

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

FILIPPE DE CARVALHO BERNARDINO

**SÍNTESE E ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE VIDROS
DE CHUMBO BOROSSILICATOS DOPADOS COM ÍONS DE ITÉRBIO
EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO E TEMPERATURA.**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Londrina

2015

FILIPPE DE CARVALHO BERNARDINO

**SÍNTESE E ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE VIDROS
DE CHUMBO BOROSSILICATOS DOPADOS COM ÍONS DE ITÉRBIO
EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO E TEMPERATURA.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso do curso de Engenharia de Materiais, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito básico para a obtenção do diploma em Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Sidney A. Lourenço

Londrina

2015



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Londrina
Coordenação de Engenharia de Materiais



TERMO DE APROVAÇÃO

Síntese e estudo das propriedades ópticas de vidros de chumbo borossilicatos dopados com íons de itérbio em função da concentração e temperatura.

Por

Filippe de Carvalho Bernardino

Trabalho de conclusão de curso apresentado às 10:00 horas no dia 10 de Junho de 2015 ao Curso Superior de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho

Aprovado
(aprovado, aprovado com restrições ou reprovado).

Prof. Dr. Marco Aurélio T. da Silva
(UTFPR)

Prof. Dr. Márcio Florian
(UTFPR)

Prof. Dr. Sidney Alves Lourenço
(UTFPR)
Orientador

Prof. Dr. Odney Carlos Brondino
Responsável pelo TCC do Curso de Eng. De Materiais

Obs.: A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso de Engenharia de Materiais

Dedico este trabalho a meu falecido avô José, que mesmo não letrado, me ensinou ciência através de sua vasta experiência.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo sustento e por permitir trilhar caminhos indescritíveis fazendo enxergar o quão grande é.

Ao meu pai Douglas e minha mãe Laodicea por acreditarem em mim, aconselhando-me nos momentos de tristeza, incentivando nos momentos de luta e comemorando em momentos de vitória.

Às minhas avós que zelaram por minha saúde mantendo-me alegre em meio as adversidades. Às minhas irmãs pelo carinho e bom humor.

A orientação do professor Sidney Alves Lourenço, que através de seus valorosos conhecimentos possibilitaram a execução e conclusão, não só deste trabalho, mas de inúmeros outros projetos.

E por fim, a Ana Carolina que mesmo distante, pode cuidar de mim, acompanhando o meu desenvolvimento e permitindo com que dividíssemos o mais verdadeiro dos sentimentos.

RESUMO

BERNARDINO, Filipe C. Síntese e estudo das propriedades ópticas de vidros de chumbo borossilicatos dopados com íons de itérbio em função da concentração e temperatura. 50 folhas. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso. Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2015.

Elementos de Terras Raras são objetos de estudo em diferentes áreas na ciência devido às suas propriedades espectroscópicas e magnéticas com possível aplicação na construção de diferentes dispositivos eletro-ópticos. Neste trabalho, foram sintetizados, pelo método de fusão, vidros de Chumbo borossilicato dopados com íons de Itérbio no estado +3.

Este íon foi escolhido para dopar a matriz vítrea porque quando comparado com os demais possui o esquema de níveis de energia mais simplificados, com apenas dois estados energéticos, que o torna muito atrativo para construção de dispositivos ópticos de alta eficiência. Os vidros foram fundidos variando a concentração dos óxidos, com o intuito de encontrar uma temperatura ideal de fusão. Estas matrizes foram dopadas com óxido de Itérbio (Yb_2O_3) e tratadas posteriormente com temperaturas, informadas pela análise de calorimetria diferencial de varredura, próximas as temperaturas de transição vítrea e temperatura de cristalização.

As propriedades ópticas do íon Itérbio (Yb^{3+}) inserido em uma matriz vítrea de Chumbo borossilicatos, foram analisadas através das técnicas de absorção óptica, fotoluminescência, que identificou um pico em 975 nm referente transição dos níveis $^2\text{F}_{7/2}$ e o mais energético é $^2\text{F}_{5/2}$, o nível mais estável do Yb^{3+} . A medida que se elevava a concentração desde íon a intensidade dos picos de absorção e emissão intensificava, confirmando a dopagem. O tratamento térmico a 470 °C durante 3 horas foi efetivo, iniciando uma cristalização na matriz. Isso foi identificado pelas técnicas de absorção e Infravermelho. O tempo de vida se reduzia com o aumento da concentração do íon Yb^{3+} devido a um mecanismo identificado pela equação de Stokowsk

Palavras-chave: Itérbio, Vidro Borossilicatos, Análises ópticas, Fusão.

ABSTRACT

BERNARDINO, Filippe. C. Synthesis and study of the optical properties of lead borosilicate glass doped with ytterbium ions as a function of concentration and temperature. 2015. 50 pages. End Course Work. Department of Materials Engineering, Federal Technological University of Parana. Londrina, 2015.

Rare Earths elements are objects of study in different areas of science because of their spectroscopic and magnetic properties with potential application in the construction of various electro-optical devices. In this work, it will be synthesized by the fusion method lead borosilicate glasses doped with Ytterbium ions in the state +3. Ion Ytterbium was chosen to dope the glass matrix as compared with other land-rare, this has the scheme more simplified energy levels, with only two energy states, which makes this very attractive ion for manufacturing optical devices high efficiency.

The glasses will be melted by varying the concentration of oxides in order to find an optimal melting temperature. These matrices will be doped with ytterbium oxide and subsequently annealed with temperatures informed by analysis of differential scanning calorimetry, near the glass transition temperatures and crystallization temperature. Ion Ytterbium was chosen to dope the glass matrix as compared with other Rare Earth, this has the scheme more simplified energy levels, with only two energy states, which makes this very attractive ion for manufacturing optical devices high efficiency.

The optical properties of the ion Ytterbium (Yb^{3+}) doped in a glassy matrix of lead borosilicates, were analyzed by the optical absorption and photoluminescence techniques, which revealed a peak at 975 nm relative to the transition of $^2\text{F}_{7/2}$ levels and more energy is $^2\text{F}_{5/2}$, the most stable level of Yb^{3+} . As the concentration rises from the ion intensity of the absorption and emission peaks intensified, confirming doping. The heat treatment at 470 °C for 3 hours was effective in initiating crystallization matrix, identified by infrared and absorption techniques. The lifetime is reduced with increasing concentration of Yb^{3+} ions due to a mechanism identified by the Stokowsk ratio.

Keyword: Ytterbium, Borosilicate glass, Optical analysis, Melting.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Níveis energéticos de íons trivalentes de Terras Raras em LaCl ₃	15
Figura 2:	Diagrama ternário do sistema de Chumbo borossilicato.	17
Figura 3:	Esquema de um equipamento de absorção óptica.	21
Figura 4:	Esquema do equipamento de fotoluminescência e tempo de vida.	23
Figura 5:	Forno do tipo mufla da marca Magnum.	25
Figura 6:	Equipamento DSC da marca Shimadzu, modelo DSC-60.	27
Figura 7:	Porta amostra utilizado para as análises de absorção óptica.	28
Figura 8:	Sistema de fotoluminescência. 1 Laser do estado sólido, 2 Lente focalizadora, 3 Chopper, 4 Amostra, 5 Lentes focalizadoras, 6 Filtro passa alto de 550 nm, 7 Espectrofotômetro, Sensor CCD, 8-Osciloscópio.	29
Figura 9:	Placas de alumínio utilizadas para prensar o vidro fundido. Na esquerda da figura, um cadinho de porcelana com resíduo de vidro fundido recentemente.	30
Figura 10:	Vidro produzido.	32
Figura 11:	Espectro de absorção óptica das matrizes vítreas produzidas.	32
Figura 12:	Análise térmica (DSC) das matrizes 30SiO ₂ 35B ₂ O ₃ 35PbO (Azul) e 40SiO ₂ 40B ₂ O ₃ 20PbO (Vermelha)	34
Figura 13:	Amostras de SBP dopadas com Itérbio	35
Figura 14:	Gráfico de absorbância das amostras vítreas identificando o pico de 975 nm referente a transição do Itérbio.	36
Figura 15:	Gráfico de absorbância das amostras, matriz, 0,1% e 3,0% de Yb ³⁺ em função do tempo de tratamento térmico. O inset exibe um método de encontrar o Gap Ótico da matriz.	37
Figura 16:	Variação da energia do gap óptico em função do tempo de tratamento térmico e concentração.	38
Figura 17:	Comparação entre os picos relacionados as transições do Yb ³⁺ de duas matrizes diferentes 30SiO ₂ 35B ₂ O ₃ 35PbO e a matriz 40SiO ₂ 40B ₂ O ₃ 20PbO.	39
Figura 18:	Espectro de fotoluminescência da amostra de 3,0% de Yb ³⁺ em toda a faixa espectral (curva laranja) e o espectro de apenas a região da emissão do Yb ³⁺ para as demais concentrações.	40

Figura 19: Diagrama de níveis de energia do Yb^{3+} com uma matriz de SBP (setas pretas indicam absorção e setas azuis, emissão)	41
Figura 20: Tempo de vida para 3 concentrações diferentes e seus respectivos ajustes. O segundo gráfico exibe o tempo de vida em função do aumento da concentração e um ajuste embasado na teoria de Stokowsky.	42
Figura 21: Espectroscopia de infravermelho das amostras 40SiO_2 $40\text{B}_2\text{O}_3$ 20PbO e 30SiO_2 $35\text{B}_2\text{O}_3$ 35PbO , ambas tratadas termicamente.	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Número atômico, configuração eletrônica e tamanho de raio dos Lantanídeos	13
Tabela 2: Proporções dos óxidos, temperatura de fusão, tempo e aparência do material fundido.	18
Tabela 3: Porcentagem de Íons de Yb^{3+} nas amostras de SBP	26
Tabela 4: Proporções mássicas das matrizes produzidas de SBP.....	31
Tabela 5: Massas de Yb_2O_3 para cada porcentagem molar das amostras dopadas.	34

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1	23
Equação 2	23
Equação 3	42

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	8
2.JUSTIFICATIVA	10
3.OBJETIVOS	11
3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
4.REFERENCIAL TEÓRICO.....	12
4.1 TERRAS RARAS	12
4.1.1 Contração Lantanídica	12
4.1.2 Níveis Energéticos	13
4.2 VIDROS DE BOROSSILICATOS	16
4.3 SÍNTESE DOS VIDROS	19
4.4 CARACTERIZAÇÕES.....	20
4.4.1 Calorimetria Diferencial de Varredura	20
4.4.2 Absorção Óptica.....	20
4.4.3 Fotoluminescência	21
4.4.4 Tempo de Vida.....	23
4.4.5 Infravermelho	24
5.METODOLOGIA DA PESQUISA	25
6.RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
7.CONCLUSÃO	45
REFERÊNCIAS.....	47

1. INTRODUÇÃO

Os elementos Terras Raras (TR) são encontrados na natureza na forma de óxidos. Os primeiros relatos sobre esses elementos datam de 1751, quando o mineralogista suíço A. F. Cronstedt conseguiu isolar o mineral Cerita, atual Cério. Hoje, são conhecidos 17 elementos químicos, dos quais 15 pertencem ao grupo dos Lantanídeos, elementos com número atômico entre 57 à 71. Os outros dois elementos possuem número atômico 21 (Escândio) e número atômico 39 (Ítrio). Estes elementos possuem propriedades físico-químicas semelhantes.

As propriedades ópticas e magnéticas dos íons de TR propiciam aplicações em variados tipos de dispositivos modernos. Catalisadores automobilísticos, laser de estado sólido, telas de aparelhos eletrônicos, fibras ópticas amplificadoras e sensores de temperatura, são apenas alguns exemplos em que elementos de TR estão inseridos na composição de materiais com aplicações tecnológicas. (Da Silva, 2006). (Senado Federal, setembro de 2013)

Uma das características físicas destes materiais é a contração lantanídea, que é um fenômeno no qual, o raio atômico diminui com o aumento do número atômico. Este fenômeno modifica a interação eletrostática do núcleo com a eletrosfera, alterando a distribuição eletrônica dos íons. As propriedades ópticas e magnéticas dos íons de TR provem da blindagem da camada 4f, que é uma camada interna não totalmente ocupada. Devido a blindagem da camada 4f os íons TR interagem fracamente com o campo cristalino do meio hospedeiro, possibilitando dessa forma analisa-los como se fossem átomo isolado. (Da Silva, 2006).

Para as aplicações ópticas citadas, os vidros borosilicatos são utilizados como excelente material hospedeiro para estes íons, devido a suas ótimas propriedades térmicas, estabilidade química, facilidade de produção e por interferir pouco nas características ópticas dos íons de TR. (Lourenço, et al., 2011).

O íon Ítrio, quando comparado com os íons das demais TR possui o esquema de níveis de energia mais simplificados, com apenas dois estados energéticos (Matters, 2011). Esta é uma propriedade interessante que torna este íon muito atrativo para construção de dispositivos ópticos de alta eficiência. Assim, o Yb^{3+} dopando uma matriz vítrea possui diversas vantagens, como a redução de

processos não radiativos, uma largura de banda excelente para suportar pulsos ultra rápidos, um espectro de absorção em torno de 940 nm, que o torna adequado para fabricação de diodos de excitação (Honninger, et al., 1998). Além disso, os materiais dopados com Yb^{3+} são de enorme interesse para a próxima geração de lasers de alta potência e também como um sensibilizador de transferência de energia para os lasers de infravermelhos usando o fenômeno de *up-conversion* visível e infravermelho (Diening, Mobert, & Huber, 1998). Várias aplicações são relatadas para a luminescência assistidas em materiais Yb^{3+} como dopantes, como telas tridimensionais planas e estabilidade intrínseca de comutação óptica (Bell, Quirino, Oliveira, Souza, & Nunes, 2003).

Neste trabalho foram sintetizados vidros de chumbo borossilicato dopados com diversas concentrações de íons de Yb^{3+} usando o método de fusão. Após a síntese as amostras são tratadas termicamente, afim de remover as tensões internas e promover a cristalização parcial da matriz. A temperaturas adequadas para o tratamento térmico são obtidas das medidas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Após a síntese e a preparação das amostras foram realizados estudos das propriedades ópticas destes utilizando as técnicas de Absorção Óptica (AO), Fotoluminescência (PL) e Infravermelho (IV).

Também foram realizadas medidas de tempo de vida dos estados excitados do íon com o intuito de avaliar a existência de processos não radiativos, que por ventura, interferem diretamente na emissão óptica e desempenho de dispositivos.

2. JUSTIFICATIVA

Terras Raras (TR) inseridos em matrizes vítreas, são utilizadas em diversos dispositivos ópticos como fibras ópticas e lasers de alta intensidade. Estudos recentes mostram que a inserção de íons de Itérbio em sistemas co-dopados de matrizes vítreas favorece a transferência de energia entre os íons de Itérbio, que atuam como doadores eficientes de energia para outros íons. Isso ocorre, por que o Itérbio possui o esquema de energia mais simplificado comparado a outros elementos TR.

Os dois estados eletrônicos do íon Itérbio permitem aplicações interessantes que visam alta eficiência quântica de fluorescência, como por exemplo, laser de alta potência, lasers de pulsos ultracurtos, refrigeração óptica entre outros. (Da Silva, 2006)

Por essas características, estes íons foram escolhidos para serem sintetizados e estudados pelas técnicas de AO, PL, tempo de vida e IV.

Vidros provenientes de borossilicatos são excelentes hospedeiros para íons de TR, são estáveis e resistentes ao ataque químico, à alta estabilidade térmica, e influenciam minimamente nas propriedades ópticas dos dopantes. (Lourenço, et al., 2011).

A matriz vítrea escolhida para este trabalho foi um vidro borossilicatos com chumbo, pois além das características citadas, possuem ponto de fusão e viscosidade mais baixa devido à inserção do óxido de chumbo. Esta será sintetizada pelo método de fusão e dopados com diferentes concentrações de Yb^{3+} .

3. OBJETIVOS

Este trabalho, tem como o objetivo sintetizar e estudar as propriedades ópticas de vidros de chumbo e borossilicatos dopados com diversas concentrações de Yb^{3+} através do método de fusão.

3.1 Objetivos específicos

Sintetizar e tratar termicamente as amostras vítreas, utilizando um forno do tipo mufla, que está alocado nas dependências da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, no Câmpus de Londrina. Realizar operações para o funcionamento do forno e os procedimentos para realizar a fusão dos óxidos da matriz em cadinhos de cerâmica. Aos cuidados com a segurança operacional como utilização de jalecos de couro, óculos de segurança e luvas de proteção são objetivos secundários deste trabalho. Realizar tratamentos térmicos com este forno, usando temperaturas fornecidas a partir de dados de DSC.

Entender o funcionamento operacional de um equipamento de espectroscopia de UV-Vis, proporcionando meios que facilitem essas medidas ópticas de um material sólido. Operar um dispositivo que realiza medidas de fotoluminescência acoplado a um osciloscópio para determinar o tempo de vida desses vidros. Realizar a moagem das amostras vítreas, tanto para a realização da construção da matriz e das amostras dopadas, quando para a realização de medidas de IV, assim identificar agrupamentos que possam interferir nas propriedades ópticas das amostras. Os dados fornecidos pelas análises serão tratados em programas matemáticos. Serão construídas curvas de intensidade de absorção e fotoluminescência em função da concentração. Espectros de Infravermelho e tempo de vida em função concentração serão estudadas relacionando-as com bibliografias escolhidas.

4. REFERENCIAL TEÓRICO

4.1 Terras Raras

Os elementos de TR podem ser divididos em 2 grupos. Os Lantanídeos que se iniciam com o elemento Lantânio, de número atômico 57, até o Lutécio, de número atômico 71. Estes possuem um preenchimento eletrônico progressivo de sua subcamada 4f, ao contrário do segundo grupo, que preenchem a camada 5f à medida que o número atômico se eleva. Esse último, é conhecido como o grupo dos Actinídeos, que se iniciam com o elemento Actínio de número atômico 90, até o elemento Laurêncio de número atômico 103. (Da Silva, 2006)

Um dos primeiros espectros observados de elementos de TR exibiu um comportamento muito peculiar quando comparado a outros átomos de moléculas livres, mostrando linhas com pequenas distâncias uma das outras, sugerindo que estes íons interagem muito fracamente com o material hospedeiro. (David, Granzow, Tunyagi, & Wohlecke, 2004)

4.1.1 Contração Lantanídica

Uma das principais características dos TR, é o fenômeno chamado contração lantanídica. Ocasiona-se à medida que se eleva o número atômico do elemento em contrapartida o valor de seu raio atômico diminui. Isso ocorre devido a uma maior quantidade de carga positiva no núcleo do átomo, promovendo uma maior atração às camadas da eletrosfera, diminuindo o raio atômico. A Tabela 1 exemplifica essa variação do número atômico e a diminuição do raio atômico. Xe, significa as camadas eletrônicas fechadas do Elemento Xenônio ($[\text{Xe}] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$). (Da Silva, 2006)

Esse fenômeno blindava a camada 4f, com as camadas mais externas 6s e 5d tornando-a intacta para a adição de elétrons. As camadas de valência são responsáveis pelas ligações químicas e a camada 4f, especificadamente, pelas propriedades ópticas, além disso, os íons TR interagem fracamente com o campo cristalino, devido à pequena distância entre as linhas vistas no espectro de átomos ou moléculas livres, efeito observado em 1908 pelo cientista J. Becquerel, com essa informação é possível aproximar um modelo que pode descrever os níveis de energia de um TR, como um único íon.

Graças a essa proteção e da fraca interação dos íons com o campo cristalino em que estão inseridos, as propriedades ópticas dos TR são extremamente eficazes, conseqüentemente suas aplicações estão entorno desta propriedade. (Da Silva, 2006)

Tabela 1 - Número atômico, configuração eletrônica e tamanho de raio dos Lantanídeos

Z	Elemento	Configuração eletrônica neutra	Raio iônico
57	La - Lantânio	[Xe] 6s ² 4f ⁰ 5d	1,06
58	Ce - Cério	[Xe]6s ² 4f ¹ 5d ¹	1,034
59	Pr - Praseodímio	[Xe] 6s ² 4f ³	1,013
60	Nd - Neodímio	[Xe] 6s ² 4f ⁴	0,995
61	Pm - Promécio	[Xe] 6s ² 4f ⁵	-
62	Sm - Samário	[Xe] 6s ² 4f ⁶	0,964
63	Eu - Európio	[Xe] 6s ² 4f ⁷	0,95
64	Gd - Gadolínio	[Xe] 6s ² 4f ⁷ 5d ¹	0,938
65	Tb - Térbio	[Xe] 6s ² 4f ⁹	0,923
66	Dy - Disprósio	[Xe] 6s ² 4f ¹⁰	0,908
67	Ho - Hólmio	[Xe] 6s ² 4f ¹¹	0,894
68	Er – Érbio	[Xe] 6s ² 4f ¹²	0,881
69	Tm – Túlio	[Xe] 6s ² 4f ¹³	0,87
70	Yb – Itérbio	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴	0,93
71	Lu – Lutécio	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹	0,85

Fonte: (Da Silva, 2006)

4.1.2 Níveis Energéticos

Os níveis eletrônicos mais externos, 4f, 5d e 6s possuem praticamente a mesma energia para os TR neutros, isso dificulta na identificação de níveis discretos de energia devido à uma grande sobreposição destes.

Para os Lantanídeos, o nível de ionização mais estável é o trivalente, propiciando uma carga nuclear maior e uma blindagem mais efetiva. Esta blindagem, retarda a influência do campo cristalino externo, que associado com a menor energia do orbital 4f e o preenchimento total das camadas mais externas, proporciona com que os elétrons migrem para as camadas 4f de forma mais efetiva.

A camada 4f é responsável pelas características ópticas desses materiais, comandando os fenômenos ocorrentes de absorção e emissão através das transições eletrônicas ocorrentes dentro desta camada.

A Figura 1 exibe níveis de energia de íons trivalentes de TR dopados em um cristal de LaCl_3 . É importante ressaltar que a distância entre as linhas e a degenerescência de estado dos níveis energéticos estão relacionadas com o tipo de material hospedeiro, mesmo tendo ciência que estes influenciam pouco este comportamento.

Na Figura 1, percebe-se que o Itérbio possui apenas dois níveis energéticos próximos, pouco degenerados e separados com a energia de apenas 1000 nm (10000 cm^{-1} , 1,23 eV). O nível menos energético é o $^2F_{7/2}$ e o mais energético é $^2F_{5/2}$. Esses são identificados em espectros de absorção e de emissão, aonde os picos de emissão permeiam 975 nm (10256 cm^{-1} , 1,27 eV). e os de emissão 1020 nm (9803 cm^{-1} , 1,21 eV). (Nengli Dai, 2005).

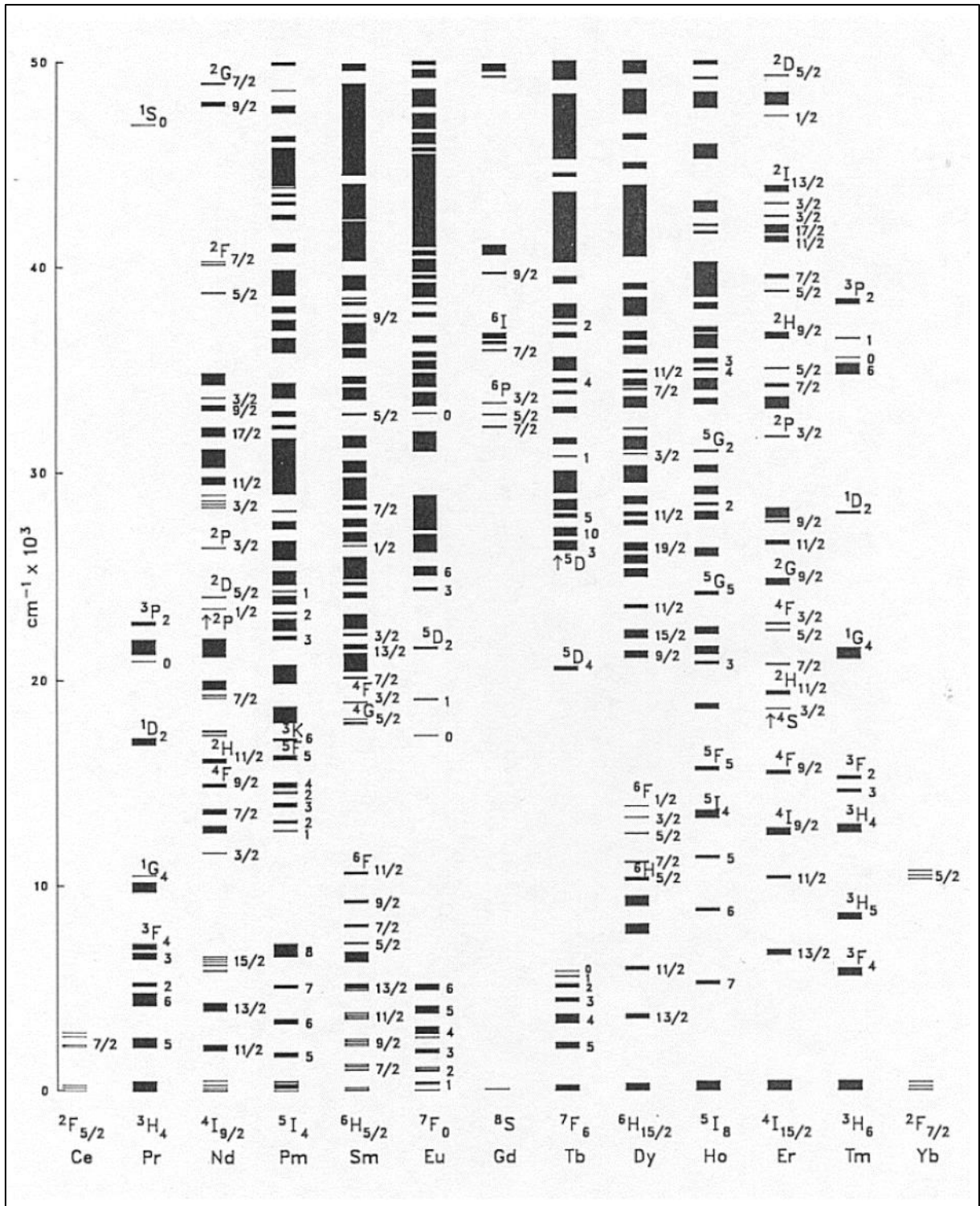


Figura 1: Níveis energéticos de íons trivalentes de Terras Raras em LaCl₃.

Fonte: Caracterização Termo-Óptica de materiais lasers usando a técnica de lente térmica (Da Silva, 2006)

4.2 Vidros de Borossilicatos

Os vidros de borossilicatos possuem excelentes propriedades mecânicas, resistência à ataques químicos, alta transparência além de excelente estabilidade térmica. Devido a essas características, são utilizados em diversas aplicações como lentes ópticas, materiais para blindagem, dispositivos na indústria eletrônica e principalmente na produção de vidrarias para laboratório. Quando se acrescenta o elemento chumbo a esse sistema, a temperatura de fusão cai consideravelmente, propiciando novas formas de aplicação, como na microeletrônica de semicondutores (S. Baccaro, 2007).

O sistema de chumbo e borossilicato possui ponto de fusão mais baixo comparado à sílica e vidros de borossilicato e fases características que variam conforme a proporção de seus elementos principais, como é possível observar, no diagrama de fase ternário entre a óxido de silício (SiO_2), óxido de boro (B_2O_3) e o óxido de chumbo (PbO), que é representado na Figura 2. (R. F. Geller, 1939).

Estes sistemas possuem propriedades físico-químicas ímpares, além do baixo ponto de fusão, baixa viscosidade que possibilita uma maior facilidade de processamento, capacidade de absorver radiação ionizante devido ao chumbo, e radiação ultra violeta, tornando excelente para aplicação de vidros ópticos e cristais (V.L. Stolyarova, 2013).

Os vidros de chumbo e borossilicatos apresentam alta transparência na região do infravermelho próximo, baixa energia fonônica, devido a presença do chumbo, isso proporciona uma excelente matriz para comportar elementos radiativos como os TR que possuem alta capacidade de emissão radiativa. (N.O. Dantas, 2011). Portanto, esta foi a matriz escolhida para ser dopada com íons de Itérbio em várias concentrações.

A variação do teor dos óxidos pode promover variações nas propriedades físicas do vidro, no coeficiente de expansão térmica, nas temperaturas de transição vítrea, cristalização e fusão, principalmente na natureza das ligações presentes do vidro. Um exemplo interessante é quando se estabelece a proporção $(\text{PbO})_{0,5-x} (\text{SiO}_2)_{0,5} (\text{B}_2\text{O}_3)_x$ sendo que o valor de x varia entre 0 e 0,4, que juntamente a redução do PbO , proporciona a formação de estruturas tetragonais do tipo Q_4 , fazendo com que a sílica esteja ligada a 4 oxigênios. Com isso, ocorre o surgimento

de redes do tipo Si-O-B, que aumentam a Tg e elevam a rigidez da matriz, portanto para que a Tg e conseqüentemente a temperatura de fusão (Tm) estejam relativamente baixas para a fusão das amostras, será necessário a inserção de uma maior quantidade de PbO. (V. Sudarsan, 2002).

Para a produção de vidros com o sistema SBP, faz necessário no uso do diagrama ternário exibido na Figura 2.

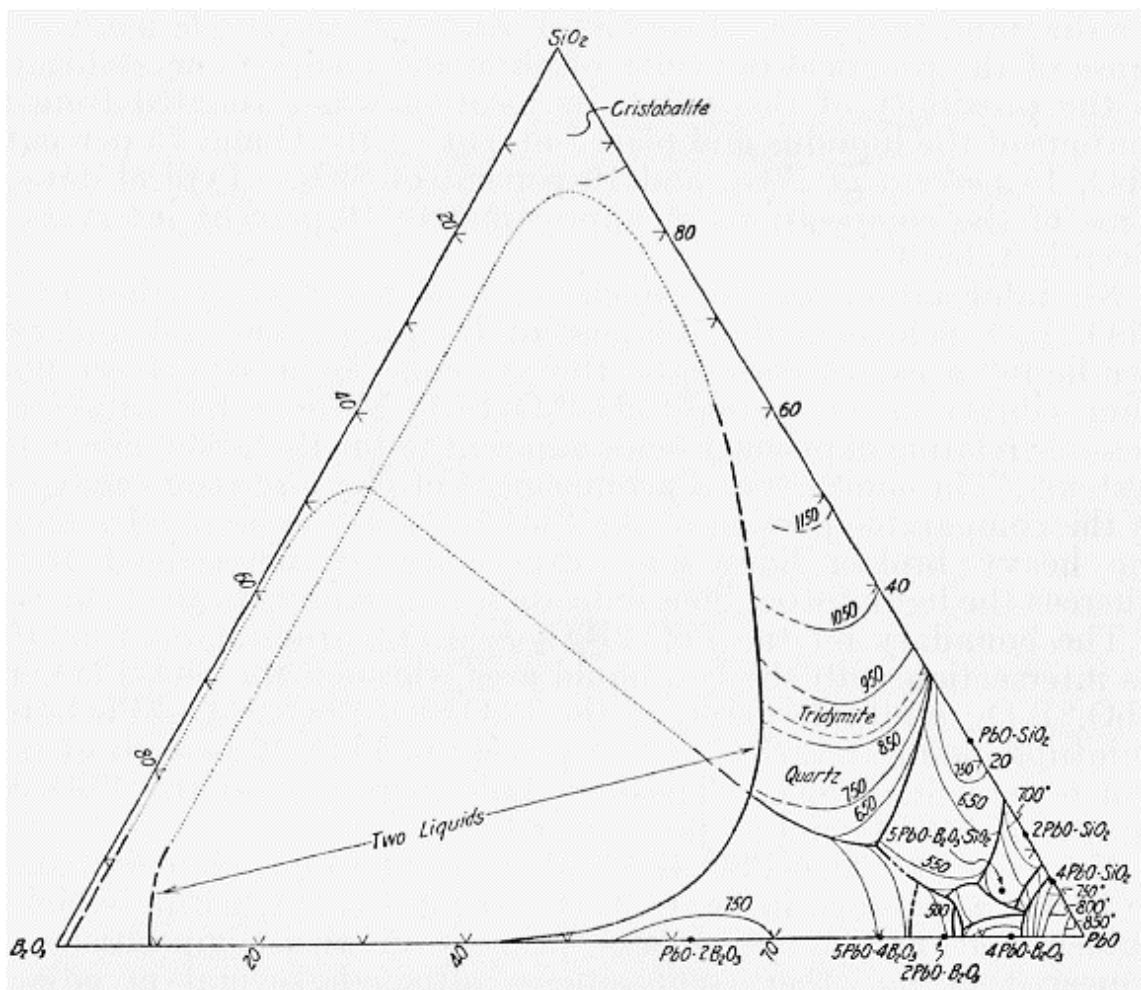


Figura 2: Diagrama ternário do sistema de Chumbo borossilicato.

Fonte: (V. L. Stolyarova, 2013)

Este diagrama, exhibe diversos tipos de estrutura que variam com a temperatura e também com a modificação da proporção dos três componentes. Após a síntese dos vidros dopados com o Yb^{3+} será realizado tratamento térmico dessas amostras com o intuito de induzir a cristalização, podendo formar alguns tipos de estrutura cristalina, sendo necessário conhecer qual estrutura pode ser formada, na qual, influenciará nas características ópticas de todo o sistema. Além

deste diagrama, a Tabela 2 exibe diversas composições de óxidos e suas respectivas temperaturas de fusão. (V. L. Stolyarova, 2013). As linhas destacadas (negrito), observa possíveis proporções que podem ser utilizadas devido ao baixo ponto de fusão.

Tabela 2 - Proporções dos óxidos, temperatura de fusão, tempo e aparência do material fundido.

Amostras	% Molar			Temperatura (°C)
	SiO ₂	B ₂ O ₃	PbO	
1	60,0	20,0	20	1420
2	50,0	25,0	25	1450
3	40,0	30,0	30	1400
4	30,0	35,0	35	1200
5	20,0	40,0	40	900
6	10,0	45,0	45	900
7	0	50,0	50	850
8	60,0	13,3	26,7	1450
9	50,0	16,7	33,4	1440
10	40,0	20,0	40	1150
11	30,0	23,3	46,7	1120
12	20,0	26,6	53,4	1000
13	10,0	30,0	60	900
14	0	33,3	66,7	900
15	60,0	10,0	30	1580
16	50,0	12,5	37,5	1400
17	40,0	15,0	45	1320
18	30,0	17,5	52,5	1150
19	20,0	20,0	60	1120
20	10,0	22,5	67,5	900
21	0	25,0	75	890
22	60,0	16,8	23,2	1600
23	50,0	21,0	29	1450
24	40,0	25,2	34,8	1400
25	30,0	29,4	40,6	1350
26	20,0	33,6	46,4	1270
27	10,0	37,8	52,2	1200
28	0	42,0	58	800

Fonte: (V. L. Stolyarova, 2013)

4.3 Síntese dos vidros

A síntese pelo método de fusão consiste em fazer uma mistura de óxidos ($\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{PbO}$) em porcentagem molar, nas devidas proporções observadas na Tabela 2 (amostras 4, 5, 6, 10, 11, 12 e 27) dentro de um cadinho de alumina ou de porcelana, dependendo da temperatura utilizada para a fusão. Subsequentemente, ocorre o aquecimento controlado dentro de um forno do tipo mufla, para que este possa ser aberto a altas temperaturas para a retirada do fundido.

Em seguida, o cadinho com o material fundido será retirado de dentro do forno e o vidro será vertido sobre uma placa metálica, resfriadas em temperatura próximas de 0°C . Em seguida, uma segunda placa metálica também resfriada, será colocada sobre o fundido vertido para que o “*quenching*” térmico ocorra com uma maior eficiência.

Em poucos segundos o material fundido será rapidamente resfriado e retirado dentre as placas. Este possui níveis internos de tensão elevados, portanto será necessário fazer um tratamento térmico posterior, em temperaturas abaixo da T_g .

Ao terminar a síntese da matriz SBP, as lâminas de vidro formadas precisam ser pulverizadas, com o intuito de diminuir a granulometria, para posteriormente serem misturadas com o Yb_2O_3 . Este será misturado em diversas proporções molares, como é exibido na Tabela 2 e reprocessados da maneira anterior pelo método de fusão aplicado a matriz.

As lâminas formadas após esse procedimento, serão tratadas termicamente e em seguida, receberão a preparação para as análises ópticas.

Esta preparação consiste lixar em uma politriz a superfície das amostras vítreas com lixas d'água com granulometrias de 220, 400, 600 e 1200, com o intuito de reduzir as imperfeições e rugosidade da superfície, para que a luz dos equipamentos ópticos não seja espalhada dificultando a aquisição dos espectros.

4.4 Caracterizações

4.4.1 Calorimetria Diferencial de Varredura

A técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura utiliza um método comparativo entre a amostra a ser analisada e uma de referência. Ambas são submetidas a uma variação de temperatura controlada, contudo, a amostra a ser analisada, pode necessitar de mais ou menos energia para se manter na temperatura estipulada, tendo um fluxo de calor diferencial, no qual é controlado por termopares próximos as duas amostras (Canevarolo Jr, 2003). Este calor é proporcional a variação de entalpia, que exhibe fenômenos temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_c) e taxa de cristalização, cinética de reações entre outros. (Holler, Skoog, & Crouch, 2009).

Os vidros de Chumbo e borossilicatos dopados com TR foram submetidos a análise de Calorimetria Exploratório Diferencial que fornece informações sobre a T_g e T_c (Lourenço, et al., 2011). Para realizar essas medidas, será utilizado o equipamento da Shimadzu, modelo DSC-60, alocado nas dependências da Universidade.

Com os valores destas temperaturas de transição, será possível tratar termicamente as amostras, para observar o comportamento óptico destas, à medida que os vidros são induzidos à cristalização, comparados com os vidros que receberam apenas um tratamento de alívio de tensões.

4.4.2 Absorção Óptica

A técnica de absorção óptica consiste em avaliar o quanto de luz um material absorve, levando em conta o quanto de luz é transmitida através dele. A absorção de luz se dá, devido a ocorrência de transições de elétrons entre os níveis eletrônicos de uma molécula ou átomo por mudanças de energia. Quando um átomo é atingido por um fóton, pode ocorrer uma absorção deste, elevando os elétrons,

que estão estáveis para um estado de excitação, a luz que ultrapassa esse átomo, ou seja, os fótons não absorvidos são recebidos por um sensor que faz a comparação entre a luz da fonte do equipamento, que seria a luz que é emitida na amostra, com essa luz transmitida.

Para fazer essa medida de absorção, é necessário utilizar equipamento que possui um esquema semelhante mostrado na Figura 3. Primeiramente o equipamento precisa ter uma fonte de luz branca, um monocromador que separa a luz em diversos comprimentos de onda, um semi-espelho que divide o feixe principal de luz em dois feixes. O primeiro feixe é direcionado para um sensor de referência, e o segundo feixe incide diretamente sobre a amostra. A luz transmitida pela amostra é recolhida por um sensor e em seguida comparada com a luz de referência.

Para realizar as medidas de absorção óptica foi utilizado o equipamento de espectrofotômetro UV - visível DR5000 da marca HACH, que trabalha em uma faixa de comprimento de onda variando entre 190 – 1100 nm. Sua resolução para pequenas faixas, chega a 0,1 nm.

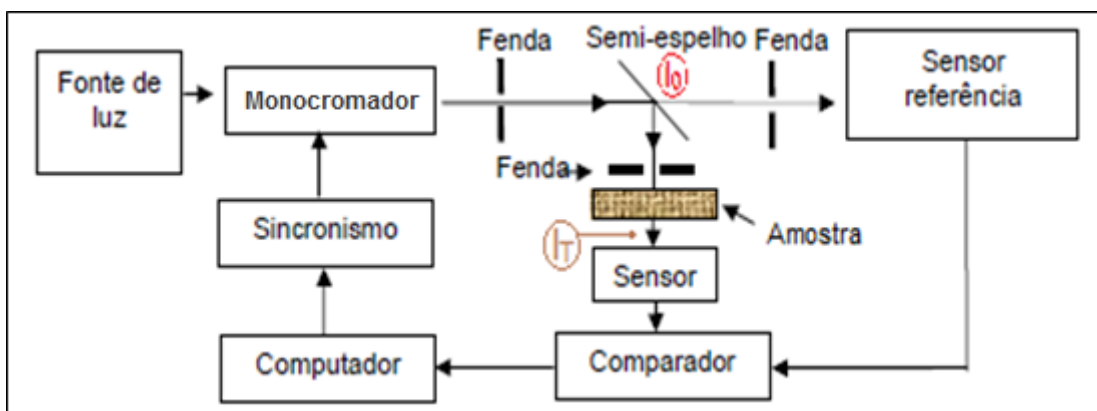


Figura 3: Esquema de um equipamento de absorção óptica.

Fonte: Autor

4.4.3 Fotoluminescência

Luminescência é um fenômeno bastante conhecido e estudado. Este fenômeno está associado com transições eletrônicas em um sistema seguido de emissão de um fóton, em que pode ocorrer entre um estado eletrônico excitado (Serqueira, 2010). Dependendo de como se excita a amostra estudada, ou seja,

promover o elétron do estado fundamental para o estado de maior energia, poderá ocorrer: Eletroluminescência (quando se excita a amostra com energia elétrica), catodoluminescência (quando a amostras é excitada com uma fonte de calor), Fotoluminescência (quando a amostra é excitada com luz), entre outras. No caso da técnica de Fotoluminescência, uma luz, que necessariamente possui uma determinada energia, incide sobre a amostra, elevando os elétrons para um estado de excitação, que em seguida, ao retornar para um estado mais estável, emite fótons.

O ensaio de PL consiste em direcionar um feixe de luz, focalizado, provido por um laser, com uma angulação de aproximadamente 30°, para uma determinada amostra. Ao encontrar a amostra, parte da luz reflete e outra parte é absorvida pela amostra. Após a absorção da energia luminosa, os elétrons são excitados para estados de energia mais elevados na amostra. Após um intervalo de tempo bastante curto, que depende da amostra utilizada, os elétrons retornam ao estado fundamental liberando a energia absorvida na forma de luz. Esta luz emitida pela amostra é focalizada por lentes que a direciona para a entrada de uma CCD.

O espectrofotômetro utilizado é uma CCD de modelo 58303 da marca *Edmund Optics™*, na qual permite armazenar o sinal como capacitor e possui uma rede de difração que distingue os diferentes comprimentos de onda.

Os sinais são enviados ao computador que com o auxílio de um programa (Sistema de Aquisição 24 bits) que faz interface com sistema e geram os gráficos. A Figura 4 exibe um sistema muito similar ao usado para realizar ensaios de PL.

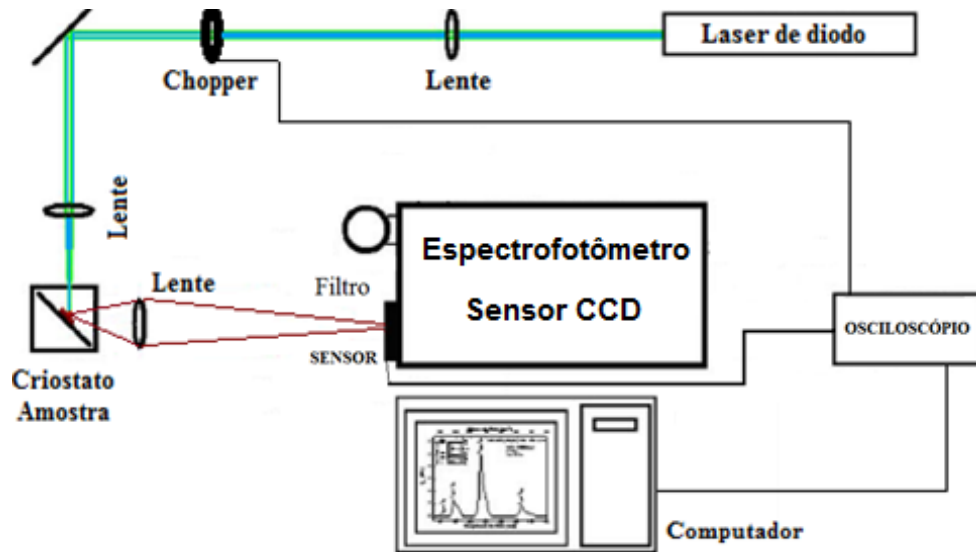


Figura 4: Esquema do equipamento de fotoluminescência e tempo de vida.

Fonte: Autor

4.4.4 Tempo de Vida

Quando os elétrons são excitados para níveis mais energéticos, ocorre uma tendência destes de decair gradativamente para níveis mais estáveis em um intervalo de tempo, devido a emissão espontânea. Assim, a intensidade do sinal da PL diminui gradativamente com o passar do tempo, a partir do tempo da excitação dos portadores. A intensidade do sinal da PL pode ser ajustável por uma curva exponencial decrescente, de acordo com a equação 1.

$$I(t) = A \exp(-t/\tau) \quad (1)$$

Onde τ é chamado de tempo de vida do estado. A taxa de decaimento experimental ($w_{\text{exp}} = 1/\tau_{\text{exp}}$) é dado pela contribuição da taxa de decaimento radiativos ($w_{\text{rad}} = 1/\tau_{\text{rad}}$) e não radiativos ($W_{\text{NR}} = 1/\tau_{\text{NR}}$) dos portadores presentes no estado sob análise e pode ser escrito como:

$$\frac{1}{\tau_{\text{exp}}} = W_{\text{rad}} + W_{\text{NR}} \quad (2)$$

A taxa de decaimento não radiativo pode possuir várias contribuições como: relaxação por multi-fônon, que depende da temperatura da matriz vítrea, contribuições provenientes da formação de clusters na matriz, além da transferência de carga entre os íons de Yb^{3+} e impurezas como agrupamentos de hidroxilas. (P. Barua, 2008), (Pukhkaya, Goldner, Ferrier, & Ollier, 2015)

4.4.5 Infravermelho

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica de caracterização óptica que determina tanto qualitativamente quanto quantitativamente grupos moleculares variados.

Esta técnica trabalha em uma ampla faixa espectral, que se divide em três: infravermelho próximo (0,75 até 2,5 μm), infravermelho médio (2,5 a 14,9 μm) e a região de infravermelho distante (15 até 1000 μm) (Holler, Skoog, & Crouch, 2009).

Para realizar essas medidas, foi necessário pulverizar os vidros com o auxílio de um almofariz em seguida, o pó produzido foi misturado com Brometo de Potássio (KBr) e prensado em uma prensa hidráulica de 15 toneladas em um molde de 0,7 cm de diâmetro, para a produção de pastilhas. O KBr é um sal incolor a essa faixa espectral, portanto, ele é uma ferramenta para facilitar a obtenção dos espectros.

Com essa caracterização será possível identificar agrupamentos de hidroxilas a microestruturas de sílica ligadas aos íons, que possuem energia vibracional nesta faixa de comprimento de onda. Esses agrupamentos são comuns para esses tipos de matrizes vítreas (SBP) tratadas termicamente. (Lourenço, et al., 2011).

O equipamento utilizado será um Espectrofotômetro de infravermelho da marca Parkin Elmer do modelo Spectrum Two, pelo modo de transmitância, alocado dentro das dependências da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, do Departamento de Engenharia de Materiais.

5. METODOLOGIA DA PESQUISA

A matriz de chumbo borossilicato foi sintetizada pelo método de fusão em um forno do tipo mufla da marca Magnum (Figura 5), alocado nas dependências da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (Câmpus Londrina) “Laboratório de Síntese, Caracterização e Aplicações de Materiais Optoeletrônicos” (alocado no container 4) à temperatura de aproximadamente 1150 °C.



Figura 5: Forno do tipo mufla da marca Magnum.

Fonte: Autor

Esta temperatura foi escolhida por motivos de segurança para não danificar as resistências do forno (temperatura máxima de trabalho 1200 °C).

Foram utilizadas as proporções próximas das amostras 4, 5, 6, 10, 11, 12 e 27 da Tabela 2 e para que a fusão ocorresse de forma bem-sucedida, proporções entre os componentes principais da matriz (SiO_2 , B_2O_3 , PbO) foram testados. Sabe-se que matrizes feitas com proporções molares de 40SiO_2 , $40\text{B}_2\text{O}_3$, 20PbO fundem em temperaturas próximas a 1300 °C, portanto, foi necessário elevar a concentração de componentes que atuam como modificadores de rede da matriz, como no caso, PbO . (Kingery, Bowen, & Uhlmann, 1975)

Os pós de SiO_2 , B_2O_3 e PbO fornecidos pela empresa Sigma-Aldrich, foram misturados dentro de um cadinho de porcelana (Da Silva, 2006), nas devidas

proporções e em seguida colocados no forno. Foi aquecido até 300 °C por 30 minutos para evitar com que o cadinho de porcelana frature devido a variação brusca de temperatura. Posteriormente, elevou-se a temperatura para que as amostras pudessem fundir, a uma temperatura de aproximadamente 1100°C durante o período de 30 minutos.

Após esta fase, a matriz fundida foi resfriada em temperatura ambiente de forma rápida (*quenching*), para evitar a cristalização, por meio do contato entre duas placas metálicas de alumínio que facilitam a dissipação do calor. Este procedimento foi acompanhado com equipamentos de proteção individual como luvas de algodão revestida por uma luva amianto, jaleco de couro e uma segunda couraça protegendo a região do antebraço, além de óculos de proteção e tenaz.

Após a síntese da matriz, foi necessário a pulverização desta através da moagem em um moinho de bolas de alumina da marca Solab e modelo SL34, para promover um maior atrito e evitar contaminação. Com essa matriz pulverizada pode-se realizar com maior facilidade a dopagem e outras caracterizações.

Os íons acrescentados na matriz estavam em forma de óxido ($2\text{Yb}_2\text{O}_3$), em pó, seguindo as proporções segundo a Tabela 3 e fundidos novamente à 1150°C durante de 30 min.

Os óxidos foram pesados em uma balança analítica da marca Shimadzu e modelo AUY 220.

Tabela 3 - Porcentagem de Íons de Yb^{3+} nas amostras de SBP

Amostras Yb	1	2	3	4	5	6
% molar	0,1	0,5	1,0	2,0	3,0	5,0

Fonte: Autor

As amostras após serem resfriadas em temperatura ambiente, foram separadas em 2 conjuntos de 6 amostras cada. O primeiro conjunto foi tratado em temperaturas anteriores à temperatura de transição vítrea (T_g), por 1 horas, com o intuito de aliviar as tensões internas da matriz e o segundo conjunto de amostras foi tratado em temperaturas próximas à temperatura de cristalização (T_c) por 1 hora primeiramente, por mais 1 hora e por fim, por mais 3 horas.

Com essa sequência foi possível identificar se houve ou não cristalização desta matriz vítrea durante esses intervalos de tempo e observar se esse fenômeno pode interferir nas propriedades ópticas. (Lourenço, et al., 2011).

A primeira análise realizada, foi a calorimetria diferencial de varredura (Figura 6), utilizando aproximadamente 7 mg de matriz pulverizada. A varredura iniciou a temperatura ambiente até a temperatura de 550 °C em uma taxa de aquecimento de 20°C/min, com o fluxo de gás de arraste 30 ml/min..



Figura 6: Equipamento DSC da marca Shimadzu, modelo DSC-60.

Fonte: Autor

Com este resultado, foi possível identificar as temperaturas do tratamento térmico. Sabe-se que para uma matriz com a proporção de 40SiO₂, 40B₂O₃, 20PbO a T_g e a T_c são de 458 °C e 510 °C respectivamente (Lourenço, et al., 2011).

Após esses procedimentos, a superfície dos vidros foi lixada em uma poltriz da marca Teclago modelo PL02-E, com lixas d'água afim de deixar sua superfície plana e com a menor rugosidade possível, nas quais interferem diretamente na passagem da luz. Na sequência os vidros polidos foram analisados por técnicas de caracterização óptica.

As medidas de AO foram realizadas com o auxílio de porta amostra feito de madeira, no qual possui um furo central que direcionar amostras solidas diretamente ao feixe luminoso da câmara do equipamento como mostrado na Figura 7.

A fixação das amostras ocorreu com o auxílio de uma fita dupla-face, tendo em vista que essas amostras foram limpas com acetona.

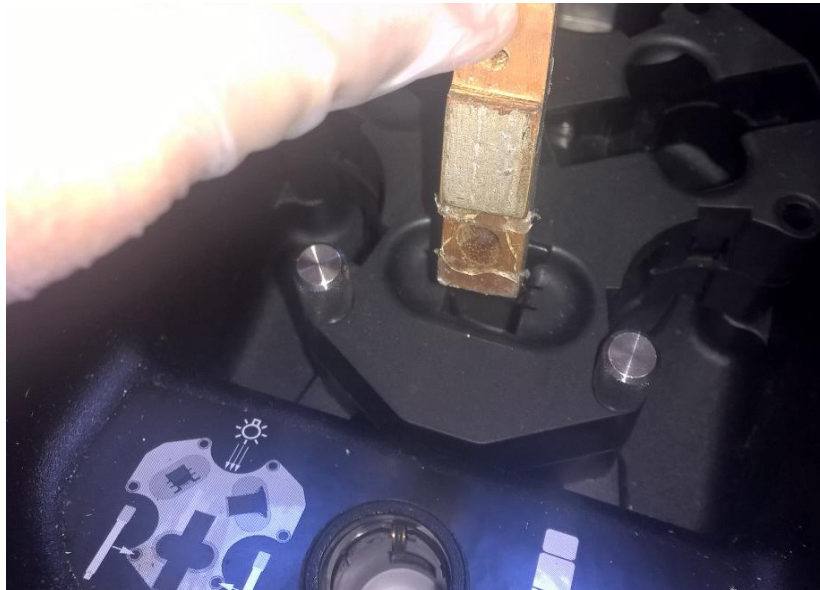


Figura 7: Porta amostra utilizado para as análises de absorção óptica.

Fonte: Autor

As medidas de PL foram realizadas usando um laser de diodo, com a emissão de luz polarizada, em 405 nm, este incidiu sobre a amostra formando um ângulo com a normal a superfície da amostra de aproximadamente 30°. A intensidade da luz laser foi controlada com o uso de filtros de densidade neutra. A intensidade foi ajustada de forma que a luminescência da amostra pudesse ser detectada pelo CCD, sem extrapolar sua escala de detecção. Lentes convergentes foram usadas para capturar a luminescência da amostra e focalizar sobre o sensor CCD. O sinal capturado pela CCD é enviado a um computador que constrói um gráfico que relaciona a intensidade da luz emitida pela amostra contra o comprimento de onda no intervalo de 400 a 1150 nm, como mostra a Figura 8.

As medidas de tempo de vida de estados excitados do íon de Yb^{3+} foram realizadas usando um sistema semelhante ao de PL com o acoplamento de um osciloscópio da marca Agilent de 350 MHz e um Chopper como mostrado na Figura 8.

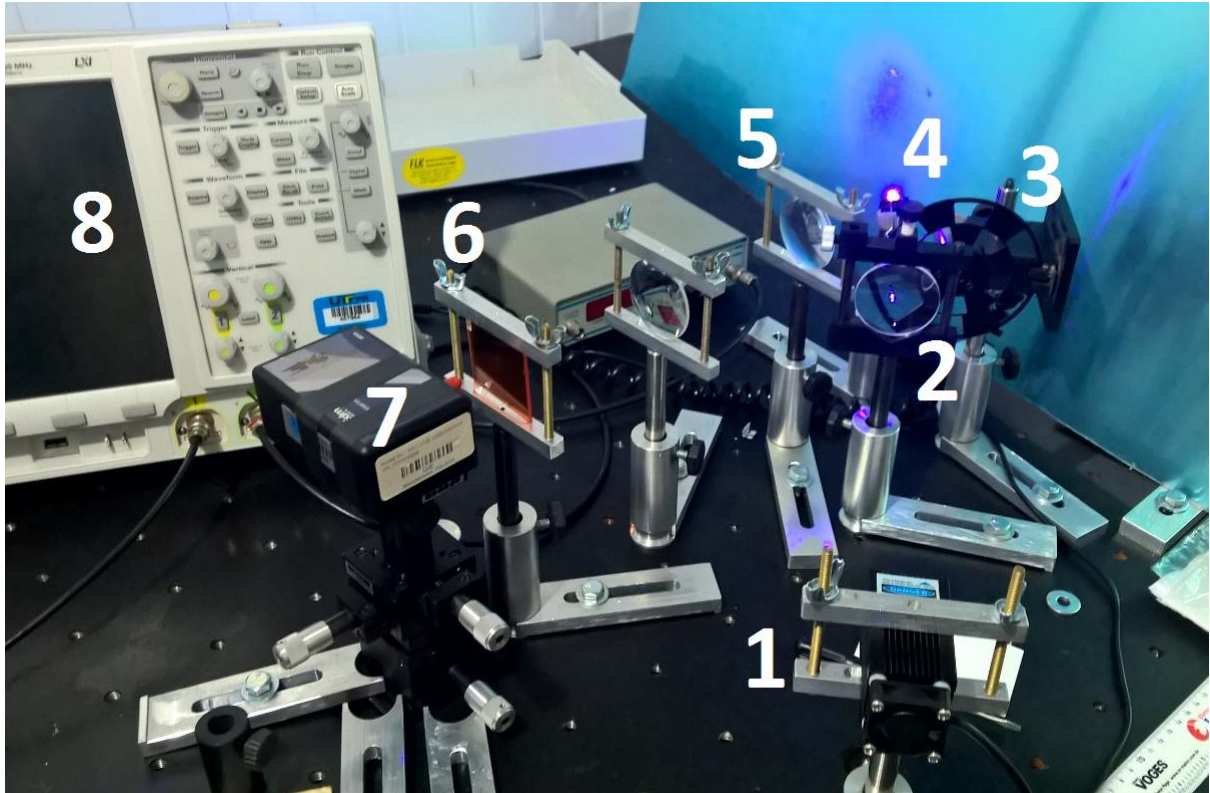


Figura 8: Sistema de fotoluminescência. 1 - Laser do estado sólido, 2 - Lente focalizadora, 3 – Chopper, 4 – Amostra, 5 – Lentes focalizadoras, 6 – Filtro passa alto de 550 nm, 7 – Espectrofotômetro, Sensor CCD, 8- Osciloscópio.

Fonte: Autor.

As análises de IV foram feitas em um equipamento Spectrum Two da marca Perkin Elmer, que trabalha em uma faixa espectral de 400 até 4000 cm^{-1} . Tanto o vidro pulverizado quanto o pó de KBr foram secos e armazenados em um dessecador para evitar a absorção de umidade, a qual, interfere diretamente na produção das pastilhas e nos dados resultantes de infravermelho.

Os resultados de AO, PL, tempo de vida e IV foram tratados em um programa matemático. Assim, foi possível construir curvas espectrais que forneceram dados relevantes sobre as propriedades ópticas das amostras vítreas dopadas com Yb^{3+} . Foi possível identificar se a síntese da matriz foi efetiva, avaliando a inserção dos íons na matriz e se os tratamentos térmicos realizados foram efetivos.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Todas as matrizes foram produzidas em uma faixa de temperatura de 1050 °C até 1150 °C, avaliando o grau de viscosidade no momento em que o fundido era vertido sobre a placa plana de alumínio. Quando o vidro fundido apresentava alta viscosidade, dificilmente conseguia-se verte-lo, propiciando uma elevada aderência à parede do cadinho, produzindo um vidro com baixa transparência devido a cristalização e alta espessura, pois este já solidificava antes mesmo da prensagem com a segunda placa de alumínio como mostrado na Figura 9. A temperatura final foi elevada, afim de corrigir este problema.

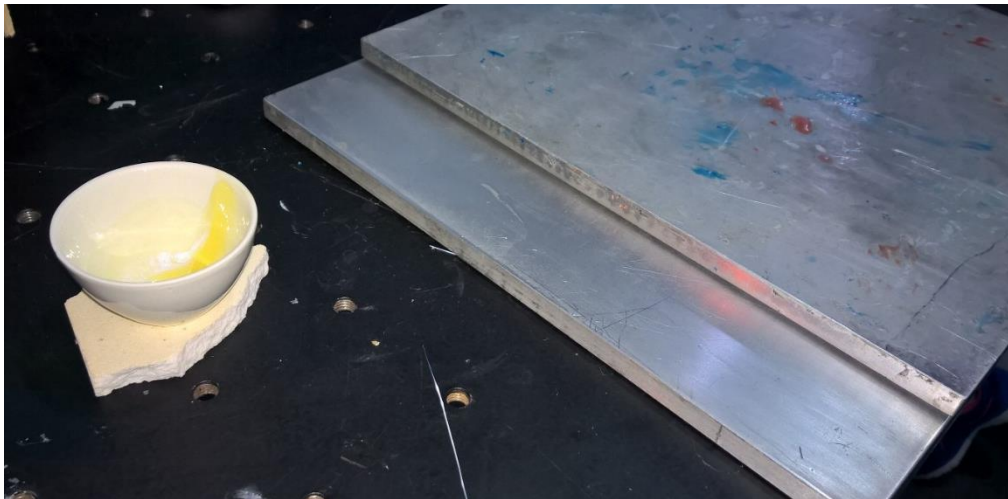


Figura 9: Placas de alumínio utilizadas para prensar o vidro fundido. Na esquerda da figura, um cadinho de porcelana com resíduo de vidro fundido recentemente.

Fonte: Autor.

Matrizes com elevada concentração de PbO, apresentavam uma viscosidade mais baixa durante a fusão facilitando o seu processamento, além de promover um melhor aproveitamento dos óxidos fundidos pois aderiu menos às paredes do cadinho. Em contrapartida foi possível observar uma coloração amarelada muito intensa, que conseqüentemente influenciará nos espectros de AO e PL na região do visível, dificultando os estudos sobre as propriedades ópticas dos íons inseridos.

Matrizes com mais concentração de SiO_2 apresentavam uma maior transparência, resistência mecânica durante o manuseio (lâminas de vidro sem trincas), porém apresentava uma maior viscosidade.

Para todas as matrizes, foi preparado aproximadamente 10 g totais de amostra, com massas de óxido variando, para atender as proporções molares das amostras a serem testadas da Tabela 2.

A Tabela 4 apresenta as massas pesadas em suas diversas proporções.

Tabela 4 - Proporções mássicas das matrizes produzidas de SBP.

Amostras	Massas (g)						
	4	5	6	10	11	12	27
PbO	6,4824	6,9132	7,29	7,0169	7,527	7,9606	7,8282
B₂O₃	2,022	2,1564	2,2739	1,0943	1,1714	1,2369	1,7682
SiO₂	1,4956	0,9304	0,4361	1,8888	1,3016	0,8025	0,4037

Fonte: Autor

Durante o resfriamento do vidro, foi possível identificar ruídos provenientes da contração volumétrica do material resfriado, que muitas vezes fraturava devido à baixa resistência mecânica para algumas amostras, tornando essas características fundamentais na escolha de uma matriz ideal.

A Figura 10 exhibe uma matriz com proporções de 30% SiO_2 , 35 % B_2O_3 , e 35 % de PbO na qual, não apresentou uma coloração amarelada muito intensa e nem trincas provenientes de contração. Fundida a uma temperatura de 1150 °C, possuía uma viscosidade baixa e pode ser vertida entre as placas de alumínio, proporcionando uma lâmina de vidro compacta e plana.

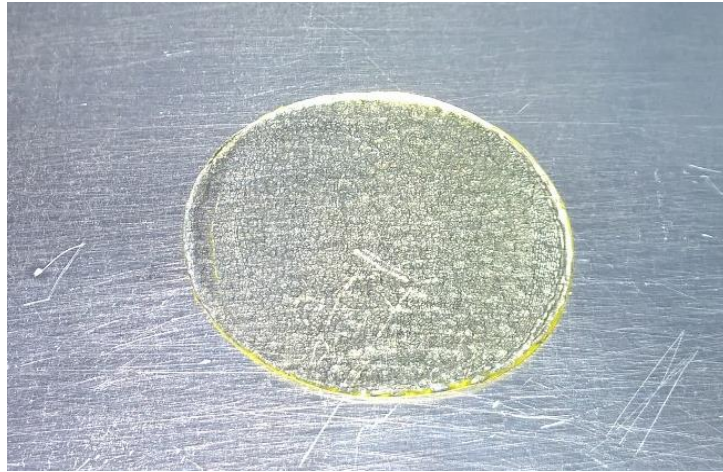


Figura 10: Vidro produzido

Fonte: Autor

As ranhuras apresentadas nas lâminas de vidro produzidas, são provenientes das imperfeições das placas de alumínio, que mesmo sendo planificadas (lixadas) e polidas, são extremamente susceptíveis a riscos, transmitindo o formato de sua superfície para a superfície do vidro. Por isso a necessidade de remover as imperfeições superficiais do vidro.

Outra forma de identificar qual seria a melhor matriz para a dopagem Yb_2O_3 , foi através da técnica de absorção óptica mostrado na Figura 11.

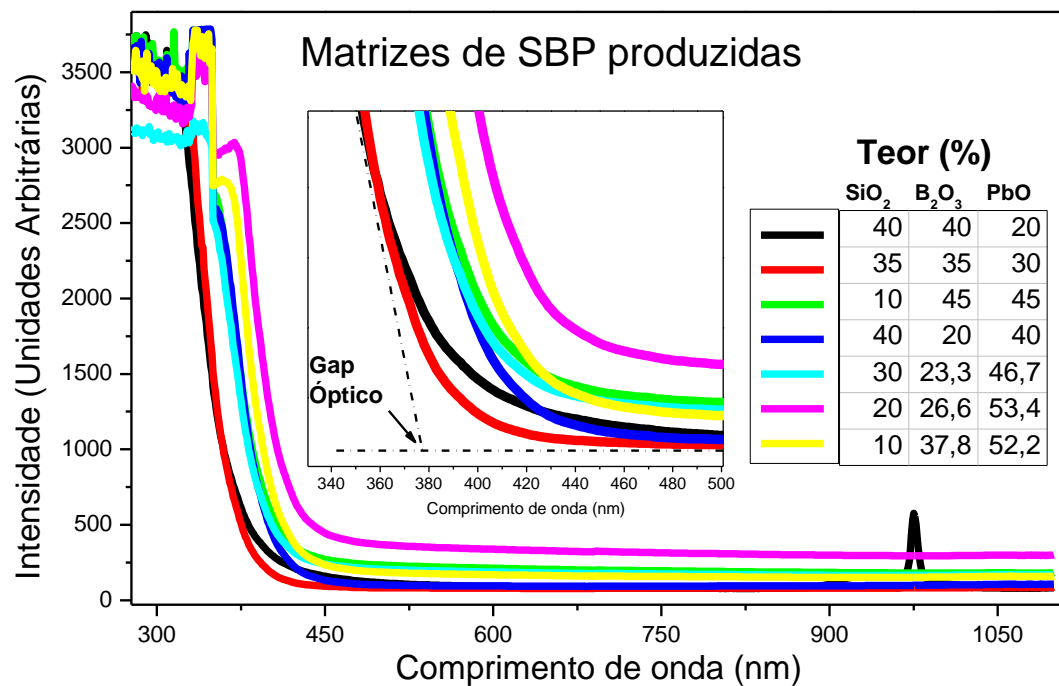


Figura 11: Espectro de absorção óptica das matrizes vítreas produzidas.

Fonte: Autor.

O espectro de absorção óptica das matrizes foi normalizado, dividindo os dados de intensidade pela espessura das amostras. As curvas não foram transladadas para facilitar comparação do nível de absorção e cristalização de cada. Uma amostra de referência dopada com 2% de Yb_2O_3 (curva preta), proveniente de trabalhos anteriores, foi acrescentada ao espectro afim de, direcionar a escolha de qual matriz é a ideal para a dopagem.

A intensidade de absorção em toda a região espectral aumentou à medida com que se eleva a proporção de chumbo na matriz. É possível observar esse deslocamento a partir da curva vermelha, representada pela matriz com proporção molar de 30SiO_2 , $35\text{B}_2\text{O}_3$ e 35PbO até a curva rosa representada pela proporção $53,4\text{SiO}_2$ $26,6\text{B}_2\text{O}_3$ 20PbO .

Dentro da Figura 11 existe uma ampliação da região relacionada ao *gap* óptico da matriz, que demonstra o seu grau de cristalização, a medida que este *gap* óptico se desloca para regiões de maiores energias. Ou seja, matrizes com maior concentração de chumbo possuem *gap* óptico deslocados para regiões de menores energias, tendo uma maior dificuldade de cristalizar-se. Portanto, a matriz escolhida para a dopagem foi a de proporção molar 30SiO_2 , $35\text{B}_2\text{O}_3$, 35PbO , na qual, apresenta uma baixa absorção óptica na região do visível, maior transparência, maior extensão espectral entre o *gap* óptico e a absorção no infravermelho, melhor propriedade mecânica para manuseio além de cristalizar-se com maior facilidade, aumentando a eficácia de tratamentos térmicos futuros.

Foram sintetizados aproximadamente 120 g de matriz de proporção 30SiO_2 $35\text{B}_2\text{O}_3$ 35PbO para posterior dopagem.

A Figura 12 exhibe duas curvas de DSC, referentes as matrizes de proporção 30SiO_2 , $35\text{B}_2\text{O}_3$, 35PbO (azul) e 40SiO_2 , $40\text{B}_2\text{O}_3$, 20PbO (vermelha). Estas apresentam duas regiões de transição térmica, que de acordo com a referência (Lourenço, et al., 2011), o primeiro decaimento é a T_g , encontrado através do cruzamento da extrapolação entre linhas que tangenciam o primeiro ombro. A partir desta temperatura, inicia-se um aumento da mobilidade atômica da estrutura interna do vidro. A segunda transição térmica é T_c da matriz encontrada da mesma maneira que a T_g , contudo no segundo ombro.

As T_g e a T_c para a matriz 30SiO_2 , $35\text{B}_2\text{O}_3$, 35PbO é respectivamente 439°C e 486°C e para a matriz 40SiO_2 , $40\text{B}_2\text{O}_3$, 20PbO é respectivamente 465°C e 495°C .

°C. Isso significa que para o início dos mecanismos de cristalização da matriz escolhida (curva azul) é necessário aquece-la em temperaturas próximas à 486 °C.

Devido a uma baixa exatidão do valor desta temperatura, foi prudentemente selecionada a temperatura de 470 °C para o tratamento das amostras, afim de que elas não cristalizassem muito e se transformassem em uma vitro-cerâmica.

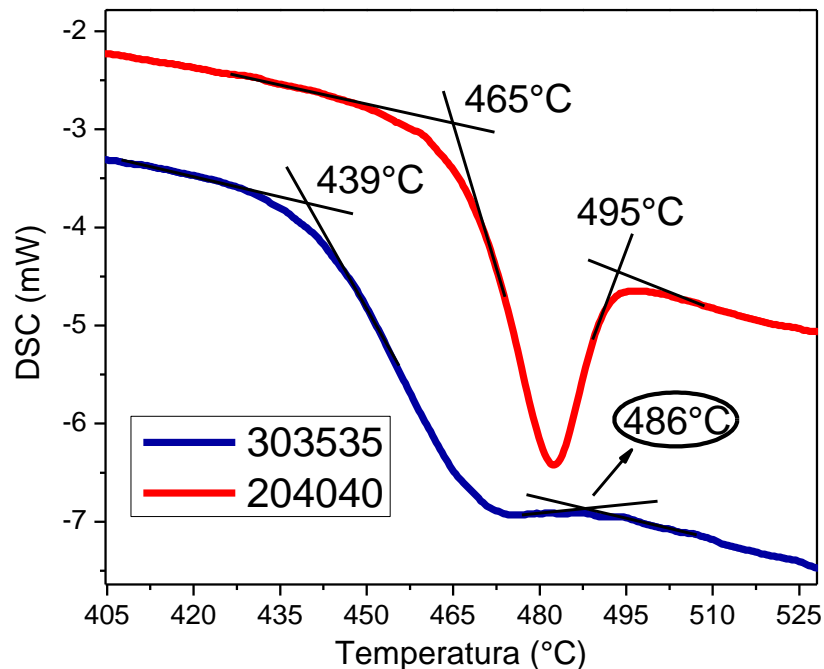


Figura 12: Análise térmica (DSC) das matrizes 30SiO₂ 35B₂O₃ 35PbO (Azul) e 40SiO₂ 40B₂O₃ 20PbO (Vermelha)

Fonte: Autor

As amostras foram dopadas nas porcentagens molar informadas na primeira coluna da Tabela 5, para 10 g de matriz, ou seja, cada amostra produzida misturava-se 10 g de matriz e uma determinada massa de Yb₂O₃, como informado na segunda coluna da Tabela 5.

Tabela 5 - Massas de Yb₂O₃ para cada porcentagem molar das amostras dopadas.

Yb (%molar)	Massa (g) Yb ₂ O ₃ ± (erro)
0,1	0,0265 ± 0,0002
0,5	0,1330 ± 0,0002
1	0,2674 ± 0,0002
2	0,5403 ± 0,0002
3	0,8188 ± 0,0002
5	1,3935 ± 0,0002

Fonte: Autor

Não foi possível encontrar evidência de que estes íons foram inseridos, observando apenas a intensificação da coloração das amostras como é mostrado na Figura 13, pois o íon inserido não apresenta emissão na região da luz visível. A inserção do íon na matriz será verificado pela intensidade dos espectros de AO.

A amostra que possuía 5% de Yb_2O_3 , não foi possível ser produzida pois apresentava uma viscosidade muito elevada a temperaturas de 1150 °C. Apresentava um grande número de trincas, elevada opacidade e alta absorção de luz (Figura 13). O ponto de fusão Yb_2O_3 é extremamente elevado, entorno de 2350 °C (Pukhkaya, Goldner, Ferrier, & Ollier, 2015), propiciando com que se eleva também o ponto de fusão da matriz.

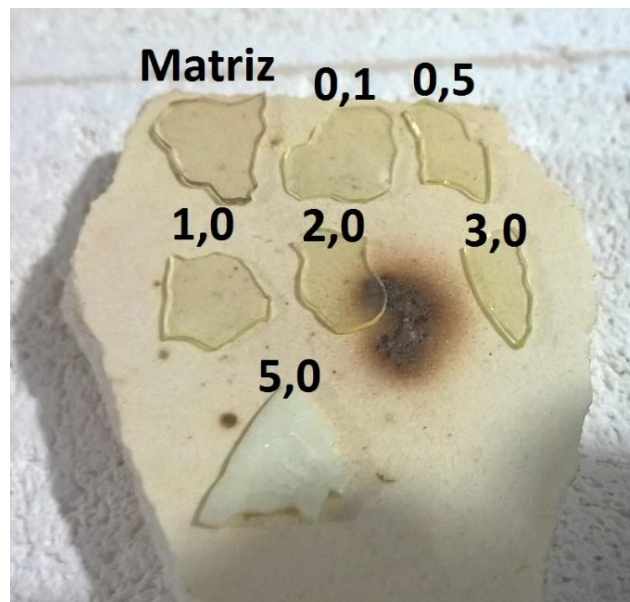


Figura 13: Amostras de SBP dopadas com Itérbio

Fonte: Autor

Todas as amostras, exceto a amostra de 5,0 % de Yb_2O_3 , apresentavam boa transparência e baixas quantidades de estrias internas, que ocorrem devido a um fluxo de vidro fundido que solidifica antes deixando a amostra não homogênea, fazendo com que o feixe luminoso do laser venha espalhar.

A Figura 14 exibe o espectro de absorção das amostras tratadas a 350 °C, para alívio de tensões em diferentes concentrações do íon Yb^{3+} . Observa claramente duas bandas bem definidas de absorção óptica. Uma com alta absorção em torno de 400 nm que está associada ao *gap* óptico da matriz e outra em torno de 975 nm que está associada às transições eletrônicas do íon de Terra-Rara.

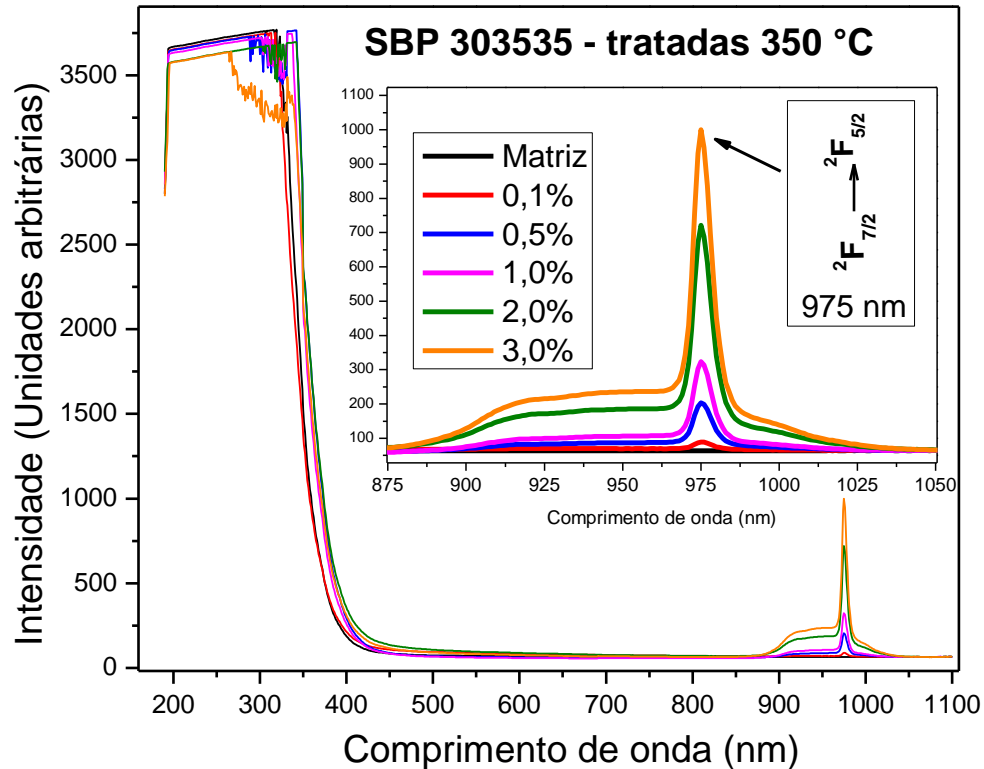


Figura 14: Gráfico de absorvância das amostras vítreas identificando o pico de 975 nm referente a transição do Ítérbio.

Fonte: Autor

A absorção por volta de 975 nm é uma característica dos íons de Yb^{3+} (Da Silva, 2006), e está associada à transição óptica entre dois únicos estados eletrônicos, o estado ${}^2F_{7/2}$ e o estado ${}^2F_{5/2}$ (Figura 1). Para amostras com uma concentração maior de Yb^{3+} observa-se um ombro mais intenso de 900 nm até aproximadamente 960 nm relacionado com excitado ${}^2F_{5/2}$, e suas degenerescências.

A medida que se aumenta o teor de Yb^{3+} eleva-se a intensidade do pico de absorção, indicando que realmente os íons foram inseridos de modo gradativo.

A banda de absorção em torno de 400 nm, referente ao *gap* óptico da matriz, possui um pequeno deslocamento para menores energias (maiores comprimentos de onda) à medida que aumenta a concentração. Este efeito, associa-se a uma inibição da cristalização, muito similar a matrizes dopadas com íons de Eu^{3+} (Lourenço, et al., 2011). Situação oposta ocorre com matrizes que possuem um teor

maior de SiO_2 (agente vitrificante) e menores teores de PbO (fundante). (Bernardino, Lourenço, Silva, & Dantas, 2015).

Uma maneira simplificada de se obter o *gap* óptico de vidros ou cerâmicas na fase amorfa é feita através do gráfico de absorvância por meio da extrapolação das retas tangenciais formada no eixo de intensidade de absorção ultravioleta do material com o eixo de comprimento de onda, podendo ser observado na Figura 15.

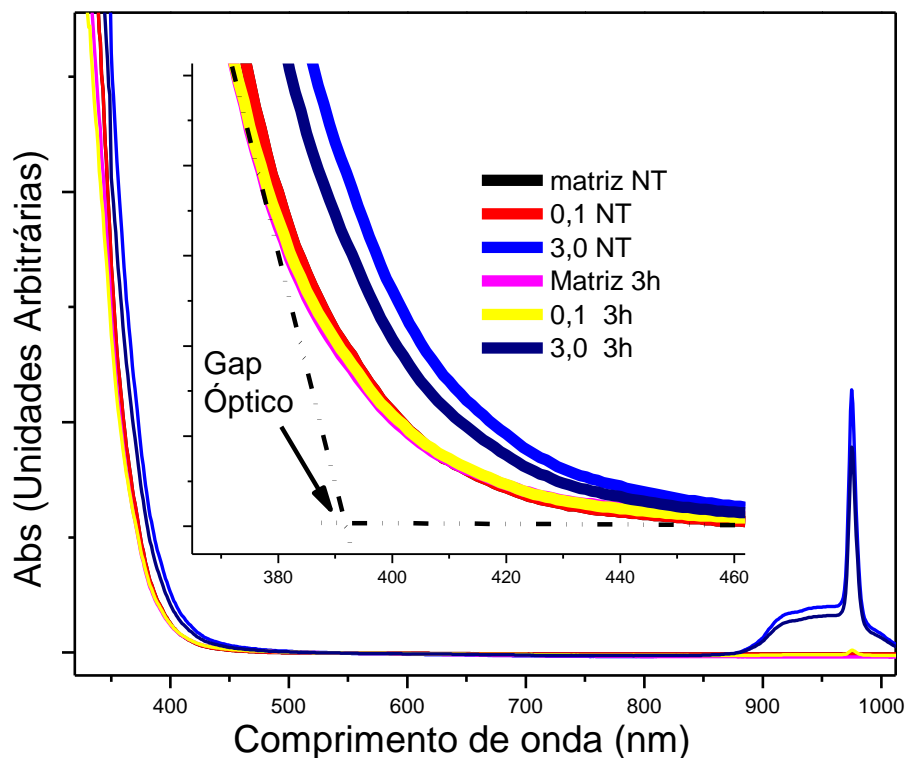


Figura 15: Gráfico de absorvância das amostras, matriz, 0,1% e 3,0% de Yb^{3+} em função do tempo de tratamento térmico. O inseto exibe um método de encontrar o Gap Óptico da matriz.

Fonte: Autor

As amostras tratadas por 1 hora e em seguida por mais 1 hora, não apresentaram variação no resultado de absorção óptica comparada com as amostras não tratadas (tratadas apenas a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Ao elevar o tempo de tratamento por mais 3 horas, foi possível identificar um deslocamento mínimo do *gap* óptico como podemos observar na Figura 16. Também pode-se afirmar que com o aumento da concentração de Yb^{3+} o *gap* óptico desloca-se para menores energias.

A Figura 17 exibe um espectro de absorção em função da concentração de Yb^{3+} de duas matrizes distintas, a matriz estudada $30\text{SiO}_2\text{ }35\text{B}_2\text{O}_3\text{ }35\text{PbO}$ e a matriz

40SiO₂, 40B₂O₃, 20PbO estudada em trabalhos anteriores. (Bernardino, Lourenço, Silva, & Dantas, 2015).

Para ambas a medida se observa que, ao aumentar a concentração de Yb³⁺ a intensidade dos picos também aumenta, contudo, a intensidade de absorção é maior para a matriz 30SiO₂, 35B₂O₃, 35PbO. Outro fato é que os picos apresentam um deslocamento de 5 nm (6,5 meV), inferindo que a essas matrizes influenciam pouco nas propriedades ópticas dos íons.

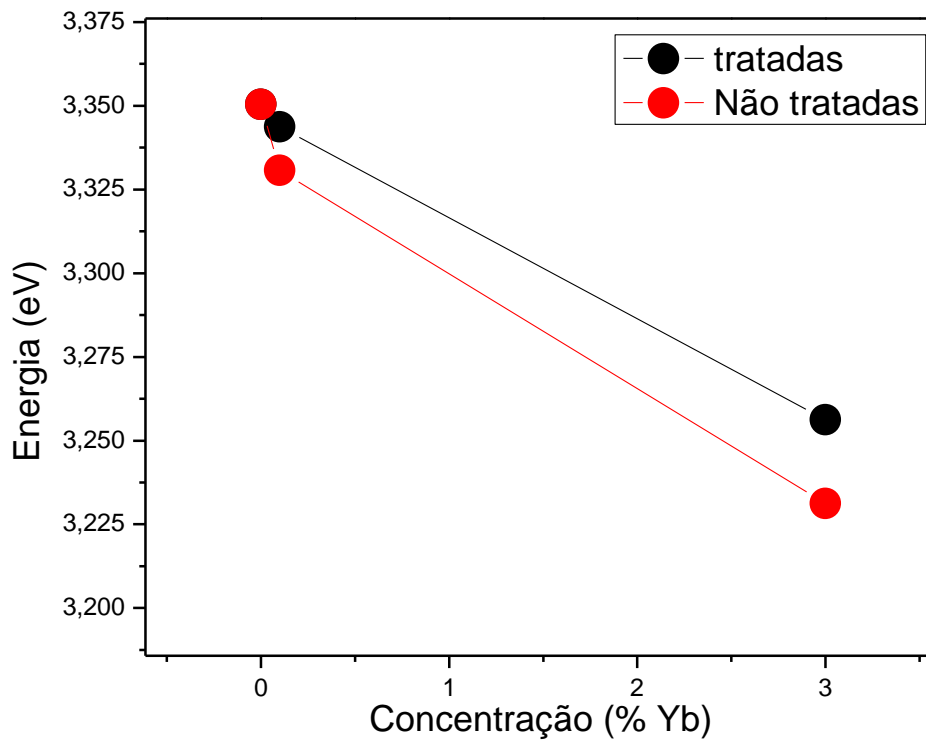


Figura 16: Variação da energia do gap óptico em função do tempo de tratamento térmico e concentração

Fonte: Autor

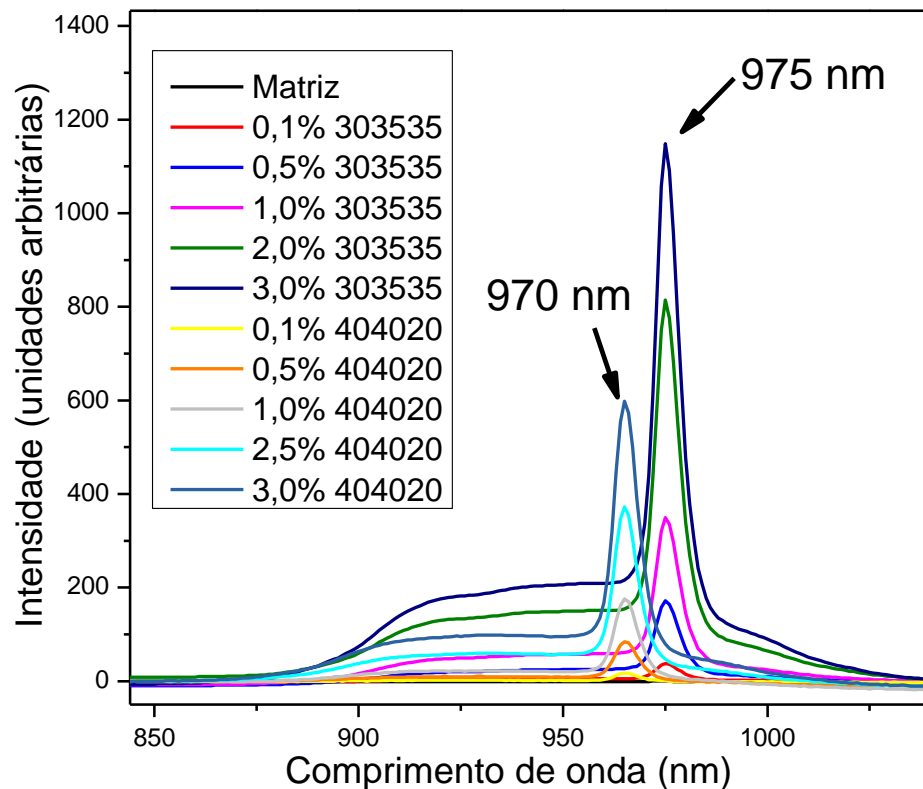


Figura 17: Comparação entre os picos relacionados as transições do Yb^{3+} de duas matrizes diferentes 30SiO_2 $35\text{B}_2\text{O}_3$ 35PbO e a matriz 40SiO_2 $40\text{B}_2\text{O}_3$ 20PbO .

Fonte: Autor

Os resultados da PL são exibidos na Figura 18. Esta, apresenta na parte inferior, o espectro de uma amostra com 3,0 % de Yb^{3+} (curva laranja) desde a região do ultravioleta até o infravermelho próximo. Em 405 nm, apresenta um pequeno pico, oriundo do laser refletido na amostra. Apesar do bom alinhamento do sistema e do uso de filtros que anulam comprimentos de onda desta região, a elevada potência do laser faz com que o sensor da CCD o detecte. Na região do espectro visível, apresenta-se alguns ruídos provenientes de luzes externas do laboratório.

A partir de 900 nm até por volta de 1050 nm, ocorre uma considerável elevação da intensidade da PL principalmente em 975 nm, que está associado a emissão do íon Yb^{3+} , onde ocorre o decaimento de elétrons do nível mais excitado $^2\text{F}_{5/2}$ para o segundo nível de menor energia $^2\text{F}_{7/2}$.

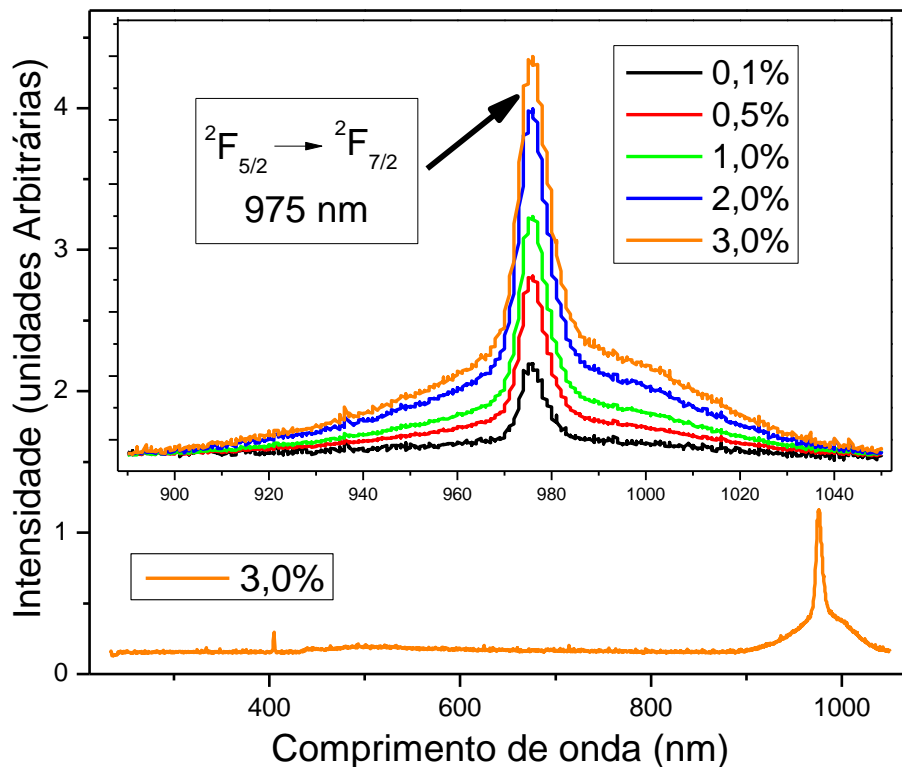


Figura 18: Espectro de fotoluminescência da amostra de 3,0% de Yb^{3+} em toda a faixa espectral (curva laranja) e o espectro de apenas a região da emissão do Yb^{3+} para as demais concentrações.

Fonte: Autor

Na parte superior da Figura 18, observa-se picos de emissão do Yb^{3+} para várias concentrações. As emissões ficam mais intensas a medida que se eleva a concentração de íons, que se dá devido ao maior número de portadores de carga dentro da matriz indicando assim, que estes foram inseridos corretamente pelo método de fusão.

Esses picos foram normalizados a partir de suas espessuras e ajustados verticalmente em um ponto próximo ao comprimento de onda 1050 nm.

O fato dos picos tanto de absorção quanto de emissão apresentarem o mesmo valor de 975 nm indica que a matriz produzida influência de forma irrisória nas propriedades óptica dos íons, podendo assim estudá-los como se apresentassem de forma isolada. Em matrizes 40SiO_2 , $40\text{B}_2\text{O}_3$, 20PbO as influências sobre as propriedades ópticas também é pequena. Os picos de absorção e de emissão apresentam uma diferença de aproximadamente 6,4 meV, essa diferença é conhecida como Stoke-Shift (Bernardino, Lourenço, Silva, & Dantas, 2015).

A Figura 19 apresenta um esquema que simplifica as transições entre os níveis energéticos do itérbio inserida em uma matriz de SBP, retirados de trabalhos anteriores. As setas ascendentes indicam a absorção de energia (fótons) elevando os elétrons do estado fundamental para os estados degenerados de maior energia $^2F_{5/2}$.

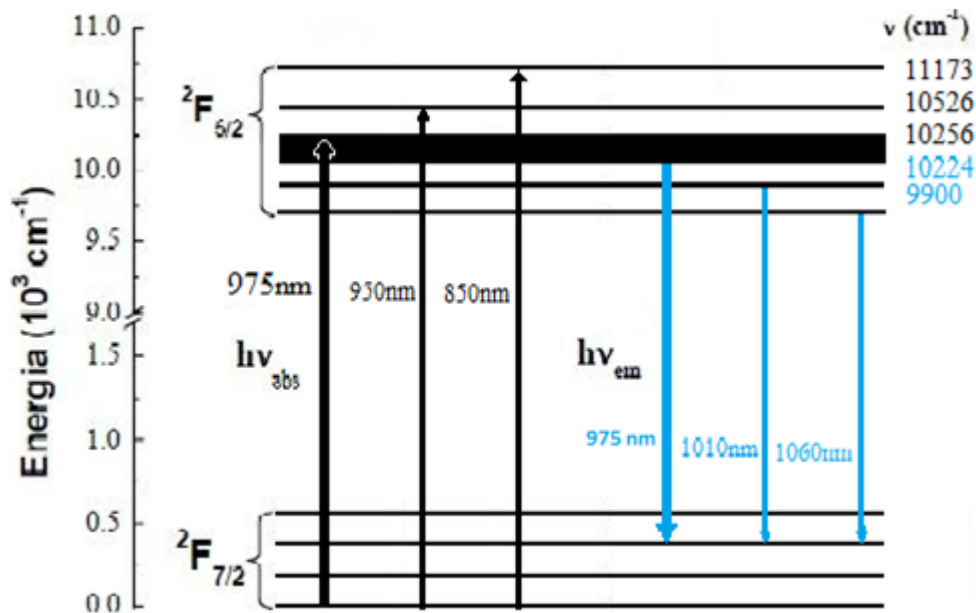


Figura 19: Diagrama de níveis de energia do Yb^{3+} com uma matriz de SBP (setas pretas indicam absorção e setas azuis, emissão)

Fonte: (Bernardino, Lourenço, Silva, & Dantas, 2015)

A Figura 20 exibe três curvas de diferentes concentrações referentes ao decaimento do estado excitado $^2F_{5/2}$ do íon Yb^{3+} para o estado fundamental (intensidade) em função do tempo percorrido, à temperatura ambiente.

O decaimento do sinal foi ajustado por apenas uma função exponencial decrescente, representada pelos pontos circulares de mesma coloração das curvas, indicando a presença de apenas um único canal não-radiativo. O tempo de decaimento radiativo (Equação 1), obtido do ajuste, é de aproximadamente 2,0 ms para baixas concentrações do íon diminuindo com o aumento da concentração. Isso pode ser observado no gráfico de Stokowsky na direita da Figura 20. Normalmente quando a concentração de íons luminescentes aumenta é observado um decréscimo do tempo de vida, o efeito conhecido como *quenching* devido à concentração. (HONNINGER, MORIER-GENOUD, & M. MOSER, 1998).

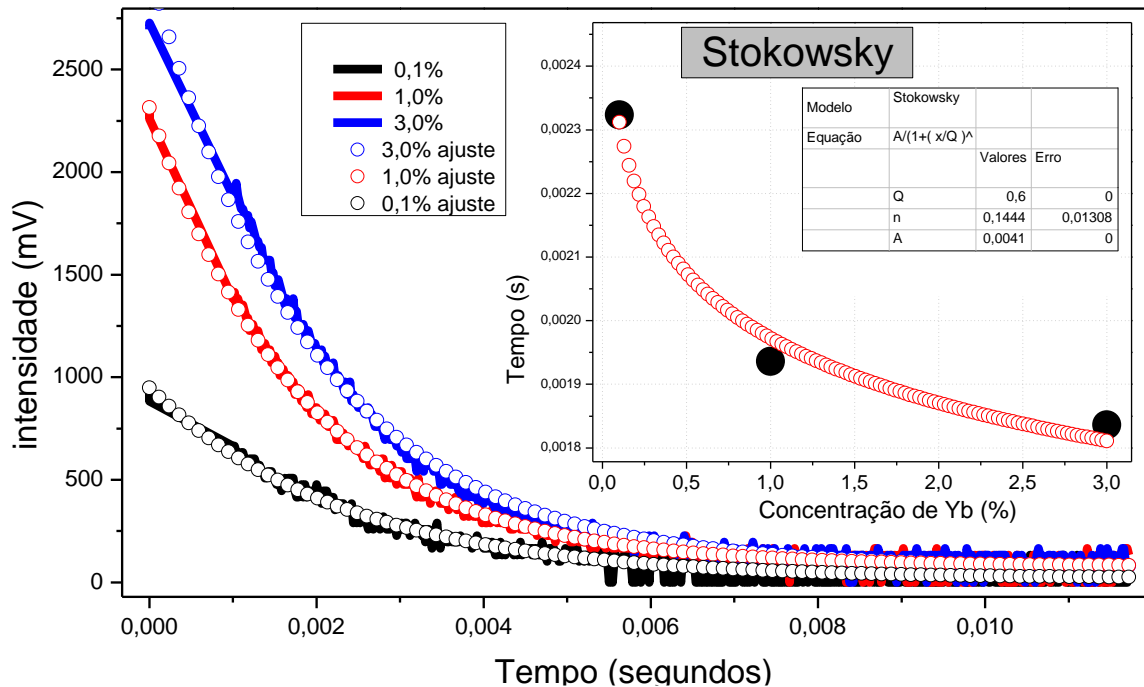


Figura 20: Tempo de vida para 3 concentrações diferentes e seus respectivos ajustes. O segundo gráfico exibe o tempo de vida em função do aumento da concentração e um ajuste embasado na teoria de Stokowsky.

Fonte: Autor

A equação de Stokowsky (Equação 3) é uma relação empírica que identifica o mecanismo relacionado a este decaimento.

$$\tau_{\text{exp}} = \tau_0 / (1 + (N/Q)^n) \quad (3)$$

Onde τ_0 é o tempo de vida observado para um sistema diluído, Q é a concentração de Yb^{3+} quando o tempo de vida se reduz pela metade, N é o valor da concentração de Yb^{3+} e n é o fator que informa o tipo de mecanismo de decaimento eletrônico (Dignonnet, 2001). Para a amostra estudada o valor de τ_0 é 0,0041 s e Q é 0,6 %.

Valores de n próximos à dois sugere um sistema que permite uma transferência de energia através do relaxação cruzada. Este fenômeno físico geralmente ocorre quando temos estados de energia ressonantes onde o estado de um dos íons emite e outro estado de outro íon absorve esta energia. Este fenômeno

é bastante comum em íons de Nd^{3+} (Dantas, Serqueira, da Silva, Andrade, & Lourenço, 2013) . No caso de íons de Yb^{3+} apenas dois níveis de energias são observados. Assim, o fenômeno de relaxação cruzada não deve ser observado, o que justifica o baixo valor de $n = 0,144 \pm 0,013$ observado para o sistema estudado.

Com o aumento da concentração, os íons de Yb^{3+} tendem a ficar mais próximos uns dos outros, permitindo uma migração dos elétrons de um íon para o outro antes do processo de recombinação efetivamente ocorrer. Este processo de migração aumenta a probabilidade do elétron encontrar um defeito na estrutura da matriz recombinando-se não-radiativamente ou ficar aprisionado neste defeito, dessa forma, reduz o tempo de vida do estado, pois o tempo de vida de defeitos é menor do que o tempo de vida do íon.

A grande diminuição no tempo de vida do estado excitado ${}^2F_{5/2}$ com o aumento da concentração do Yb^{3+} provavelmente esteja associado um processo de auto-extinção associado a aumento dos processos de transferência de energia não radiativa entre os íons de Yb^{3+} e defeitos estruturais na matriz hospedeira. (P. Barua, 2008). Isto se intensifica à medida com que os íons se aproximam uns dos outros formando “clusters” (aglomerados de íons).

A Figura 21 exhibe resultados de infravermelho, onde a curva preta representa uma matriz 40SiO_2 , $40\text{B}_2\text{O}_3$, 20PbO dopada com 2% de Yb^{3+} que apresentou sinais de cristalização e o segundo espectro (curva vermelha) da matriz 30SiO_2 , $35\text{B}_2\text{O}_3$, 35PbO dopada com 5% de Yb^{3+} característico de vidros de sílica, pois possuem estiramentos assimétricos dos grupos siloxanos próximos a 1090 cm^{-1} e uma segunda região em aproximadamente 1385 cm^{-1} que pode ser associado a uma ligação entre sílica, oxigênio e o elemento Itérbio, (Lourenço, et al., 2011) indicando uma suposta cristalização e a formação de “clusters” que ocorre em matrizes de sílica dopadas com íons de TR. (Pukhkaya, Goldner, Ferrier, & Ollier, 2015),

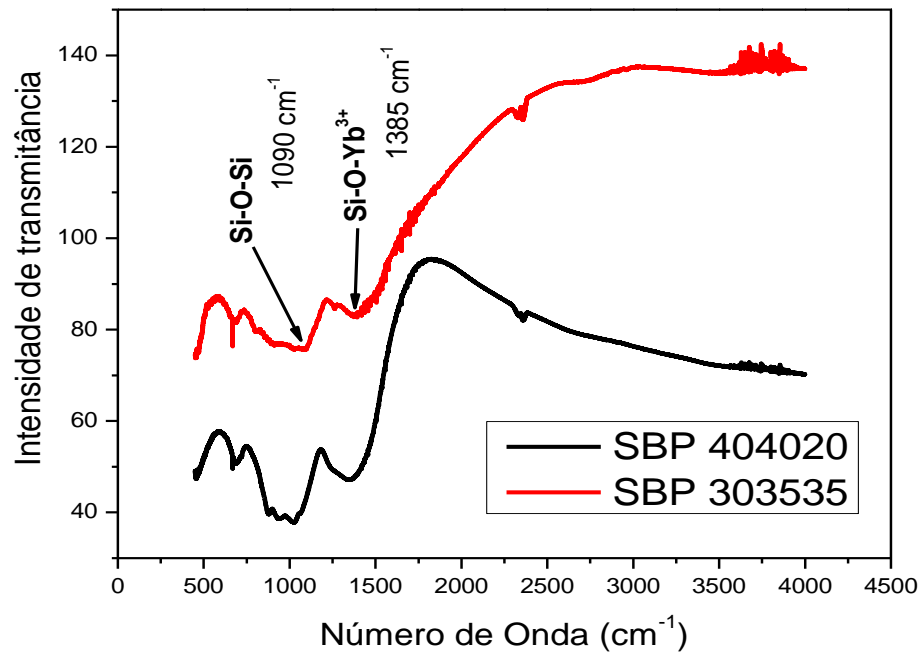


Figura 21: Espectroscopia de infravermelho das amostras 40SiO_2 $40\text{B}_2\text{O}_3$ 20PbO e 30SiO_2 $35\text{B}_2\text{O}_3$ 35PbO , ambas tratadas termicamente.

Fonte: Autor

7. Conclusão

Neste trabalho foi possível sintetizar matrizes vítreas de chumbo borossilicato através da técnica de fusão. Caracteriza-se qualitativamente as propriedades de processamento dessas matrizes e quantitativamente através da absorção óptica, na qual propiciou a escolha da matriz 30SiO_2 , $35\text{B}_2\text{O}_3$ e 35PbO , que perante as demais apresentou, maior transparência, melhores propriedades mecânicas, maior facilidade de cristalização e uma maior faixa espectroscópica de trabalho (região entre o Gap óptico e a o infravermelho próximo).

A análise de DSC da matriz escolhida permitiu encontrar duas temperaturas de transição térmica. A T_g por volta de $439\text{ }^\circ\text{C}$ e a temperatura de cristalização $T_c \sim 485\text{ }^\circ\text{C}$. Essas temperaturas possibilitaram inferir patamares para os tratamentos térmicos posteriores, nas amostras já dopadas como Yb^{3+} , em temperaturas abaixo da T_g ($350\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora) e um segundo tratamento térmico, afim de, promover a cristalização dos vidros à temperatura de $470\text{ }^\circ\text{C}$.

As amostras sintetizadas e dopadas com Yb_2O_3 apresentaram uma boa viscosidade para serem vertidas entre as placas de alumínio, com exceção da amostra dopada com 5% de Itérbio. Esta, na temperatura de $1150\text{ }^\circ\text{C}$ estava praticamente sólida e opaca, concluindo que para fundi-la é necessário elevar a temperatura de fusão.

O espectro de absorção óptica apresentou um pico em 975 nm , indicando uma transição eletrônica do estado $^2F_{7/2}$ para $^2F_{5/2}$, característica íon Yb^{3+} . Observando os espectros de absorção óptica pode-se concluir que à medida que se eleva a concentração de Yb^{3+} , há um aumento proporcional da intensidade da absorção confirmando a incorporação do íon na matriz. Em contrapartida, observa-se que o gap óptico dessa matriz (30SiO_2 , $35\text{B}_2\text{O}_3$, 35PbO) desloca-se para regiões de menores energias, inibindo assim a cristalização. Matrizes com maior concentração de SiO_2 e menor concentração de fundente (PbO) cristalizam com mais facilidade a medida que se eleva a concentração de Itérbio.

A absorção óptica também identificou uma pequena diferença (5 nm) entre os picos do Itérbio para duas matrizes diferentes. Demonstrando que existe uma pequena influência da matriz nas propriedades ópticas dos íons inseridos. A matriz

30SiO₂, 35B₂O₃, 35PbO dopada com Itérbio apresentou maior intensidade de absorção do que do que a matriz 40SiO₂ 40B₂O₃ 20PbO.

Os espectros de luminescência mostram um pico bem definido com emissão em 975 nm indicando um decaimento eletrônico do nível de maior energia ²F_{5/2} para o estado de menor energia ²F_{7/2}. A intensidade desses picos varia conforme o aumento da concentração de Yb³⁺. Isso mostra, que os íons foram inseridos na matriz. Ao comparar os dois picos tanto de absorção quanto de emissão não se encontra diferença de energia (*Stoke-Shift*). Este valor nulo está associado a uma irrisória interação do íon com a matriz.

A análise do tempo de vida mostrou que o decaimento radiativo estado ²F_{5/2} do íon Yb³⁺, na matriz SBP, pode ser ajustado com uma única função exponencial decrescente de onde obteve-se um tempo de vida de aproximadamente 2,0 ms para a amostra de menor concentração. Com o aumento da concentração o tempo de vida do estado sofre uma redução que foi associada a um processo de auto-extinção associado a aumento dos processos de transferência de energia não radiativa entre os íons de Yb³⁺ e defeitos estruturais na matriz hospedeira, intensificando com o surgimento de “clusters”.

Os valores encontrados de proveniente da relação empírica de Stokowsky foi $0,144 \pm 0,013$ isso significa que o decaimento não está relacionado a processos de relaxação cruzada.

Os resultados de infravermelho identificaram picos característicos de SiO₂ e um em 1358 cm⁻¹ referentes a uma ligação entre a sílica e o Itérbio, inferindo que o tratamento térmico induziu alguma cristalização na matriz.

Dopagens com maior concentração de íons, grande variação do tempo do tratamento térmico e medidas de fotoluminescência em função da temperatura são possíveis trabalhos futuros.

8. Referências

Bell, M., Quirino, W., Oliveira, S., Souza, D., & Nunes, L. (2003). Cooperative Luminescence In Yb³⁺ Doped Phosphate Glasses. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15, 4877.

Bernardino, F. C., Lourenço, S. A., Silva, M. T., & Dantas, N. O. (2015). Estudo das propriedades ópticas de vidros borossilicatos dopados com íons de Itérbio em função da concentração. *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*, 19-28.

Honninger, C; F. M.-G. (1998). *Efficient and tunable diode-pumped femtosecond Yb: glass lasers. Optics Letters.*

Canevarolo Jr, S. V. (2003). *Técnicas de caracterização de polímeros* (Vol. 1). São paulo: Artliber.

Da Silva, C. J. (2006). *Caracterização Termo-Óptica de materiais lasers usando a técnica de lente térmica*. São Carlos.

Dai, N., & Hu, L. (2005). Effect of ion concentration on the spectral properties of lead glass. *Optics Communications*, 235, 151-155.

Dantas, N. O., Serqueira, E. O., da Silva, A. A., Andrade, A. A., & Lourenço, S. A. (2013). High Quantum Efficiency of Nd³⁺ Ions in a Phosphate Glass System using the Judd–Ofelt Theory. *Sociedade Brasileira de Física*, 230-238.

David, S., Granzow, T., Tunyagi, A., & Wohlecke, M. (2004). Status Solidi a-Applied Research. 201, 49.

Diening, A., Mobert, P., & Huber, G. (1998). Diode-pumped continuous-wave, quasi-continuous-wave, and Q-switched laser operation of Yb³⁺,Tm³⁺: YLiF₄ at 1.5 and 2.3 um. *Appl. Phys*, 48, 5900.

Digonnet, M. (2001). *Rare-earth-doped fiber lasers and amplifiers, revised and expanded*. CRC Press, Boca Raton.

Honninger, C., Morier-Genoud, F., Moser, M., Keller, U., Brovelli, L., & Harder, C. (1998). Efficient and tunable diode-pumped femtosecond Yb: glass lasers. *Optics Letter*, 23, 126.

Holler, F., Skoog, D. A., & Crouch, S. R. (2009). *Princípio de Análise Instrumental* (6 ed., Vol. 1). Porto Alegre: Bookman.

Kingery, W. D., Bowen, H., & Uhlmann, D. (1975). *Introduction to ceramics* (2° Ed ed.). New York: Wiley interscience Publication.

Lourenço, S., Dantas, N., Serqueira, E., Ayta, W., Andrade, A., Filadelpho, M., . . . Pereira da Silva, M. (2011). Eu³⁺ photoluminescence enhancement due to thermal energy transfer in Eu₂O₃ – doped SiO₂- B₂O₃-PbO₂ glasses system. *Journal of Luminescence*(131), 850 - 855.

Martins, T. (2005). Terras Raras: Aplicações industriais e biológicas. *Química Nova*, 28, 111-117.

Matters, M. (2011). *Rare Earths: Crucial Elements of Advanced Technologies*. Milwaukee.

N.O. Dantas, E. M.-d.-S. (2011). Influence of crystal field potential on the spectroscopic parameters of SiO₂ B₂O₃ PbO glass doped with xNd₂O₃. *Journal of Luminescence*(131), 1029-1036.

Nengli Dai, L. H. (2005). Effects of Yb ion concentration on the spectral properties of lead silica glasses. *Optics Communication*(253), 151-155.

P. Barua, E. S. (2008). Influences of Yb³⁺ ion concentration on the spectroscopic properties of silica glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*(354), 4760–4764.

Pukhkaya, V., Goldner, P., Ferrier, A., & Ollier, N. (2015). Impact of rare earth element clusters on the excited state lifetime evolution under irradiation in oxide glasses. *Optical Society of America*.

R. F. Geller, E. N. (Agosto de 1939). The system PbO-B₂O₃-SiO₂. *National Bureau of Standards*, 23.

S. Baccaro, M. G. (2007). Analysis of structural modifications in gama-irradiated PbO B₂O₃ SiO₂ glasses by FTIR spectroscopy. *Elsevier - Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* (260), 613-618.

Senado Federal, S. E. (setembro de 2013). Terras-raras : estratégia para o futuro. *Audiência pública do Senado Federal*, 62.

Serqueira, E. O. (2010). *Estudo de parâmetros espectroscópicos de íons de Nd³⁺ nos sistema vítreo SNAB (SiO₂ - Na₂O₃ - Al₂O₃ - B₂O₃) nanestruturados com nanocristais de CdS*. Uberlândia.

V. L. Stolyarova, S. I. (2013). High-temperature mass spectrometric study of the vaporization processes and thermodynamic properties of melts in the PbO-B₂O₃-SiO₂ system. *Rapid Commun. Mass Spectrom*(27), 1559–1566. doi:10.1002/rcm.6606

V. Sudarsan, V. S. (2002). Structural aspects of B₂O₃-substituted (PbO)_{0.5}(SiO₂)_{0.5} glasses. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 6553–6565.

V.L. Stolyarova, A. S. (2013). Application of the Barker lattice theory to modeling of thermodynamic properties of PbO B₂O₃ SiO₂ melts. *Elsevier - Journal of Non-Crystalline Solids*, 366, 6-12.