorção, luminescência e tempo de vida.

4.7 Transferência de Energia $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$

A Figura 4.16 apresenta um diagrama simplificado de níveis de energia para ilustrar o processo $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$. Sob excitação no infravermelho próximo, em 808 nm, os íons Nd^{3+} são promovidos a níveis excitados superiores e, em seguida, relaxam não radiativamente até o nível emissor $^4F_{3/2}$. A partir desse nível, podem ocorrer emissões radiativas características do Nd^{3+} nas regiões de 880–900 nm, em torno de 1060 nm e entre 1320–1350 nm. A presença do Yb^{3+} abre um canal não radiativo, no qual parte da energia do Nd^{3+} é transferida para o duplete excitado do Yb^{3+} , populando o nível $^2F_{5/2}$ e gerando emissão próxima de 980–1030 nm. Esse mecanismo pode ser representado, de forma simplificada, pela seguinte reação:

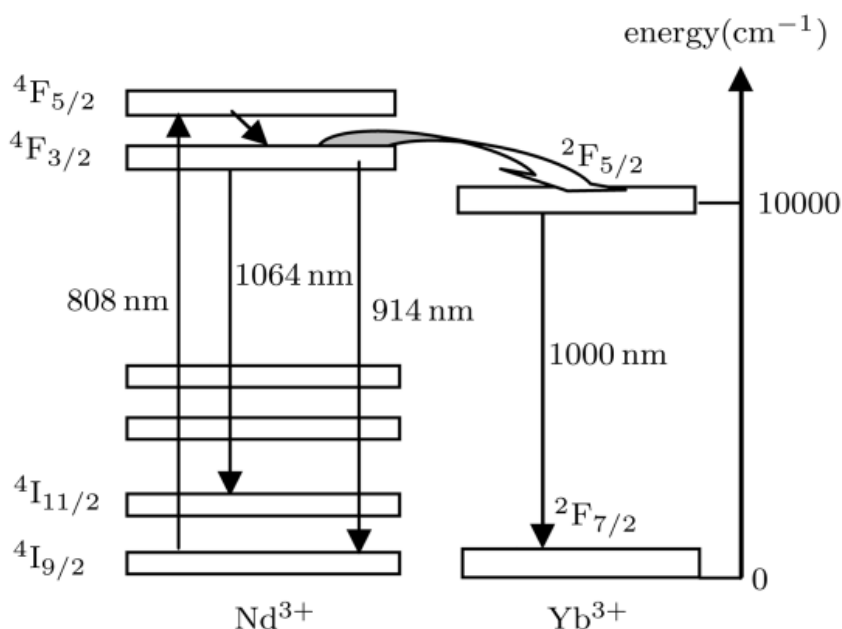


Esse tipo de transferência é favorecido pela proximidade de energia entre a emissão do Nd^{3+} , especialmente na transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$, e a absorção do Yb^{3+} , associada à transição $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$. Ou seja, parte da energia liberada pelo Nd^{3+} está em uma faixa adequada para ser transferida ao Yb^{3+} , permitindo que esse íon seja excitado indiretamente.

Esse comportamento já é conhecido na literatura [10], relatando que vidros boratos codopados com $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ apresentam elevada probabilidade de transferência de energia

$\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$, embora também possa ocorrer retrotransferência $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$ em baixas concentrações de Yb^{3+} . De modo semelhante, observou-se a sensibilização do Yb^{3+} pelo Nd^{3+} em vidros cloro-boratos alcalino-terrosos, identificando emissões características do Nd^{3+} em 883, 1067 e 1340 nm, emissão do Yb^{3+} em 980 nm e redução do tempo de vida do Nd^{3+} na presença de Yb^{3+} [13].

Figura 4.16 — Diagrama esquemático dos níveis de energia dos íons Nd^{3+} e Yb^{3+} .



Fonte: SU-MEI et al. (2007)[45].

As evidências experimentais obtidas neste trabalho indicam a ocorrência da transferência de energia $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$. Inicialmente, os espectros de absorção óptica, apresentados na Seção 4.4, mostram as transições $f-f$ do Nd^{3+} no visível e no infravermelho próximo, além da banda associada ao Yb^{3+} na região de 950–1000 nm. Essa banda do Yb^{3+} representa o canal pelo qual esse íon pode receber energia transferida pelo Nd^{3+} .

Nos espectros de luminescência, discutidos na Seção 4.5, observa-se que, sob excitação em 532 e 808 nm, a amostra codopada apresenta emissão na região de 1000–1030 nm, atribuída ao Yb^{3+} . Esse resultado é relevante porque essas excitações favorecem inicialmente o Nd^{3+} ; portanto, a emissão do Yb^{3+} indica que parte da energia absorvida pelo Nd^{3+} foi transferida para ele. Além disso, a redução relativa das bandas do Nd^{3+} na amostra codopada sugere que uma parcela da população excitada do nível ${}^4F_{3/2}$ deixa de emitir diretamente pelo Nd^{3+} e passa a contribuir para a excitação do Yb^{3+} . Por outro lado, sob excitação em 915 nm, a emissão do

Yb^{3+} é mais intensa devido à excitação direta desse íon, enquanto as bandas do Nd^{3+} são ausentes.

A análise dos tempos de vida, apresentada na Seção 4.6, fornece uma das evidências mais diretas desse processo. Para a emissão em 882 nm, sob excitação em 532 nm, o tempo de vida do Nd^{3+} diminuiu de $\tau_{\text{Nd}} = 56 \pm 2 \mu\text{s}$, na amostra dopada apenas com Nd^{3+} , para $\tau_{\text{Nd/Yb}} = 45 \pm 1 \mu\text{s}$, na amostra codopada. Essa redução corresponde a uma eficiência de transferência de energia de aproximadamente $(20 \pm 5)\%$. Para a emissão em 1335 nm, sob excitação em 808 nm, o tempo de vida diminuiu de $\tau_{\text{Nd}} = 58 \pm 1 \mu\text{s}$ para $\tau_{\text{Nd/Yb}} = 43 \pm 1 \mu\text{s}$, resultando em uma eficiência de aproximadamente $(25 \pm 1)\%$.

Esses valores foram obtidos pela relação pela Equação 4.1. Assim, a diminuição do tempo de vida na amostra codopada indica que foi aberto um novo caminho para a perda de energia do Nd^{3+} , compatível com a transferência de energia para o Yb^{3+} .

Os difratogramas de raios X confirmaram o caráter amorfo das amostras, enquanto as análises de FTIR e Raman indicaram apenas modificações locais na rede B–O após a dopagem. Dessa forma, não há evidências de formação de fases cristalinas que possam alterar significativamente o mecanismo de emissão ou gerar centros luminescentes secundários. A manutenção da estrutura vítrea favorece uma distribuição relativamente homogênea dos íons Nd^{3+} e Yb^{3+} na matriz, permitindo a formação de pares doador–aceitador capazes de realizar a transferência de energia.

Portanto, a transferência de energia $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ nas amostras codopadas é sustentada por três evidências principais: a compatibilidade energética entre a emissão do Nd^{3+} e a absorção do Yb^{3+} , a emissão do Yb^{3+} na região de 1000–1030 nm sob excitação do Nd^{3+} e a redução do tempo de vida do nível $^4F_{3/2}$ na presença de Yb^{3+} . Em conjunto, esses resultados mostram que a matriz borato de sódio-cálcio permite a incorporação simultânea dos dois íons e favorece a sensibilização do Yb^{3+} pelo Nd^{3+} , reforçando o potencial das amostras codopadas para aplicações fotônicas no infravermelho próximo.

4.8 Potencial das amostras e escolha da matriz vítrea

A escolha da matriz vítrea borato de sódio-cálcio está relacionada aos objetivos de investigar a influência da dopagem com Nd^{3+} , Yb^{3+} e da codopagem $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ sobre as propriedades estruturais e espectroscópicas do sistema. A ausência de picos estreitos nos difratogramas de raios X, associada ao perfil característico de materiais amorfos, mostra que o processo de síntese empregado permitiu a obtenção de amostras predominantemente vítreas.

Dessa maneira, os efeitos espectroscópicos dos dopantes puderam ser analisados sem a presença de fases cristalinas detectáveis.

A utilização de uma matriz vítrea, em vez de uma vitrocerâmica, deve ser considerada a partir dessa proposta experimental. Enquanto as vitrocerâmicas são obtidas por cristalização controlada e podem proporcionar ambientes de menor energia de fônons para os íons de terras raras, os vidros apresentam maior simplicidade de preparação e dispensam etapas adicionais de tratamento térmico para a formação de fases cristalinas. Além disso, a distribuição de diferentes ambientes locais ao redor dos íons opticamente ativos pode contribuir para o alargamento das bandas de absorção e emissão, característica de interesse em sistemas de bombeio e em dispositivos fotônicos que utilizam intervalos espectrais mais amplos.

A literatura mostra que vitrocerâmicas contendo nanocristais de fluoretos podem favorecer a eficiência luminescente em determinados sistemas [23]. Entretanto, essa abordagem requer controle da nucleação e do crescimento das fases cristalinas, uma vez que o aumento da fração cristalina pode afetar a transparência do material e introduzir variáveis adicionais na interpretação de suas propriedades estruturais e espectroscópicas.

De maneira semelhante, vitrocerâmicas oxifluoretas dopadas com Nd^{3+} podem apresentar aumento da emissão após a precipitação de nanocristais de CaF_2 [25], indicando que a incorporação do Nd^{3+} na fase cristalina pode favorecer sua resposta luminescente. Esse comportamento, contudo, depende das condições do tratamento térmico, da dimensão e da distribuição dos nanocristais e da partição dos íons de terras raras entre as fases vítrea e cristalina.

Nas amostras investigadas neste trabalho, a manutenção do caráter amorfo permite analisar mais diretamente os efeitos da dopagem e da codopagem sobre a rede vítrea. Essa condição favorece a comparação entre as diferentes composições e a correlação entre os resultados estruturais obtidos por espectroscopia FTIR e Raman e as respostas ópticas observadas nas medidas de absorção, luminescência e tempo de vida.

Em relação às possibilidades de aplicação, a emissão do Nd^{3+} em torno de 1,06 μm , associada à transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$, encontra-se em uma região amplamente explorada em meios ativos para lasers de estado sólido. A emissão do Yb^{3+} próxima de 1,0 μm , correspondente à transição $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$, também se situa em uma faixa de interesse para dispositivos ópticos no infravermelho próximo.

No sistema codopado, a sensibilização do Yb^{3+} pelo Nd^{3+} amplia as possibilidades de excitação da emissão próxima de 1,0 μm . Esse comportamento torna a combinação $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

relevante para estudos envolvendo emissão no infravermelho próximo e conversão espectral. No caso de aplicações fotovoltaicas, essa possibilidade está relacionada à conversão de fótons absorvidos pelo Nd^{3+} em emissão do Yb^{3+} em uma região de maior resposta espectral das células de silício. Entretanto, a avaliação da eficiência desse processo em um dispositivo fotovoltaico exigiria medidas adicionais, não realizadas no presente trabalho.

5

CONCLUSÃO

Neste trabalho foram sintetizados e caracterizados vidros boratos de sódio-cálcio dopados com Nd^{3+} , Yb^{3+} e codopados com $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, com o objetivo de investigar suas propriedades estruturais e espectroscópicas, especialmente os processos de emissão no infravermelho próximo e de transferência de energia $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$.

Os resultados estruturais demonstraram que a matriz acomoda os íons de terras raras sem comprometer seu caráter amorfo. As análises por espectroscopia FTIR e Raman indicaram a preservação das unidades estruturais características dos vidros boratos, com possíveis rearranjos locais decorrentes da dopagem, mas sem modificações significativas na organização global da rede vítrea.

A incorporação dos dopantes foi confirmada pela identificação das transições ópticas características do Nd^{3+} e do Yb^{3+} . Na amostra codopada, a emissão do Yb^{3+} sob excitação em comprimentos de onda absorvidos predominantemente pelo Nd^{3+} , associada à redução do tempo de vida do nível $^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} , forneceu evidências do processo de transferência de energia $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$. A eficiência média de transferência foi estimada em $23 \pm 3\%$, indicando que a presença do Yb^{3+} introduz um canal adicional de desativação para o nível emissor do Nd^{3+} .

A principal contribuição deste trabalho consiste, portanto, na demonstração de que a matriz borato de sódio-cálcio apresenta compatibilidade estrutural com a dopagem simultânea por Nd^{3+} e Yb^{3+} e permite a sensibilização do Yb^{3+} pelo Nd^{3+} no infravermelho próximo. Embora a eficiência observada seja moderada e o sistema ainda não tenha sido otimizado, os resultados

estabelecem uma base experimental para o aprimoramento das concentrações de dopantes e das condições de preparação.

Dessa forma, o estudo amplia a compreensão da relação entre estrutura vítrea, incorporação de terras raras e mecanismos de transferência de energia em vidros boratos. Os resultados obtidos sustentam a continuidade das investigações desses materiais como sistemas ópticos ativos no infravermelho próximo e como potenciais conversores espectrais, incluindo estudos futuros de otimização composicional e desenvolvimento de vitrocerâmicas.

REFERÊNCIAS

- [1] MOHAN, S.; THIND, K.; SHARMA, G. Effect of Nd^{3+} Concentration on the Physical and Absorption Properties of Sodium-Lead-Borate Glasses. **Brazilian Journal of Physics**, v. 37, p. 1306–1313, dez. 2007.
- [2] DEEPA, M. et al. Optical and NIR luminescence spectral studies: Nd^{3+} -doped borosilicate glasses. **Journal of Luminescence**, v. 213, p. 191–196, 2019.
- [3] MEHTA, V. et al. Optical properties and spectroscopic parameters of Nd^{3+} -doped phosphate and borate glasses. **Optical Materials**, v. 12, n. 1, p. 53–63, 1999.
- [4] W. RAZALI, W. A. et al. Physical, structural, and luminescence studies of Nd^{3+} doped MgO-ZnO borate glass. **Optics and Spectroscopy**, v. 115, p. 790–796, nov. 2013.
- [5] MAHAMUDA, S. et al. Spectroscopic properties and luminescence behavior of Nd^{3+} doped zinc alumino bismuth borate glasses. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 74, n. 9, p. 1308–1315, 2013.
- [6] ALZHRANI, A. A Review of Glass and Crystallizations of Glass-Ceramics. **Advances in Materials Physics and Chemistry**, v. 12, p. 261–288, nov. 2022.
- [7] DJAMAL, M. et al. **Enhanced 1057 nm luminescence peak and radiative properties of laser pump Nd^{3+} -doped sodium borate glasses**. . Em: International Conference on Instrumentation, Communications, Information Technology, and Biomedical Engineering (ICICI-BME). Bandung, Indonesia: IEEE, 2015.
- [8] JANA, S.; MITRA, S. Compositional dependence of the luminescence properties of Nd^{3+} ions in lead phosphate glasses: The efficient laser active materials. **Optics & Laser Technology**, v. 141, p. 107123, 2021.
- [9] GSCHNEIDNER, K. A.; BUNZLI, J. C. G.; PECHARSKY, V. K. **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths: Optical Spectroscopy**. [s.l.] Elsevier Science, 2007.
- [10] LURIN, C. et al. Energy transfer in a Nd^{3+} - Yb^{3+} borate glass. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 46, n. 9, p. 1083–1092, 1985.

- [11] JAMES, J. T. et al. Structural, luminescence and NMR studies on Nd³⁺-doped sodium–calcium-borate glasses for lasing applications. **Ceramics International**, v. 46, n. 17, p. 27099–27109, 2020.
- [12] RICHARDS, B. S. Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: Down-conversion. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 90, n. 9, p. 1189–1207, 2006.
- [13] TALEWAR, R. A. et al. Sensitization of Yb³⁺ by Nd³⁺ emission in alkaline-earth chloro borate glasses for laser and fiber amplifier applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 771, p. 980–986, 2019.
- [14] SHELBY, J. E. **Introduction to Glass Science and Technology**. 2. ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2005.
- [15] GUPTA, P. K. Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 195, n. 1, p. 158–164, 1996.
- [16] ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F. Vidros. **Cadernos Temáticos – Química Nova na Escola**, 2001.
- [17] 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.
- [18] BERTHIER, L.; REICHMAN, D. R. Modern computational studies of the glass transition. **Nature Reviews Physics**, v. 5, p. 102–116, 2023.
- [19] RODRIGUEZ-TINOCO, C.; GONZALEZ-SILVEIRA, M.; RAMOS, M. A. Ultrastable glasses: new perspectives for an old problem. **Rivista del Nuovo Cimento**, v. 45, p. 325–406, 2022.
- [20] ZACHARIASEN, W. H. THE ATOMIC ARRANGEMENT IN GLASS. **Journal of the American Chemical Society**, v. 54, n. 10, p. 3841–3851, 1932.
- [21] CALLISTER, W. D. JR.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Tradução: Sérgio Murilo Stamile Soares. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.
- [22] PYE, L. D.; FRÉCHETTE, V. D.; KREIDL, N. J. **Borate Glasses: Structure, Properties, Applications**. New York: Springer Science & Business Media, 2012. v. 12
- [23] MUNIZ, R. F. et al. Thermal, optical and structural properties of relatively depolymerized sodium calcium silicate glass and glass-ceramic containing CaF₂. **Ceramics International**, v. 47, n. 17, p. 24966–24972, 2021.
- [24] ARAÚJO, E. B. Estudando Vidros por Meio de Análise Térmica Diferencial. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 20, p. 359–362, 1998.
- [25] CHEN, D. et al. Crystallization and fluorescence properties of Nd³⁺-doped transparent oxyfluoride glass ceramics. **Materials Science and Engineering: B**, v. 123, n. 1, p. 1–6, 2005.

- [26] Y.D, Y.; G.D, C.; KAMITSOS, E. Structure and Properties of Alkaline Earth Borate Glasses. **Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B**, v. 42, p. 164–172, jun. 2001.
- [27] JUDD, B. R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. **Phys. Rev.**, v. 127, n. 3, p. 750–761, ago. 1962.
- [28] OFELT, G. S. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 37, n. 3, p. 511–520, ago. 1962.
- [29] FERLAT, G. et al. Boroxol Rings in Liquid and Vitreous B_2O_3 from First Principles. **Phys. Rev. Lett.**, v. 101, n. 6, p. 065504, ago. 2008.
- [30] ALDERMAN, O. L. G. et al. A review of the fraction of four-coordinated boron in binary borate glasses and melts. **Reports on progress in physics. Physical Society (Great Britain)**, v. 88, n. 7, 3 jul. 2025.
- [31] MEERA, B.; RAMAKRISHNA, J. Raman spectral studies of borate glasses. **Journal of Non-crystalline Solids**, v. 159, p. 1–21, 1993.
- [32] KONIJNENDIJK, W. L.; STEVELS, J. M. The structure of borosilicate glasses studied by Raman scattering. **Journal of Non Crystalline Solids**, v. 20, n. 2, p. 193–224, mar. 1976.
- [33] IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. **Fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial, calorimetria exploratória diferencial**. 1. ed. São Paulo: Giz Editorial, 2005.
- [34] ORTEGA, E. et al. Characterization Techniques for Chemical and Structural Analyses. Em: **Material Characterization Techniques and Applications**. Singapore: Springer Singapore, 2022. p. 93–152.
- [35] ASTM INTERNATIONAL. **Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperatures by Differential Scanning Calorimetry**. West Conshohocken, PA: ASTM International, 1 ago. 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1520/E1356-23>>.
- [36] MICHALSKI, P. et al. Dependence of a glass transition temperature on a heating rate in DTA experiments for glasses containing transition metal oxides. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 443, p. 155–161, 1 jul. 2016.
- [37] POLYAKOVA, I. The Criterion for the Crystallization Ability Assessment as Applied to Borate Glass Powders and Monoliths. **Entropy**, v. 21, p. 994, 12 out. 2019.
- [38] JAVED, H. et al. Design and characterization of novel glass-ceramic sealants for solid oxide electrolysis cell (SOEC) applications. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 15, n. 4, p. 999–1010, 1 jul. 2018.
- [39] ZHENG, Q. et al. Understanding Glass through Differential Scanning Calorimetry. **Chemical Reviews**, v. 119, n. 13, p. 7848–7939, 10 jul. 2019.
- [40] GRESSLER, C. A.; SHELBY, J. E. Properties and structure of $\text{PbO-PbF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses. **Journal of Applied Physics**, v. 66, n. 3, p. 1127–1131, 1 ago. 1989.

- [41] O'DONNELL, M. D. et al. Materials characterisation and cytotoxic assessment of strontium- substituted bioactive glasses for bone regeneration. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 40, p. 8934–8941, 2010.
- [42] FERREIRA, E. B.; LIMA, M. L.; ZANOTTO, E. D. DSC Method for Determining the Liquidus Temperature of Glass-Forming Systems. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 11, p. 3757–3763, 1 nov. 2010.
- [43] ABDELGHANY, A. M.; KAMAL, H. Spectroscopic investigation of synergetic bioactivity behavior of some ternary borate glasses containing fluoride anions. **Ceramics International**, v. 40, n. 6, p. 8003–8011, 1 jul. 2014.
- [44] HAN, X.; DAY, D. E. Reaction of sodium calcium borate glasses to form hydroxyapatite. **Journal of materials science. Materials in medicine**, v. 18, n. 9, p. 1837–1847, set. 2007.
- [45] SU-MEI, W. et al. Spectroscopic investigation of a new crystal: $\text{Nd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{YVO}_4$. **Chinese Physics B**, v. 16, n. 6, p. 1786–1789, 2007.
- [46] CHEN, H.; WANG, Y. $\text{Sr}_2\text{LiScB}_4\text{O}_{10}:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$: A Green-Emitting Phosphor with High Energy Transfer Efficiency and Stability for LEDs and FEDs. **Inorganic Chemistry**, v. 58, n. 11, p. 7440–7452, 3 jun. 2019.
- [47] HAN, K. et al. Spectroscopic properties and energy transfer study of $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped in borosilicate glass for 1.0 μm emission. **Journal of Luminescence**, v. 177, p. 361–365, 1 set. 2016.
- [48] SONTAKKE, A. D.; ANNAPURNA, K. Phonon assisted effective non-resonant energy transfer based 1 μm luminescence from Nd^{3+} – Yb^{3+} codoped zinc–boro–bismuthate glasses. **Journal of Luminescence**, v. 138, p. 229–234, 1 jun. 2013.