

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS - UFAL
CAMPUS A. C. SIMÕES
FÍSICA - PÓS-GRADUAÇÃO

FLAVIA PAULINO DE SOUZA SANTOS

PROPRIEDADES FOTOCROMÁTICAS DOS VIDROS FOSFATOS PWSA E PZABP

MACEIÓ - AL
OUTUBRO DE 2021

FLAVIA PAULINO DE SOUZA SANTOS

PROPRIEDADES FOTOCROMÁTICAS DOS VIDROS FOSFATOS PWSA E PZABP

Tese apresentada ao programa de pós-graduação em Física da Universidade Federal de Alagoas como requisito para obtenção do grau de doutora em Física.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Vinícius Dias Vermelho

MACEIÓ - AL

OUTUBRO DE 2021

Catálogo na Fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

S237p Santos, Flavia Paulino de Souza.

Propriedades fotocromáticas dos vidros fosfatos PWSA e PZABP / Flavia Paulino de Souza Santos. – 2021.
133 f. : il.

Orientador: Marcos Vinícius Dias Vermelho.

Tese (doutorado em Física) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2021.

Bibliografia: f. 124-133.

1. Vidros fosfato. 2. Fotossensibilidade. 3. Fotoescurecimento. 4. Fotônica. I. Título.

CDU: 544.528.2:773

PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE
TESE DE DOUTORADO

“Propriedades fotocromáticas dos vidros fosfatos PWSA e
PZABP”

por

Flavia Paulino de Souza Santos

A Banca Examinadora composta pelos professores Marcos Vinícius Dias Vermelho (orientador e presidente da banca), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas; Noelio Oliveira Dantas, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas; Pedro Valentim dos Santos, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas; Mohammad Reza Dousti, da Universidade Federal Rural de Pernambuco; e Emerson de Lima, do Campus Arapiraca da Universidade Federal de Alagoas, consideram a candidata **aprovada com grau “ B ”**.

Maceió, 08 de outubro de 2021.



Prof. Dr. Marcos Vinícius Dias Vermelho



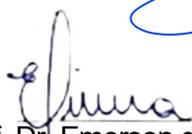
Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas



Prof. Dr. Pedro Valentim dos Santos



Prof. Dr. Mohammad Reza Dousti



Prof. Dr. Emerson de Lima

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus.

À minha grande família pelo apoio e motivação. De modo especial aos meus pais, Marli e Erônio. Aos meus irmãos, Itamar, Itamara, Juciara e Tiago.

Ao meu orientador professor Dr. Marcos Vinícius Dias Vermelho pelo conhecimento compartilhado comigo ao longo da minha formação acadêmica.

Aos professores membros da banca de defesa: Dr. Noelio Oliveira Dantas, Dr. Pedro Valentim dos Santos, Dr. Mohammad Reza Dousti e Dr. Emerson de Lima.

Aos meus amigos de caminhada no curso de Física pela força e encorajamento. De forma especial às minhas companheiras de vida: Andressa, Janie e Elenilda.

À CAPES pelo financiamento à pesquisa no doutorado.

RESUMO

As matrizes fosfato $\text{NaPO}_3 \cdot \text{WO}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{AgNO}_3$ (PWSA) e $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{BaO} \cdot \text{PbO}$ (PZABP) foram estudadas e comparadas quanto as suas características fotossensíveis. As análises envolveram a absorção e a fotoluminescência temporal tendo os centros de recombinação responsáveis pela fotossensibilidade principalmente pelos metais de transição WO_3 e ZnO . As fontes de excitação utilizadas foram uma lâmpada de xenônio em 377 nm e laser cw UV operando em 355 nm. A variação dos componentes da matriz PWSA desempenhou papel de grande relevância na visualização e compreensão do efeito fotossensível pela formação de centros de defeitos (WO_4^{2-}). No vidro PZABP foi observado fotoescurecimento presente quando eram variadas nas amostras as concentrações de itérbio. Tanto a matriz PWSA quanto a PZABP mostraram efeitos fotossensíveis quando analisadas por meio das técnicas espectroscópicas. A primeira desempenhou características de reversibilidade e reprodutibilidade para o efeito, já a segunda não apresentou tais particularidades. As matrizes dopadas com os íons de Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} não tiveram alterações mensuráveis em suas propriedades espectroscópicas. Este trabalho pode ser útil no desenvolvimento de dispositivos na área da fotônica como em aplicação laser e armazenamento tridimensional de dados.

Palavras chave: vidros fosfato, fotossensibilidade, fotoescurecimento, fotônica.

ABSTRACT

The phosphate matrices $\text{NaPO}_3 \cdot \text{WO}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{AgNO}_3$ (PWSA) e $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{BaO} \cdot \text{PbO}$ (PZABP) were studied and compared for their photosensitive characteristics. The analyzes involved the absorption and temporal photoluminescence having the recombination centers responsible for the photosensitivity mainly for the transition metals. It is believed that changes in the recombination centers responsible for photosensitivity are mainly caused by the transition metals WO_3 and ZnO . The excitation sources used were a xenon lamp at 377 nm and cw UV laser operating at 355 nm. The variation of the components of the PWSA matrix played an important role in the visualization and understanding of the photosensitive effect by the formation of defect centers (WO_4^{2-}). In the PZABP glass, photodarkening was observed when the concentrations of ytterbium were varied in the samples. Both the PWSA and PZABP matrix showed photosensitive effects when analyzed using spectroscopic techniques. The first performed reversibility and reproducibility characteristics for this purpose, while the second did not present such particularities. Matrices doped with Er^{3+} , Tm^{3+} and Yb^{3+} ions had no measurable changes in their spectroscopic properties. This work can be useful in the development of devices in the field of photonics such as laser application and three-dimensional data storage.

Keywords: phosphate glasses, photosensitivity, photodarkening, photonics.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	8
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
2.1	Principais Características dos Vidros Óxidos	14
2.2	Vidros Fosfatos	20
2.3	Efeito Fotossensível em Vidros.....	24
2.4	Teoria dos Polarons Pequenos.....	29
3	MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1	Preparação das Amostras Vítreas	33
3.1.1	Matriz Vítreá PWSA	33
3.1.2	Matriz Vítreá PZABP.....	35
3.2	Técnicas Espectroscópicas Utilizadas	36
3.2.1	Espectrofotometria De Uv-Vis.....	36
3.2.2	Espectrofotometria de Fotoluminescência	41
3.3	Procedimento Experimental	44
4	ESTUDO DO VIDRO PWSA.....	45
4.1	Formação de Defeitos Nos Vidros PWS, PWSA, PWSE e PWSAE.....	45
4.1.1	Efeito Fotocrômico do WO_3 no Vidro PWS	46
4.1.2	Formação de Defeitos no Vidro PWSA	57
4.1.3	Formação de Defeito no Vidro PWSE	68
4.1.4	Formação de Defeitos no Vidro PWSAE.....	75
4.2	Tratamento Térmico dos Vidros PWSA e PWSAE	78
4.2.1	Tratamento Térmico do Vidro PWSA.....	78
4.2.2	Tratamento Térmico do Vidro PWSAE	86
5	ESTUDO DO VIDRO PZABP	94
5.1	Absorção do Vidro PZABP	95
5.2	Fotossensibilidade Do Vidro PZABP	102
5.3	Luminescência do Vidro PZABP.....	111
6	CONCLUSÕES.....	117
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	124

1 INTRODUÇÃO

Tecnologias baseadas em fotônica estão entre as que mais se desenvolveram nas últimas décadas com uma ampla gama de indústrias e serviços. Estes interesses se estendem a temas desde telecomunicações ópticas, sistemas de informação até a área de ciências biológicas com aplicações de optofluídica em biosensores. O interesse científico inicialmente concentrou-se em dispositivos baseados em materiais semicondutores cristalinos. Isto possibilitou o desenvolvimento dos lasers de semicondutores, principalmente com surgimento das telecomunicações em fibras ópticas (SIMON, 1983). Atualmente a tecnologia dos semicondutores tem uma fundamentação teórica estabelecida, o que permitiu o progresso de dispositivos utilizando circuitos ópticos integrados. Este desenvolvimento foi acompanhado pelo interesse tecnológico na implantação de redes de telecomunicações totalmente ópticas. Com isto, vidros especiais com baixas perdas por atenuação óptica foram um dos desafios transpostos para obtenção de fibras ópticas. As décadas de 80 e 90 foram de intensas pesquisas relacionadas à óptica em guias de ondas dielétricas. O alto grau de confinamento da radiação eletromagnética no núcleo da fibra, e a possibilidade de longos caminhos de propagação, quando bombeada por lasers de pulsos curtos operando em regime apropriado compensa os pequenos valores das não linearidades de terceira ordem dos vidros. Desta forma, diversos efeitos ópticos não lineares foram investigados. A formação de cavidades ópticas em guias de ondas abre perspectiva para o avanço de novas fontes de luz coerente em guias de ondas. Lasers e amplificadores baseados no efeito Raman amplificado (FERRARA e SIRLETO, 2020) possibilitam estender a banda de amplificação em fibras dopadas com érbio, (HAN, 2016) e (LORANGER, 2018).

Diferentes sistemas vítreos têm sido investigados mostrando quão versátil é a utilização deste material em fotônica, (SREEDHAR, 2019), (DEOPA, 2020), (TEKIN, 2017). Com exploração das suas vantagens em aplicações específicas, os vidros especiais têm sido utilizados para o desenvolvimento de lasers e amplificadores tais como os de fibra óptica de banda larga, lasers seguros para os olhos, sensores e lasers de guia de onda através de investigações com íons de érbio (Er^{3+}) nos vidros SALSFEr ($\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{LiF} \cdot \text{SrF}_2 \cdot \text{Er}_2\text{O}_3$) (KESAVULU, 2014) e nos vidros NKZLSEr ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{ZnF}_2 \cdot \text{LiF} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Er}_2\text{O}_3$) (RAMACHARI, 2014).

Os vidros fosfatos estão entre os materiais fotônicos mais estudados, destacando-se devido ao seu alto índice de refração, larga janela óptica de transparência (UV-NIR), baixo custo efetivo, alto coeficiente de expansão térmica e ainda são potenciais candidatos para aplicações em material laser, (BOETTI, 2017), (ZHANG, 2017), (XIAO, 2019). São matrizes vítreas com propriedades ópticas e térmicas controláveis; e ainda podem apresentar uma variação em seu raio P/O com diferentes números de oxigênios ligados e não ligados (NBO). Isto permite a incorporação de concentrações altas de dopantes em sua rede sem formação de aglomerados, (POIRIER, 2008) e (REZA DOUSTI, 2016).

Vidros fosfato são utilizados como meio de ganho de laser na forma de fibras ópticas e ainda apresentam a vantagem de alta solubilidade para íons de terras raras (LI, 2019). Estudos recentes realizados por Chen et al no vidro $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{ZnO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{Tm}_2\text{O}_3\cdot\text{Dy}_2\text{O}_3$ dopado com túlio (Tm^{3+}) e disprósio (Dy^{3+}), (CHEN, 2017), mostram o potencial de aplicação das amostras de vidro luminescente preparadas em diodos emissores de luz branca convertida por UV (W-LEDs) e outros dispositivos ópticos. Com a mesma matriz de fosfato $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{ZnO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{Yb}_2\text{O}_3\cdot\text{Er}_2\text{O}_3$ co-dopados como érbio (Er^{3+}) e itérbio (Yb^{3+}), os estudos de Chen indicam o vidro como candidato promissor com alta sensibilidade em detecção óptica de temperatura (CHEN e LIU, 2017). Dessa maneira, altas concentrações de íons de terras raras podem ser incorporados em vidros de fosfato sem efeitos prejudiciais como agrupamento, por exemplo. As fibras ópticas dopadas com érbio podem ser feitas com concentrações de dopagem muito mais altas do que as de sílica. Com isso, há possibilidade de construção de lasers e amplificadores de fibra bastante curtos. Além da compactação, um ressonador de laser de fibra curta implica em uma faixa espectral livre, tornando mais fácil alcançar a operação de frequência única. Um amplificador de fibra curta para pulsos ultracurtos é menos sujeito a efeitos não lineares (CH. BASAVAPOORNIMA, 2016).

A adição de óxidos de metais de transição, por exemplo, WO_3 , MoO_3 e ZnO em vidros fosfato melhora propriedades mecânicas, resistência química e estabilidade térmica contra devitrificação, pois possibilita um aumento da temperatura de transição vítrea, (CHENU et al, 2010). Os estudos de C. de Araujo, (DE ARAUJO, 2006) ilustram a utilidade de técnicas modernas de espectroscopia de ressonância magnética nuclear NMR de estado sólido para a obtenção de informações estruturais em vidros $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3$, fornecendo uma ligação direta às propriedades macroscópicas. Especificamente, a pronunciada dependência composicional da temperatura de transição vítrea (T_g) pode ser bem racionalizada: a adição de WO_3 ao vidro NaPO_3 produz conectividades P–O–W, que transformam esta estrutura de cadeia

unidimensional em uma rede tridimensional baseada em tetraedros PO_4 e poliedros WO_6 interligados. A descrição estrutural consistente indica que as propriedades ópticas especiais (efeitos ópticos não lineares e fotocromismo) observadas nos vidros de alta concentração de WO_3 estão intimamente relacionadas à presença de ligações W-O-W , (DE ARAUJO, 2006). G. Poirier e F. S. Ottoboni desenvolveram análises em vidros nos sistemas binários $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3$ e $\text{NaPO}_3\text{-MoO}_3$. Um aumento na quantidade de WO_3 e MoO_3 resulta em vidros coloridos devido a uma banda de absorção ampla e intensa nas regiões do visível e do infravermelho próximo. Esta forte absorção é atribuída à redução do metal de transição durante a fusão. Os agentes oxidantes são úteis nos vidros à base de WO_3 , mas são incapazes de melhorar a transparência dos vidros à base de MoO_3 . Por outro lado, foi demonstrado que a diminuição da temperatura de fusão melhora a transparência dos vidros em ambos os sistemas. Este comportamento foi atribuído a um equilíbrio redox entre as espécies oxidadas e reduzidas no banho. Além disso, uma taxa de extinção lenta de uma composição específica de $\text{NaPO}_3\text{-MoO}_3$ permitiu a obtenção de vidros transparentes. Investigações estruturais sugerem que vidros transparentes de fosfato de alta concentração de W e Mo contendo aglomerados de WO_6 e MoO_6 podem ser obtidos controlando os parâmetros de síntese. Esses vidros transparentes podem encontrar aplicações em óptica integrada e armazenamento de dados (POIRIER e OTTOBONI, 2008).

Nesta tese foram investigadas duas diferentes matrizes vítreas fosfato: $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-AgNO}_3$ (PWSA) e $\text{P}_2\text{O}_5\text{-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO-PbO}$ (PZABP) dopadas com íons terras raras. O vidro PWSA foi dopado com íons de érbrio Er^{3+} , enquanto a matriz PZABP foi co-dopado com íons de Tm^{3+} (túlio) sensibilizados pelo Yb^{3+} (itérbio). O histórico dessas matrizes mostra o desenvolvimento de efeitos fotocromáticos provenientes dos agentes fotossensíveis WO_3 e ZnO . A fotossensibilidade em vidros possui uma atrativa variedade de aplicações promissoras no estudo de displays, janelas ópticas inteligentes, mídia de armazenamento óptico, processamento de sinais e sensores químicos, (ATAALLA et al, 2018). Após irradiação de fótons, podem ocorrer mudanças estruturais no vidro que alteram sua absorção óptica. O aumento de absorção provoca um fotoescurecimento e a redução da absorção promove um fotobranqueamento. O efeito fotocromático é a qualidade fotossensível de mudança na coloração após exposição de radiação UV, visível e infravermelha que pode ser reversível por meio de tratamento térmico.

As propriedades fotocromáticas do composto óxido de tungstênio na forma cristalina, WO_3 , tem sido amplamente utilizadas e estudadas (DESSEIGNE, 2019) e (SAJJAD, 2018),

(GAO, 2017) e (POIRIER, 2007). Novos métodos de preparação destes materiais em alto grau de pureza, e na forma de filmes finos, permitiu o entendimento do mecanismo que origina a fotosensibilidade do mesmo. Dos diversos tipos de defeitos no cristal WO_3 responsáveis pela sua característica fotossensível, os oxigênios não ligados destas moléculas podem ter sua parcela de contribuição (BORRELLI, 2017). O estudo de algumas matrizes como tungstênio-fosfato, (DOUSTI, 2020), tungstênio-borato (RADA, 2011), tungstênio-antimoniato (FRANCO, 2017), tungstênio-germanato (VIJAY, 2017) e tungstênio-telureto (ATAALLA, 2018) recebeu destaque nas últimas décadas devido a seus efeitos fotocromáticos. Esses estudos enfatizam que WO_3 é um composto apropriado para a solução de problemas estruturais fundamentais relativos ao estado amorfo e também para a preparação de novos tipos de vidros óxidos para tecnologia.

Deb, (DEB, 2008) investigou os fenômenos de coloração no WO_3 com os seguintes destaques. Há uma variedade de processos de excitação como, por exemplo, radiação térmica, óptica, elétrica, radiação ionizante, aquecimento no vácuo, atmosfera inerte e redutora. O espectro de coloração é semelhante em todos os casos, com pequenas variações na posição do pico e na meia largura. A coloração é sensível à estrutura (pico de absorção a 1,2 eV para o sistema amorfo e 0,7 eV para o cristalino) e ocorre com mais eficiência em filmes amorfos altamente desordenados. A coloração óptica ocorre quando irradiada com energias de fótons dentro do intervalo de banda (máximo em 3,6 eV) e é sensível às condições ambientais assim como a coloração elétrica. A coloração induzida opticamente em geral não pode ser branqueada com luz, mas eletricamente. A dopagem com impurezas pode afetar a dinâmica da coloração. A fotocondutividade induzida pelo centro de cor é observada em alto campo elétrico a temperatura elevada. A característica do sinal de espectroscopia de Ressonância de Spin Eletrônico (ESR) do íon W^{5+} pode aparecer no filme não irradiado previamente, aumentando com a coloração. A dinâmica da coloração óptica (mais lenta) e elétrica (mais rápida) é muito diferente e muito influenciada pelas propriedades do filme (estrutura e composição), energia de excitação e condições ambientais. A eficiência fotocromática pode ser aumentada por uma combinação de WO_3 com outros materiais orgânicos ou inorgânicos (WANG, 2010) e (PARDO, 2011).

Materiais a base de óxido de zinco (ZnO) têm sido estudados para aplicações em lasers UV (ZHANG, 2016) e (AHMAD, 2016), biosensores (TRIPATHY, 2018), sensores a gás (ZHU, 2017) e células solares (SABOOR, 2019) e (PATEL, 2017). Estudos com ZnO indicam sua facilidade como rede hospedeira para dopantes de íons de terras raras com

possibilidade de transferência de energia (LUO, 2011). Em vidros fosfato de zinco alguns estudos envolvem aplicações de laser amarelo e de luz branca, tendo disprósio (Dy^{3+}) como dopante (KARTHIKEYAN, 2017), e ainda em aplicações de iluminação laranja-vermelho utilizando os vidros fosfato de zinco dopado com európio (Eu^{3+}) (RAO, 2017). A transferência de energia de nanocristais de ZnO para Yb^{3+} apresenta aplicação mais atraente do que a transferência de energia de íons de terras raras tradicionais (íons Tb^{3+} , Tm^{3+} , Pr^{3+}), uma vez que as bandas de absorção de ZnO são mais amplas do que os picos estreitos da transição $f-f$ de íons de terras raras, (LUO, 2011).

O óxido de zinco possui *band gap* entre 2.12 to 3.2 eV (ZERVOS et al, 201), além de apresentar a vantagem de transparência à luz visível, alta resistência aos danos por radiação e ruptura, estabilidade de temperatura, baixo custo e simplicidade na fabricação de dispositivos. Markevich et al investigaram o efeito de fotossensibilidade no UV em cristais de ZnO. Estes combinaram investigações nos mecanismos de fotocondutividade e a influência de diferentes defeitos de rede na fotoluminescência e fotocorrente. Os resultados encontrados em cristais de ZnO mostram espectros de fotoluminescência nas bandas verdes (500 nm), laranja (620 nm) e vermelhas (720 nm) relacionadas aos níveis de defeitos profundos. Foi visto neste estudo que o decaimento temporal lento da fotoluminescência em 620 nm tinha o mesmo comportamento do decaimento da fotocorrente, as demais luminescências decaíram em um tempo uma ordem de grandeza menor. Além disso, foi observado que quanto maior a intensidade relativa da banda laranja, maior a fotossensibilidade do material. (MARKEVICH et al, 2007).

O desenvolvimento de dispositivos fotônicos no âmbito de amplificadores ópticos, lasers de terras raras, fibras ópticas, sensores e armazenamento de memória mais eficientes envolvem a compreensão do tipo de interação do agente fotossensível com os demais constituintes da matriz vítrea de fosfato utilizada. O objetivo deste trabalho é entender como a fotossensibilidade presente nos centros de WO_3 e ZnO afeta a eficiência dos íons terras raras em vidros fosfatos. Sendo assim, as características de fotoluminescência temporal do WO_3 na matriz de fosfato PWSA dopadas com Er_2O_3 serão investigadas. Uma análise será desenvolvida nas propriedades de absorção temporal do ZnO no vidro fosfato PZABP co-dopado com Tm_2O_3 e Yb_2O_3 . A abordagem envolverá o estudo dos centros de recombinação responsáveis pela fotossensibilidade nos vidros fosfatos e a influência dos metais de transição WO_3 e ZnO na eficiência dos íons terras raras para cada uma das matrizes estudadas.

O capítulo 2 descreverá a fundamentação teórica básica dos vidros óxidos em geral, destacando as principais informações e características. Seguido de uma breve discussão sobre os vidros fosfatos. Uma abordagem das teorias dos vidros fotossensíveis e dos polarons pequenos será feita para finalizar o capítulo. No capítulo 3 serão expostas algumas características presentes nos vidros PWSA e PZABP bem como sua preparação nos respectivos laboratórios colaboradores deste trabalho. Um resumo das principais técnicas de espectroscopia utilizadas neste estudo também será mostrado. Ao final do capítulo 3 serão descritas as especificações dos equipamentos utilizados. O capítulo 4 fornecerá os resultados provenientes das análises feitas com o vidro PWSA ao serem acrescentados o óxido de antimônio (Sb_2O_3), o nitrato de prata (AgNO_3) e o óxido de érbio (Er_2O_3). Um estudo do tratamento térmico finalizará os resultados do capítulo para o vidro PWSA. A matriz PZABP com o acréscimo do íons Tm^{3+} e Yb^{3+} será estudada no capítulo 5. As conclusões e perspectivas futuras para este trabalho estarão expressas no capítulo 6.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Os vidros fosfatos apresentam grande interesse tecnológico porque são de fácil sinterização. No entanto, são vidros higroscópicos e a introdução de modificadores de rede é necessária para contornar tal característica. Isto muda as características dessas matrizes vítreas de tal forma que elas podem ser utilizadas em diversas aplicações, como invólucro para armazenamento de lixo radioativo, material para dosimetria, aplicações biológicas, propriedades de condução elétrica e fotossensíveis. Esta última característica é o estudo de interesse deste trabalho em matrizes vítreas com duas composições PWSA e PAZBP. Para a compreensão das características fotossensíveis dos vidros fosfatos primeiramente serão explanados alguns conhecimentos fundamentais dos vidros óxidos em geral. Alguns exemplos de formação de compostos, mudança de temperatura, coloração e a incorporação de metais de transição na matriz vítrea. Além disso, as características presentes nos vidros fosfato serão apresentadas de forma sucinta para conhecimento de suas aplicabilidades. Nas seções seguintes será abordada a formação de defeitos por meio de análises fotossensíveis nos vidros e da teoria dos polarons pequenos.

2.1 Principais Características dos Vidros Óxidos

Um vidro é uma substância sólida, amorfa e isotrópica que apresenta temperatura de transição vítrea (transição de um líquido viscoso para um vidro sólido). O vidro comercial se obtém por fusão em torno de 1.250 °C de dióxido de silício, (SiO_2), carbonato de sódio (Na_2CO_3) e carbonato de cálcio (CaCO_3). A análise vítrea mostrada nesta seção abordará com maior ênfase vidros especiais que permitem melhor desempenho em aplicações ópticas. De modo particular serão brevemente explicados a seguir os conceitos de vidros óxidos, seu tratamento e as características quanto à formação estrutural, processos termodinâmicos e ópticos (YAMANE E ASAHARA, 2004).

O estudo dos arranjos iônicos e atômicos é responsável pela compreensão dos processos de microestruturação vítrea, assim como a disposição e a interação entre os íons. De modo geral, a composição vítrea pode conter alguns dos seguintes óxidos Li_2O , Na_2O , K_2O , MgO ,

CaO, BaO, B₂O₃ e Al₂O₃. Sua organização é acompanhada pelo número de coordenação (NC) que define o número de oxigênios (O₂) que circundam um íon central (Li⁺, Mg²⁺, B³⁺, Si⁴⁺) na mesma distância para os óxidos. A periodicidade ou repetição de distâncias e ângulos de poliedros vizinhos caracteriza a ordem de longo alcance, que fornece a base para uma rede regular em cristais. No entanto, um vidro perfeitamente homogêneo possui ordem periódica de curto alcance. Esta ordem resulta no arranjo aleatório dos poliedros de coordenação na rede vítrea, tornando bastante difícil formular declarações válidas sobre fenômenos energéticos em vidros, (HÜLSENBERG et al, 2008).

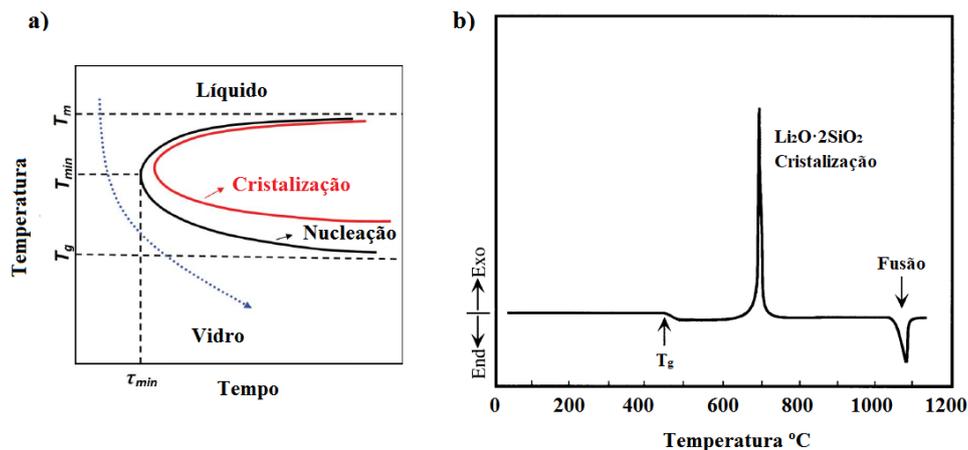
A energia de ligação química está relacionada com a energia necessária para dividir/dissociar os óxidos dos seus átomos, bem como o número de coordenação dos cátions nos óxidos. Dessa maneira, o valor da energia de ligação, mesmo para um vidro com uma composição bem definida, representa apenas um valor médio com uma ampla distribuição. Para as composições de vidro mais estudadas, a energia de ligação é próxima de 420 kJ mol⁻¹. O valor real de energia para o processo inclui as contribuições de energia cinética adicional e supera a energia que contém todos os íons em posições exatas, com distâncias e ângulos fixos, ou seja, uma energia de ativação inicial (E_n). Se o vidro for derretido os ângulos de ligação entre o poliedro vão mudar e as ligações químicas são alongadas até a sua ruptura. A transição de um líquido viscoso para um vidro sólido é chamada de "transição vítrea" e o fluxo viscoso ocorre se as temperaturas aplicadas excederem a temperatura de transição vítrea do vidro nomeada por T_g (YAMANE e ASAHARA, 2004).

A viscosidade da fusão de vidros depende da energia de ativação, da constante dos gases e da temperatura. O processo de difusão descreve a movimentação iônica, atômica e molecular, tanto para gases e fluidos quanto para sólidos. A direcionalidade da difusão é impulsionada por um gradiente de uma região de maior concentração (ou potencial químico) para outra de menor concentração. Além disso, há influência das tensões mecânicas, dos gradientes de temperatura, dos campos magnéticos e elétricos. A energia cinética das espécies difusoras aumenta exponencialmente com a temperatura. Os processos de difusão podem ser negligenciados à temperatura ambiente, mas são significativos a temperaturas na faixa de transição vítrea e acima dela.

A transformação de um vidro num cristal prossegue através da nucleação e do crescimento do cristal sob a força motriz da diferença de energia livre entre o cristal e o vidro, que aumenta quando o super-resfriamento é elevado. Ao ser resfriado a partir de uma

temperatura elevada, um líquido viscoso passa através da região de temperatura de alta taxa de crescimento de cristais antes da nucleação, como exemplo mostrado na Figura 2.1a. Em seguida, o material transforma-se em um sólido rígido e frágil caracterizando o vidro. Tanto a taxa de nucleação como a taxa de crescimento de cristais dependem da viscosidade η do líquido super-resfriado, (YAMANE e ASAHARA, 2004).

Figura 2.1 - a) Relação nucleação e cristalização com a temperatura. b) Curva de análise térmica diferencial do vidro $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ aquecida a uma taxa de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.



Fonte: YAMANE, e ASAHARA, 2004.

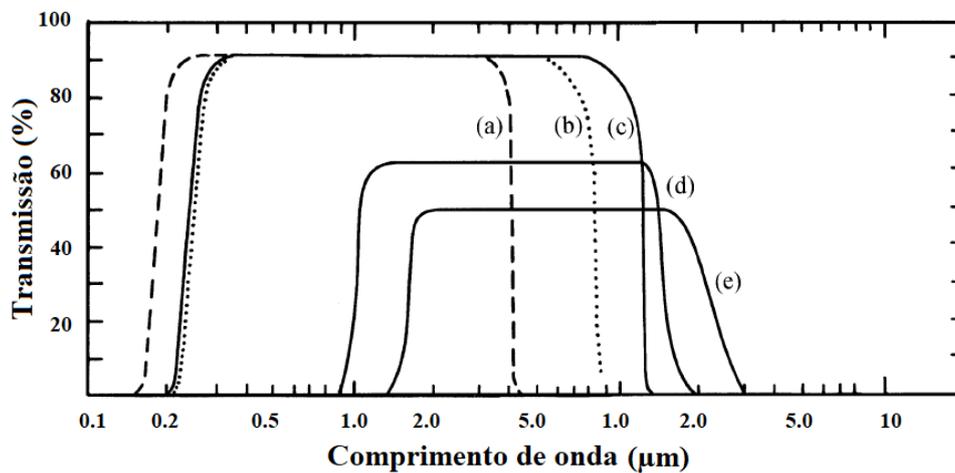
Os fenômenos físicos e químicos que ocorrem em um vidro sólido não são tão sensíveis à mudança de temperatura, exceto para aqueles que são reforçados por ativação térmica, como o movimento de íons alcalinos. A transformação reversível de um vidro para um líquido viscoso também ocorre se um vidro é aquecido a uma temperatura acima da T_g . Uma vez que a transição vítrea ocorre como resultado do aumento da viscosidade que depende da taxa de resfriamento, a T_g geralmente é diferente mesmo que a composição química seja a mesma.

A Figura 2.1b mostra um exemplo da cristalização do vidro por análise térmica diferencial (DTA). Esta técnica mede a diferença de temperatura entre um material de referência e a amostra em função da temperatura enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma variação controlada de temperatura. Ao longo do programa de aquecimento ou resfriamento são detectadas as alterações físicas ou químicas que ocorrem na amostra. A fusão, a solidificação e a cristalização da amostra são registradas sob a forma de picos. A nitidez do pico e a diferença entre a temperatura de início e a T_g refletem a estabilidade térmica do vidro. Se um vidro é termicamente instável, o pico de cristalização é nítido e a diferença de temperatura é pequena. As diferenças de estrutura e propriedades entre

vidros de diferente história térmica podem ser eliminadas pela relaxação estrutural provocada por um tratamento térmico próximo da temperatura de transição vítrea (YAMANE, e ASAHARA, 2004).

Um vidro é transparente à luz entre duas bordas de absorção intrínsecas determinadas pela energia de intervalo de banda e a energia de vibração dos constituintes. Vidros óxidos e sistemas fluoreto apresentam janelas ópticas com grande separação entre as bandas de condução e de valência, sendo transparentes à luz no visível (380 nm a 780 nm) e região do infravermelho próximo (780 nm a 2500 nm), vistas na Figura 2.2. Enquanto isso, o sistema calcogeneto tem separação entre bandas mais estreitas e são geralmente translúcidas na região visível, mas transparentes nas regiões de infravermelho próximo e infravermelho como mostrado na Figura 2.2. Nesta, a transmissão óptica dos vidros está representada para óxidos pela curva (a), para fluorídeos pelas curvas (b) e (c) e para calcogenídeos pelas curvas (d) e (e). A elevada transparência dos vidros à luz visível permitiu sua utilização como materiais chave para componentes ópticos por muito tempo.

Figura 2.2 - Curva de transmissão óptica de representantes de vidros óxido, fluorídeo e calcogenídeo. (a) Silica, (b) $57\text{HfF}_4 - 36\text{BaF}_2 - 3\text{LaF}_3 - 4\text{AlF}_3$ (mol%), (c) $19\text{BaF}_2 - 27\text{ZnF}_2 - 27\text{LuF}_3 - 27\text{ThF}_4$ (mol%), (d) As_2Se_3 e (e) $10\text{Ge} - 50\text{As} - 40\text{Te}$ (atom%).



Fonte: Adaptada de Yamane, M. e Asahara, 2004.

Os requisitos para um vidro ser óptico são a alta pureza e a homogeneidade para permitir a propagação de um feixe de luz com perda óptica mínima. Esta perda é referente à absorção intrínseca devido à transição de elétrons da banda de valência para a de condução, à absorção pela vibração de moléculas e à dispersão de Rayleigh (LINNE, 2002). O valor de perda óptica de um vidro é a soma da perda intrínseca e extrínseca atribuída à absorção por

átomos impuros e à perda de dispersão em razão da heterogeneidade composicional. As principais impurezas que causam perda de absorção ocorrem pela água e íons de metais de transição (devido à transição de elétrons entre o orbital d de dois níveis de energia diferentes determinados pela influência do ligando do íon), (YAMANE, e ASAHARA, 2004).

Muitas formulações de vidros podem ser feitas em função da aplicação, processo de produção e disponibilidade de matérias-primas. Os ditos “formadores de rede” são elementos que sozinhos são capazes de formar uma rede tridimensional aleatória, que é a estrutura básica dos vidros. A tendência covalente das ligações do tipo Si-O, Ge-O, P-O, As-O e Sb-O, capacita estes óxidos a formarem vidros. A maioria dos cátions mono e bivalentes não entram na rede, mas formam ligações iônicas com oxigênios não ligados, com apenas um cátion formador, e são chamados "modificadores de rede". São elementos modificadores: K^+ , Na^+ , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , entre outros. A introdução de elementos modificadores pode alterar algumas propriedades físicas e químicas dos vidros. Alguns íons bivalentes, como magnésio e zinco, podem tanto ser formadores quanto modificadores de rede, dependendo da natureza e quantidades dos outros constituintes na composição do vidro. São chamados então de intermediários, pois embora não formem estruturas vítreas quando presentes isoladamente podem entrar na estrutura dos vidros e substituir um formador, como acontece com os cátions Fe^{3+} , Al^{3+} , Be^{2+} , Zn^{4+} , Sn^{4+} e Ga^{3+} . As principais famílias de vidros estão entre os vidros óxidos, calcogenídeos, haleto e oxi-halogeneto, (ABOUNEEL, 2009).

Os vidros possuem uma flexibilidade da composição química que permite a dopagem de íons particulares ou elementos ativos para o desenvolvimento de cor especial, emissão de luz fluorescente, elevada susceptibilidade não linear, fotocromismo, dentre outras propriedades. Os vidros de várias cores são obtidos por dopagem de íons de metais de transição, elementos de terras raras, metais nobres e compostos semicondutores. As cores nos vidros são obtidas a partir de seus colóides que também exibem fotocromismo (WATANABE et al, 1998 e 2001). O desempenho de um vidro em termos destas propriedades depende da densidade numérica, do tamanho e distribuição das partículas de colóide bem como do histórico térmico do vidro, (HÜLSENBERG et al, 2008).

Vidros com altas concentrações de metais de transição são interessantes por causa de suas propriedades semicondutoras e absorção óptica no visível, resultando na coloração do vidro. São relatadas ainda propriedades de memorização, fotocondução, aplicações potenciais em lasers de estado sólido, concentradores de energia solar luminescente (LCS) e fibras ópticas para dispositivos de comunicação (MERCIER, 2002).

Os elementos de metal de transição podem facilmente alterar seus estados de oxidação sob a ação da radiação. A adição de metais de transição leva ao surgimento de novas bandas de absorção após a irradiação, características de cada metal de transição, (EL-BATAL, 2005). A resposta do vidro à radiação depende principalmente do tipo e da concentração desses dopantes (ou impurezas). Além disso, alguns íons podem ser fotoionizados durante a irradiação, enquanto outros podem alterar seus estados de oxidação de forma mais indireta. De modo que uma diminuição na eletronegatividade dos íons leva a um aumento da tendência à fotooxidação, (MÖNCKE, 2015).

Os íons de terra-rara podem interferir na liberação e aprisionamento de elétrons e seu comportamento redox pode estar relacionado à formação de defeitos, (EBENDORFF-HEIDEPRIEM, 2002). Os íons terras raras são altamente valorizados como dopantes por suas propriedades como elementos opticamente ativos em seu estado ionizado para lasers. As intensidades relativamente fortes e as características espectrais nítidas dos espectros contribuem para possibilidades de transições de 4f para 5d, de dipolo magnético ou radiação quadripolar elétrica e de radiação de dipolo elétrico (WALSH, 2006). Esses átomos têm a mesma estrutura externa com camadas que estão ocupadas $5s^2 5p^6 6s^2$. As propriedades ópticas em que são originadas transições por meio da absorção e emissão óptica dependem do número de elétrons na subcamada 4f. O fato de utilizá-los é porque eles são metais de transição, mas com a característica espectroscópica diferente dos demais, pois os íons da camada de valência (4f) estão blindados nas ligações com a matriz vítrea. Isto não acontece com os demais metais de transição. Nos cristais ou nos vidros, o estado do elétron 4f é separado em níveis Stark devido ao campo cristalino dos ânions. As posições dos níveis Stark variam pouco com a composição do material hospedeiro. Os íons de terras raras atuam usualmente como modificadores de rede, ou se encontram nos interstícios da rede vítrea.

O érbio ^{68}Er , o túlio ^{69}Tm e o itérbio ^{70}Yb serão abordados nesta tese. Quando são incorporados como dopante em uma matriz dielétrica, esses íons tomam geralmente o estado trivalente de carga com configuração eletrônica Er^{3+} : $[\text{Xe}] 4f^{11}$, Yb^{3+} : $[\text{Xe}] 4f^{13}$ e Tm^{3+} : $[\text{Xe}] 4f^{12}$. Onde $[\text{Xe}] = 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}, 4p^6, 5s^2, 4d^{10}, 5p^6$. Dessa maneira, uma proteção parcial à perturbação de campos externos da matriz vizinha é formada. Uma vez que, a subcamada 4f, preenchida incompletamente, encontra-se protegida por duas subcamadas (cascas) 5s e 5p preenchidas completamente. Os elétrons 4f fazem interação spin-spin e spin-órbita. As duas interações são de força similar e conduzem às diferenças relativamente grandes entre os níveis de energia 4f. A banda de absorção do itérbio apresenta uma seção de

choque de absorção entre 900 nm e 1050 nm, considerada alta e com maior probabilidade de absorver um fóton. Em termos dos seus níveis de energia, apresenta um estado excitado com emissão em 980 nm com transição ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$. Devido a essas características, o íon Yb^{3+} é frequentemente utilizado como co-dopante sensibilizador, com o objetivo de aumentar a absorção de luz e transferir a energia absorvida a outros terra-raras, aumentando a intensidade de emissão destes. Neste trabalho o túlio será sensibilizado pelo o itérbio. Alguns materiais dopados com Tm^{3+} mostram conversão ascendente de frequência (POIRIER et al, 2003).

2.2 Vidros Fosfatos

Os vidros fosfatos são desenvolvidos para uma variedade de aplicações tecnológicas entre elas como hospedeiros de íons de terras raras para lasers de estado sólido, por exemplo, levando a um interesse renovado na compreensão das estruturas desses materiais. A estrutura dos fosfatos apresentam em cada átomo de fósforo quatro átomos de oxigênio posicionados nos vértices de um tetraedro $[\text{PO}_4]$. O fósforo possui três ligações simples que se unem a outras unidades $(\text{PO}_4)^{3-}$ e uma ligação dupla, com um átomo de oxigênio não ligado (NBO). Ao compartilhar átomos de oxigênios, cada tetraedro pode ser conectado a outro. A estrutura dos vidros fosfatos é geralmente descrita pela notação $Q^{[n]}$, representando unidades estruturais básicas formadas pelo tetraedro $[\text{PO}_4]$, onde $n = 0, 1, 2$ e 3 . Este representa o número de átomos de oxigênio que compartilham átomos de fósforo por tetraedro (P-O-P). Assim, os vidros fosfatos recebem quatro diferentes denominações dependendo da quantidade de ligações simples oxigênio-fósforo: ultrafosfato (Q^3), metafosfato (Q^2), pirofosfato (Q^1) e ortofosfato (Q^0), (BROW, 2000) e (ABOUNEEL, 2009).

Um bom formador de vidro apesar de ser altamente higroscópico é o pentóxido de fósforo (P_2O_5), possuindo baixa estabilidade química quando submetido a locais úmidos alterando abruptamente sua viscosidade. Todavia, a adição de íons metálicos provoca uma despolimerização da rede com os íons metálicos, quebrando as ligações P-O-P e criando átomos de oxigênio não-ligados na estrutura vítrea. Essa despolimerização resulta na diminuição progressiva da viscosidade e formação de unidades de fosfato terminais (P-O). A incorporação de grande quantidade de modificadores resulta na quebra da rede covalente e formação de unidades iônicas isoladas sem habilidade de vitrificação. Assim, cátions

modificadores de di- ou polivalentes podem formar ligação cruzada entre átomos de oxigênio não ligados de duas cadeias de fosfato. Este cruzamento de ligações pode aumentar a força de ligação e a durabilidade química. O metafosfato de sódio NaPO_3 , por exemplo, é formado pela mistura em proporção 1:1 de P_2O_5 e Na_2O e é constituído de cadeias lineares de tetraedros PO_4 possuindo dois oxigênios ligados (P-O - e P=O) e dois oxigênios não ligados com outros tetraedros (P-O-P), (MERCIER, 2002).

Os vidros de ultrafosfato anidro têm estruturas de rede baseadas em combinações de tetraedros Q^2 e Q^3 , cujas concentrações podem ser previstas a partir do modelo de despolimerização quimicamente simples de Van Wazer. Esses tetraedros parecem estar ligados aleatoriamente, pelo menos em vidros de ultrafosfato alcalino. Em vidros com grande conteúdo de P_2O_5 (maior do que cerca de 75% molar), a rede de fosfato mais se assemelha à encontrada para $v\text{-P}_2\text{O}_5$. Com o aumento do conteúdo do modificador, há uma perda de ordem de longo alcance associada a $v\text{-P}_2\text{O}_5$, conforme a fração de tetraedros Q^2 aumenta. A composição na qual essa transição ocorre depende do número de coordenação e valência do cátion modificador. A água tem um efeito despolimerizante na rede de fosfato levando em conta as ligações P-OH ao descrever a estrutura e as propriedades desses vidros. A adição de um óxido modificador a $v\text{-P}_2\text{O}_5$ resulta na criação de oxigênio não ligado NBO à custa de oxigênio ligado. Vidros de metafosfato têm redes baseadas inteiramente em tetraedros Q^2 que formam cadeias e anéis. As cadeias e anéis são ligados por mais ligações iônicas entre vários cátions metálicos e os oxigênios não ligados NBO. Devido à dificuldade em obter uma estequiometria exata, essas composições são geralmente descritas com mais precisão como polifosfatos de cadeia longa. Vidros polifosfato têm redes baseadas em cadeias Q^2 terminadas por tetraedros Q^1 (um oxigênio ligado e três oxigênios não ligados por tetraedro). O comprimento médio da cadeia torna-se progressivamente menor à medida que a proporção [O]/[P] aumenta.

Muitos óxidos de metais de transição formam vidros quando fundidos com P_2O_5 . A condição geral para o comportamento semicondutor é que o íon do metal de transição (TMI) seja capaz de existir em mais de um estado de valência, de modo que a condução possa ocorrer pela transferência de elétrons dos estados de baixa para alta valência. Os óxidos possíveis incluem os de Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo e W. Uma análise dos processos de condução em vidros de fosfato contendo TMIs feita por M. Sayer (SAYER, 1972) sugere que

um modelo polaron é geralmente aplicável, com algumas evidências de que o salto ocorre no regime adiabático.

Estudos feitos por C. Mercier (MERCIER, 2002) sobre os metais de transição (TM) em vidros fosfatos oferecem alguns exemplos do comportamento para o óxido de zinco e óxido de tungstênio em matrizes fosfato. Os vidros fosfato contendo TM sem óxidos alcalinos ou alcalino-terrosos com estudo mais significativo encontrado na literatura diz respeito aos vidros de fosfato de zinco. O número de coordenação para o zinco é de 4,05, assim, unidades de ZnO_4 não precisam compartilhar oxigênios ligados e grupos de sítios de Zn não são formados. Os íons Zn^{2+} são ligados mais ionicamente com mais de seus vizinhos de oxigênio e despolimerizam mais as cadeias de fosfato. Em vidros $0,4CaO - (0,6 - x)P_2O_5 - xWO_3$ com $0 < x < 0,15$, evidências claras foram relatadas para os grupos WO_6 e WO_4 , identificados por espectroscopia de infravermelho. Quando WO_3 aumenta, a banda infravermelha atribuída ao WO_6 é gradualmente desviada para frequências mais altas e sua intensidade diminui. É proposto pelo estudo que a concentração octaédrica WO_6 diminui porque eles são geralmente mais fortemente interconectados em unidades 3D do que WO_4 . Essa organização estrutural leva então a uma diminuição da desordem de longo alcance.

L. Petit (PETIT, 2020) fez uma revisão no qual aborda as mudanças das propriedades dos vidros fosfatos sob a influência da radiação de alta energia (raios X, raios γ , ultravioleta à luz NIR e nêutrons). As modificações estão presentes nas propriedades químicas, elétricas, magnéticas, mecânicas e ópticas dos vidros devido à formação de defeitos na estrutura dos vidros. Por exemplo, o laser Excimer UV tem sido usado para investigar a solarização em vidros, que é de interesse para aplicações fotossensíveis ou fotorresistentes. Essas radiações podem produzir ionização e deslocamento nos elementos dos vidros formando centros de elétrons carregados negativamente e centros de buracos carregados positivamente. Estes centros são comumente denominados de defeitos e podem ser classificados de acordo com sua estabilidade em transitórios ou estáveis. Os defeitos intrínsecos resultam do vidro, enquanto os defeitos extrínsecos surgem da ionização de dopantes. Os dopantes podem ser reduzidos ou oxidados durante a irradiação. São incluídos os defeitos do ponto paramagnético relacionado ao fósforo P referidos como complexos PO_2^{2-} (fosfinil), PO_3^{2-} (fosforil) e PO_4^{4-} (fosforanil), que são caracterizados por um elétron desemparelhado localizado no átomo de P central, geralmente chamado de centros de elétrons de oxigênio de fósforo (POECs), (MÖNCKE, 2002). Os outros defeitos são o centro do buraco do oxigênio do fósforo (POHC), que tem um elétron desemparelhado compartilhado por dois átomos de oxigênio não-ligados unidos ao

mesmo fósforo e os centros de buraco do oxigênio (OHC). A composição do vidro influencia no número de defeitos gerados durante a radiação. Os dopantes adicionados na rede de fosfato podem formar defeitos extrínsecos e substituir os defeitos intrínsecos.

Um aumento no número de defeitos foi observado por Möncke em vidros de fosfato ao adicionar S, Zn ou Ag. Esses defeitos são, por exemplo, centros de elétrons relacionados ao sulfato (SEC), centros de zinco (Zn^* - centros de buracos) e centros de elétron de prata (Ag^+)⁻ e (Ag^+)²⁻, bem como centros de buracos de prata (Ag^+)⁺, (MÖNCKE, 2014). A prata (e também outros elementos como o cobre) pode estar na forma de íons, átomos neutros, aglomerados moleculares sub-nanométricos carregados ou neutros no vidro, (MAUREL, 2009). Após a radiação gama, os vidros exibem bandas de emissão em 500 e 620 nm, provavelmente devido à agregação de Ag^0 e Ag^+ , (DMITRYUK, 1996). Um aumento na dose de radiação gama modifica a intensidade relativa dessas bandas de emissão, indicando a formação de aglomerados (clusters) quimicamente estáveis Ag_m^{x+} adicionais com diferentes razões m/x. A prata captura o elétron Ag^0 que forma espécies Ag^{2+} e centros emissores Ag_3^{2+} que é expresso como: $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag^0$, $Ag^+ + Ag^0 \rightarrow Ag_2^+$, $Ag_2^+ + Ag^+ \rightarrow Ag_3^{2+}$.

O uso do laser fs permite modificar as características das nanopartículas admitindo o controle e a otimização das propriedades ópticas lineares e não lineares das partículas contidas no vidro. Uma das principais vantagens dessa irradiação fs é que essas propriedades ópticas do vidro podem ser modificadas localmente, em uma região submicrônica levando à possibilidade de fabricação de holograma em vidro como é demonstrado em vidros fotocromicos de borossilicato dopados com microcristais de prata e halogenetos de cobre, (GLEBOV, 1992). Esses aglomerados de prata podem atuar como centros de nucleação para entidades maiores, como nanopartículas, após agregação subsequente. Um tratamento térmico pode ser implementado para reduzir a prata e transformá-la em nanopartículas metálicas.

A resposta após irradiação com um laser excimer a 248 nm de vidros de fosfato preparados com outros íons metálicos e não metálicos dos grupos IV e V, tais como As, Sb, Sn e Pb foi observada por D. Möncke (MÖNCKE e EHRt, 2004). Foi relatado que o Pb e o Sb estão predominantemente nos estados de oxidação mais baixos. A irradiação leva à fotorredução do chumbo em (Pb_2^+)⁻ e à fotooxidação do antimônio a (Sb_3^+)⁺. Como é esperado que Sn e As estejam em 2 estados de oxidação no vidro, ambos os íons são suspeitos de estarem envolvidos com espécies diferentes e formarem mais de um centro de defeito.

A perda reduzida de fotoescurecimento foi mostrada por Lee em fibras de fosfato dopadas com Yb^{3+} em comparação com fibra de sílica quando bombeadas a 980 nm, (LEE, 2008). A extinção da luminescência na faixa do visível também foi relatada por Murashov após a irradiação com laser UV de nanossegundos de Ag e Cu contendo vidros de fosfato, que contêm grupos moleculares de cobre, íons Cu^+ e/ou grupos híbrido molecular neutro Ag_nCu_m , (MURASHOV, 2018). A radiação de feixe de elétrons aumenta as propriedades espectroscópicas de íons de terras raras em vidro de fosfato no sistema $\text{P}_2\text{O}_5\text{-CaF}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$, aumentando o local de assimetria de inversão em torno dos íons Eu^{3+} , melhorando em seguida, a intensidade de transição dipolo elétrica, (RAHIMIAN, 2017). Mudanças nos estados de oxidação foram observadas para íons de terras raras sob raios X, laser fs, γ e irradiação β que resultam em diferentes propriedades de emissão dos vidros, (PARK, 2006). Essas mudanças geralmente são reversíveis usando iluminação óptica ou tratamento térmico de vidro em alta temperatura, (MORRELL, 2014). Estudos sobre defeitos em vidros induzidos por diferentes fontes de radiação são importantes para determinar sua natureza, os possíveis mecanismos durante e após a radiação e as alterações nas propriedades do vidro.

2.3 Efeito Fotossensível em Vidros

Vidros fotossensíveis apresentam variação de ordem estrutural ou eletrônica após exposição à radiação eletromagnética de raios gama, raios X, ultravioleta (UV), visível e infravermelho (NALIM et al, 2016). Recentemente, a radiação UV em vidros tem atraído a atenção para aplicações em armazenamento óptico 3D e 5D baseado no efeito fotocromico, que está relacionado a alterações na cor após fotoexcitação (POIRIER et al, 2007). Vidros a base de trióxido de tungstênio (WO_3), por exemplo, características de eletrocromismo e fotocromismo para diversas aplicações, como por exemplo, em sensores de gás, energia solar, moduladores ópticos, utilizando a escrita e apagamento em dispositivos ópticos (ATAALLA et al, 2018). Além do trióxido de tungstênio, outro material que possui vantagens para detecção de UV é o óxido de zinco (ZnO). Este apresenta insensibilidade à luz visível, alta resistência a danos por radiação, alta resistência à ruptura, estabilidade de temperatura, baixo custo e simplicidade na fabricação de dispositivos (MARKEVICH et al, 2007).

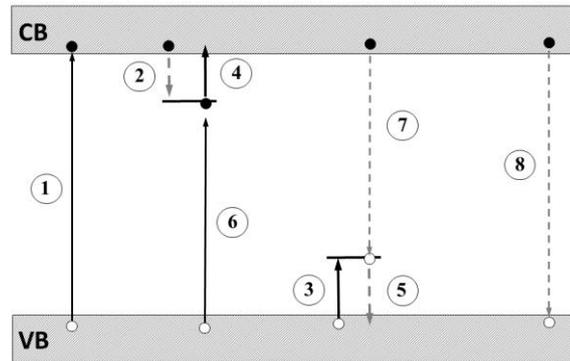
O fotocromismo de acordo com Wang, (WANG et al, 2018) refere-se à transformação persistente e reversível entre diferentes estados eletrônicos existentes que exibem variação das propriedades ópticas por fotoexcitação. Os materiais fotocromáticos inorgânicos são os metais de transição (TMOs), halogenetos metálicos e complexos terras raras. Estão presentes nos TMOs, o óxido de tungstênio (WO_3) e o óxido de Zinco (ZnO) além do MoO_3 , TiO_2 , V_2O_5 e NbO_5 . Após a irradiação, pares de elétron-buraco são gerados por fótons e seu comportamento pode alterar a absorção óptica desses TMOs após a fotoexcitação, levando a alteração de cor.

O efeito fotocromático ocorre quando há formação de centros de cores, que são armadilhas próximas à banda de valência (buracos) ou da banda de condução (elétrons), por um elétron ou um “buraco” aprisionado em um defeito ou impureza no sítio da matriz vítrea. Esse aprisionamento de cargas pode fazer transições para os estados excitados através da absorção da luz, frequentemente no visível ou porções do infravermelho próximo do espectro. Em vidros óxidos, por exemplo, a ionização ocorre em um orbital de um átomo de oxigênio, de onde o elétron é promovido da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). Após transpor a banda proibida com intervalo de energia E_g , o elétron pode ser aprisionado por uma armadilha de elétrons e um buraco é deixado em um nível na BV que pode encontrar um poço de potencial situado um pouco acima da BV, nos estados localizados, e também ser aprisionado, como mostrado na Figura 2.3. A saída de um elétron da banda de valência BV deixa um buraco, que se comporta como uma armadilha de carga $+e$, com todas as características de um elétron, número (1) da Figura 2.3. Assim, enquanto um elétron se move livremente na banda de condução BC, o buraco também se move livremente até ser capturado por um dos níveis perto da BV, número (3) da Figura 2.3. Os níveis de energia são classificados então como armadilhas ou centro de elétrons, situados entre a banda proibida BP e a BC, número (2) da Figura 2.3. As armadilhas ou centro de buracos estão situados entre a BP e a BV, número (3) da Figura 2.3.

A linha média entre a BV e a BC é chamada energia ou nível de Fermi, E_F . Um elétron (ou buraco) em um centro, para ser liberado para a BC (ou BV), necessita receber energia, em geral proveniente de aquecimento. Após a liberação para a BC (ou BV), mostrado na Figura 2.3 pelos números (4) e (5), o elétron (ou buraco) se move livremente até ser capturado por um centro de buraco (ou elétron). Com isso, ocorre emissão de luz termoluminescente, números (6) e (7) na Figura 2.3. Esse processo é chamado de recombinação. Os buracos e elétrons produzidos pela luz devem ser localizados até certo ponto pelo sítio de captura, que

estão envolvidos no processo, caso contrário, a recombinação dominaria. Resultados experimentais sugerem que isso ocorre apenas em vidros com oxigênio não ligados (NBO) e dessa forma, são vistos como fotossensíveis. Assim, o papel do NBO é de armadilha para buracos, (BORRELLI, 2017).

Figura 2.3 - Centros de armadilhamento e recombinação.



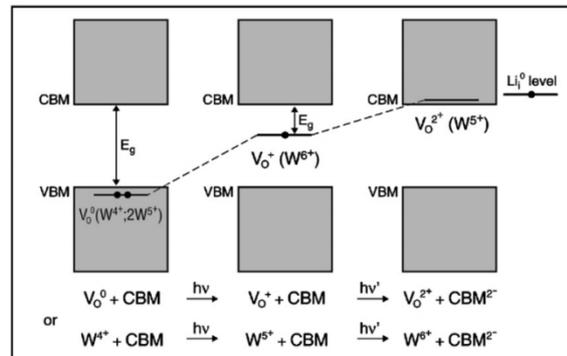
Fonte: FERIA AYTA, 2000.

Os vidros de modo geral contêm centros fotossensibilizadores que produzem fotoelétrons, usualmente Ce^{3+} , Eu^{2+} e Cu^{+1} , ou íons metálicos, como Ag ou Au. Estes últimos permitem ainda a produção de nanopartículas metálicas após o tratamento térmico. O papel do sensibilizador é produzir elétrons que reduzam o metal para formar nanopartículas metálicas absorventes. Os elétrons e buracos produzidos pela luz devem ser móveis o suficiente para combinar com os íons metálicos. Isso acontece quando, através da absorção do fotossensibilizador, os elétrons são promovidos aos estados eletrônicos estendidos, (bandas de condução e de valência do vidro).

Em geral, tanto o estado fundamental quanto o estado excitado do íon da impureza no vidro estão dentro da banda proibida. Além disso, as transições ópticas dos sensibilizadores de impurezas de terra rara são aquelas envolvendo níveis de 4f-5d e não as transições 4f-4f internas comuns. Estas são transições fracas porque são proibidas por paridade para a primeira ordem. No entanto, há também transições de transferência de carga onde o elétron é transferido para o ligante de íon de oxigênio que é ligado ao íon metálico. Essas transições são fortes porque são permitidas pela paridade. É a partir desses tipos de transições que a fotoexcitação para a condução pode ocorrer.

O modelo de Deb (DEB, 2008) reconhece o papel crítico de defeitos como vagas de oxigênio (análogas aos centros F e seus derivados) em um sólido principalmente iônico como WO_3 , mostrado na Figura 2.4. Quando um estado de defeito de V^0_{O} (W^{4+} ou 2W^{5+}) é criado, espera-se que os níveis de defeito estejam dentro ou perto da banda de valência que contém dois elétrons. Quando um elétron é removido desse nível, V^0_{O} se converte em V^+_{O} (W^{5+}). A vaga carregada positivamente exerce repulsão coulômbica nos íons de W mais próximos, o que resulta em um deslocamento dos íons de W vizinhos e uma mudança para cima do nível do defeito no intervalo de banda, criando assim um centro de cores. A transição óptica de V^+_{O} para V^{2+}_{O} ou W^{5+} para W^{6+} (um estado dentro da banda de condução) contribui para a coloração. No composto WO_3 contendo vagas de oxigênio, há um relaxamento estrutural, resultando em um aumento da distância W-W e alterações na divisão W-O. A distorção estrutural no octaedro WO_6 pode levar ao deslocamento do íon W do centro do octaedro. Essa descentralização resulta no abaixamento da banda de valência e no aumento da banda de condução com um conseqüente aumento no *gap* de energia. O modelo com base na presença de vagas de oxigênio com o íon W^{4+} associado é consistente com uma transferência de carga modificada e um modelo polarônico que será descrito da seção seguinte.

Figura 2.4 - Modelo para WO_3 envolvendo as vancâncias de oxigênio.



Fonte: Adaptada de Deb, 2008.

Os íons de prata desempenham papel relevante em vidros formando armadilhas. Para tal função, as armadilhas de buracos devem ser profundas o suficiente de modo que os buracos não sejam substancialmente liberados até que a alta temperatura seja satisfatória. Isto possibilita que os íons de Ag tenham mobilidade razoável através do vidro. A armadilha profunda é o buraco preso no oxigênio não ligado. Assim, pressupõe que a probabilidade da formação do Ag^0 requer tanto elétrons na banda de condução quanto a mobilidade dos íons

Ag^{+1} através da rede de vidro. Experimentalmente, encontra-se a fotossensibilidade da Ag desenvolvida apenas nos vidros que contêm NBOs, (BORRELLI, 2017).

R. Espiau de Lamaestre et al (ESPIAU de LAMAESTRE, 2007) mostraram que uma descrição correta da nucleação e crescimento de nanoclusters metálicos no vidro e provavelmente em outros meios polares deve levar em consideração o estado de carga redox dos clusters. O crescimento de cluster é governado não apenas pela troca Ag^0 , mas também pela carga por defeitos e reações de troca Ag^+ . Há uma competição entre a redução rápida e a corrosão por defeitos nos buracos - o último sendo ineficaz quando o tamanho do cluster excede um limite crítico de nuclearidade. Em vidros, os defeitos e espécies químicas podem ter mais de um estado de carga; alcançar o equilíbrio entre os estados de carga geralmente é um processo de longo prazo. Esta é a fonte da influência dos efeitos redox na nucleação e crescimento. Assim, em óxidos complexos à base de prata, o processo de aglomeração é causado pela redução dos íons de prata. Estes capturam elétrons livres convertendo o Ag^+ dissolvido em prata atômica Ag^0 ou poli íons Ag_n^+ .

O fenômeno de desbotamento em vidros fotocromáticos consiste na rapidez de sua recuperação após a remoção da luz que está relacionado ao tempo de recombinação. Um modelo para este fenômeno permite identificar os parâmetros composicionais que determinam as taxas que tornam possível retroceder e modificar a composição ou a programação térmica para melhorar o desempenho fotocromático.

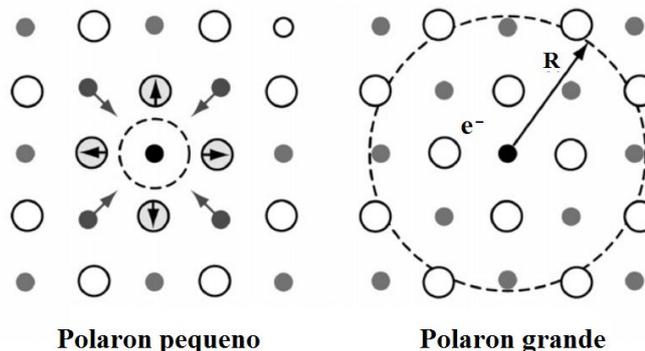
O óxido de zinco ZnO apresenta características fotossensíveis com exposição ao UV-visível estudados principalmente em filmes finos cristalinos (KUMAR e SRIVASTAVA, 2017) e nano-policristalinos (THOMAS et al, 2017), quando combinaram efeitos de fotocondutividade, fotoluminescência e difração de raio X para observar os efeitos fotossensíveis no ZnO. O ZnO pode ser empregado para a resistência elétrica, sensoriamento de temperatura e sensor fotoelétrico com a capacidade de sintonizar o sensoriamento por condição experimental e irradiação por feixe de elétrons. A heterojunção n-i-p de filmes finos ZnO/ Cu_2O exibe fotossensibilidade sob irradiação de uma lâmpada hológena quando analisadas e caracterizadas pela difração de raio X e espectrofotometria, (PEIWEI LV et al, 2013). Além disso, estudos de I. V. Markevich (MARKEVICH et al, 2007) foram desenvolvidos por meio dos centros de recombinação responsáveis pela fotossensibilidade no UV para o ZnO em cristais simples. Os resultados obtidos indicam que os centros responsáveis pela banda laranja (620 nm) são centros de fotossensibilidade no ZnO. Foi

demonstrado por eles que a fotossensibilidade do ZnO é fortemente dependente da condutividade escura: a mudança do nível de Fermi da posição $(E_C - E_F) = 0,05$ para $(E_C - E_F) = 0,2$ eV levou à queda da fotocondutividade em várias ordens de magnitude. Este efeito foi explicado pelo aumento na densidade de armadilhas eletrônicas vazias com redução de E_F . O preenchimento das armadilhas de elétrons com fotoelétrons sob iluminação resultou no acúmulo de foto-buracos nos centros sensibilizadores e, portanto, na diminuição da porção do fluxo de recombinação por esses centros, bem como na queda da vida útil do elétron livre.

2.4 Teoria dos Polarons Pequenos

Um polaron é uma quase-partícula do tipo fermiônica, pois têm spin meio. É composto de um elétron e um campo associado de deformações. O elétron pode produzir uma deformação na rede que o envolve ao se mover dentro de um cristal ou por meio da sua interação com átomos próximos. A deformação se move através da rede junto com o elétron que a criou, dando origem a um polaron. Isto ocorre principalmente em cristais iônicos, onde a interação entre os elétrons e os íons da rede é grande (interação coulombiana). A deformação da rede produz uma polarização local dando origem ao nome polaron, mostrado na Figura 2.5. A presença de polarons em cristais covalentes é muito menor, uma vez que a interação entre elétrons e átomos neutros é muito mais fraca e são mais difíceis de formar.

Figura 2.5 - Esquema de formação de um polaron.



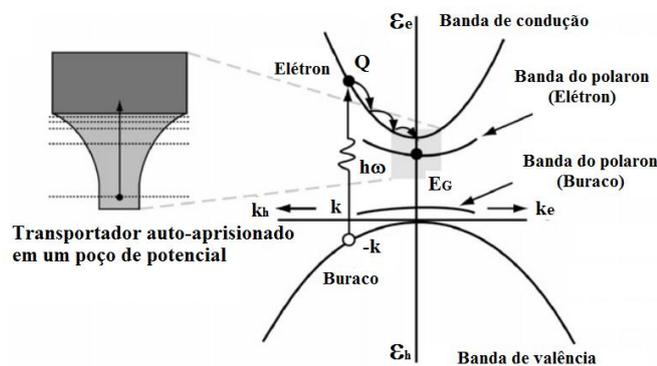
Fonte: Deb, 2008.

Normalmente existem dois tipos de polarons, grandes e pequenos, como visto na Figura 2.5. Em polarons grandes, a interação entre o elétron e a rede é fraca, de modo que ele pode se mover pela rede, pois sua massa efetiva é pequena, (DEVREESE, 1996) e (STUDART, 2018). Em polarons pequenos a interação é muito forte e o elétron passa a maior parte do

tempo ligado a um íon da rede, já que não possui energia necessária para atravessar a barreira de potencial que separa os íons vizinhos. Neste caso, ocorre o deslocamento de uma posição da rede para outra, que pode ser por ativação térmica, quando a temperatura é alta, ou por efeito túnel, quando a temperatura é baixa, (DEVREESE, 1996).

O conceito de polaron foi proposto por Lev Landau em 1933 para descrever um elétron se movendo em um cristal dielétrico onde os átomos se deslocam de suas posições de equilíbrio para filtrar a carga de um elétron, conhecida como nuvem de fônons. Em outras palavras, inclui a produção de um defeito de rede, como um centro de cor (F-center), e a captura do elétron por esse defeito. Isso reduz a mobilidade e aumenta a massa efetiva do elétron. O conceito geral de um polaron foi estendido para descrever outras interações entre os elétrons e os íons nos metais que resultam em um estado ligado, ou uma diminuição da energia comparada ao sistema não interagente. A teoria do polaron pode ser generalizada para qualquer partícula carregada que possa interagir com os fônons como, por exemplo, buracos, elétrons e íons, mostrado na Figura 2.6.

Figura 2.6 - Localização de um Polaron.



Fonte: Adaptada de Deb, 2008.

Um elétron com energia dentro de uma banda permitida se move livremente, mas tem uma massa efetiva que difere da massa de elétrons no vácuo. No entanto, uma rede cristalina é deformável e os deslocamentos de átomos (íons) de suas posições de equilíbrio são descritos em termos de fônons. Os elétrons interagem com esses deslocamentos e essa interação é conhecida como acoplamento elétron-fônon.

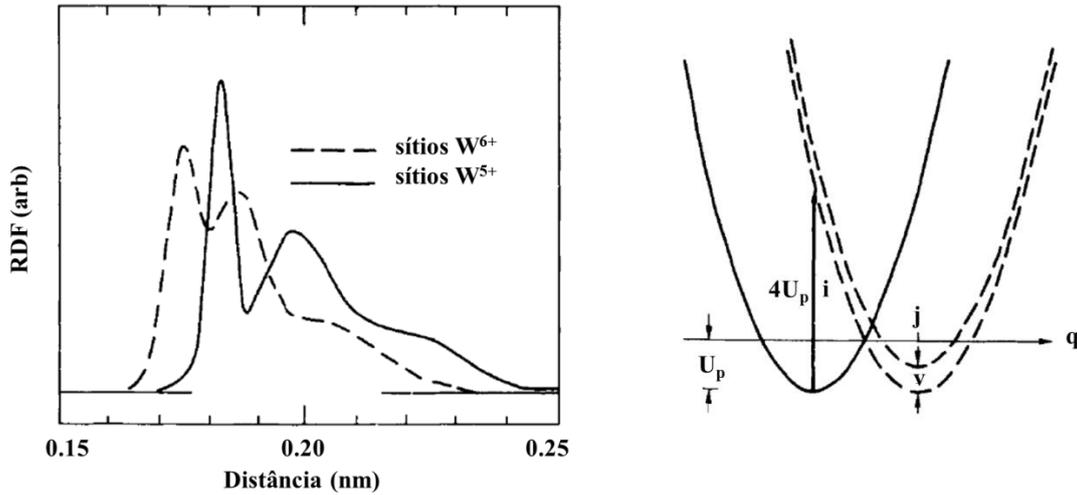
Salje sugeriu que a coloração no WO_3 amorfo é devida à formação de polarons pequenos (SALJE, 1994). Nesse caso, o pico do centro de cor se move para uma energia mais alta com o aumento da densidade da coloração. No entanto, um polaron pequeno é formado em um sistema covalente no qual ocorre apenas uma interação elétron-rede de curto alcance. Por outro lado, em um sólido amplamente iônico, como o WO_3 , a interação elétron-rede de

longo alcance provavelmente levará à formação de polarons grandes que se estendem por muitos locais. É possível distinguir entre essas duas possibilidades medindo a condutividade elétrica, onde polarons pequenos levam à condutividade de salto assistida termicamente, enquanto que polarons grandes resultam em movimento itinerante. Além da condutividade elétrica, as formas dos espectros de absorção óptica assimétricos geralmente observados no WO_3 são características de polarons grandes. Em materiais como o WO_3 , que é facilmente polarizado, a formação de bipolarons é mais provável. Um bipolaron é formado quando dois portadores são presos em um poço de potencial comum, (ALEXANDROV e MOTT, 1994). É interessante notar que a formação de bipolarons pode levar à supercondutividade, observado no WO_3 dopado com Na e K (DEB, 2008).

Deb em seu trabalho, (DEB, 1973), propõe que o mecanismo de eletrocromismo nos filmes amorfos de WO_3 se deve à formação de estruturas de centros de cores. Estes centros são formados pela localização de elétrons externos na camada 5d dos íons W^{6+} com a formação de polarons ($\text{W}_x^{5+}\text{W}_{1-x}^{6+}\text{O}_3$). O mecanismo de coloração do vidro é devido à absorção da radiação visível, permitindo a transferência de carga entre os estados localizados de acordo com a relação: $W_i^{5+} + W_j^{6+} + \text{fóton} \rightarrow W_i^{6+} + W_j^{5+}$. Isso também está se relaciona com o mecanismo de condução elétrica deste material (DALLACASA, 1982) e (KLEPERIS, 1984).

Os dados da espectroscopia de absorção de Raio-X (EXAFS), à esquerda na Figura 2.7, mostram que a inserção de elétrons associada produz então íons de tungstênio, não apenas no estado 6+, pertencente a uma estrutura WO_3 , mas também no estado 5+. Os espectros de EXAFS mostraram diferenças inequívocas entre os estados intercalados e desintercalados. Uma análise elaborada de vários setores permitiu que a função de distribuição radical (RDF) fosse reconstruída em torno dos locais W^{6+} e W^{5+} . Tais dados são mostrados na Figura 2.7 em relação à primeira camada de coordenação, significando separações tungstênio-oxigênio. Foram encontrados três picos mais ou menos bem definidos em ambos os casos, assim como no WO_3 cristalino. As separações atômicas são diferentes e a distância média foi de 0.1881 nm para o estado 6+ e 0.1992 nm para o estado 5+. Portanto, a distância entre tungstênio e oxigênio é aumentada em ~ 6 % quando a carga de íons tungstênio é reduzida pela localização de um elétron extra. Esses dados forneceram uma indicação direta de que a polarização da rede no óxido de tungstênio desordenado é associada à localização de elétrons. Esta evidência experimental dá um forte apoio à formação de polarons, (GRANQVIST, 1995).

Figura 2.7 - À esquerda, função de distribuição radical (RDFs) obtida pela espectroscopia de absorção de Raio-X (EXAFS) do óxido de W evaporado com diferentes níveis de intercalação H^+ . E à direita Energia vs. Configuração da coordenada q da rede, passando através dos sítios i e j .



Fonte: GRANQVIST, 1995.

A absorção óptica devido à polarons pequenos é convenientemente discutida em relação à energia potencial do sistema elétron-rede ao longo de uma coordenada de configuração de rede unidimensional. A absorção é conectada com a transferência do salto de polarons entre os locais W vizinhos, denotados i e j , esquematicamente de acordo com:



O excesso de energia durante o *hopping* do fóton-assistido é dado como fônons. O diagrama é mostrado à direita da Figura 2.7, a parábola representa a energia ao longo de uma coordenada q passando pelos locais i e j . U_p é a energia obtida pela polarização da rede, e v representa uma propagação de energia causada pela desigualdade entre os locais da rede. As transições ópticas aparecem na vertical em tal diagrama (princípio de Franck-Condon), elas correspondem a uma energia $4U_p$, indicada na figura pela seta forte. O espectro de absorção para tal sistema de dois poços explica as transições para um conjunto de níveis quânticos separados por uma energia fonônica. As intensidades relativas destas transições são governadas pela distribuição de Poisson que, para forte interação elétron-fônon, pode ser aproximada por uma Gaussiana. Com $\hbar\omega_0$ sendo a energia do fônon, ω a frequência angular, \hbar a constante de Planck dividido por 2π , o espectro de absorção do polaron $a_{Pol}(\omega)$ é dado por:

$$a_{Pol}(\omega) = \omega^{-1} \exp\left(\frac{(\hbar\omega - v - 4U_p)^2}{8\hbar U_p \omega_0}\right) \quad (2.2)$$

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação das Amostras Vítreas

As matrizes investigadas têm como base os vidros fosfatos PWSA e PZABP e tem como elemento fotossensível nas suas composições WO_3 e ZnO , respectivamente. Estes materiais serão analisados nas regiões ultravioleta (UV) e visível (VIS). Um estudo proposto com a matriz $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3$ com o acréscimo de óxido de antimônio inicialmente será feito. O estudo posterior investiga os defeitos na matriz vítrea por meio da formação de centros de cores com a inserção do nitrato de prata, do óxido de érbio e de ambos ao vidro $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$. Para finalizar foi investigado o efeito do tratamento térmico sobre as propriedades do vidro com prata e érbio. A matriz PZABP ($60\text{P}_2\text{O}_5\text{-}15\text{ZnO}\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{BaO}\text{-}10\text{PbO}$ em mol%) será estudada por meio da adição dos terras raras Tm_2O_3 e Yb_2O_3 para observação das características fotossensíveis e transferência de energia presente nesta matriz conforme é acrescentado os terras raras.

3.1.1 Matriz Vítrea PWSA

O WO_3 quando inserido na forma de octaedros WO_6 aumenta consideravelmente a conectividade da rede fosfato e a viscosidade do composto no estado líquido. As composições com altas porcentagem em mol de WO_3 apresentam ainda propriedades ópticas não-lineares e propriedades fotossensíveis associadas à formação de aglomerados de WO_6 altamente polarizáveis na matriz vítrea, (FERNANDES, 2010). Vidros a base de tungstênio possuem efeito fotocromico que contribui para a busca por dispositivos mais eficientes e de menor custo que consigam substituir os atuais dispositivos de armazenamento de dados, além de ser um material que apresenta possibilidade para o armazenamento óptico 3D e holográfico, é utilizado em materiais para fibra óptica, janelas ópticas inteligentes e dispositivos para displays (LELAND et al, 1987) e (POIRER et al, 2007).

A composição $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3$ exibe absorção não-linear (POIRIER et al, 2002), fotossensibilidade (BRAUER e RÜSSEL, 2007), um expressivo coeficiente de expansão térmica, baixa dispersão óptica e baixa temperatura de transição vítrea (T_g) que dependem diretamente da concentração em WO_3 , conferindo a esses materiais grande interesse

tecnológico. Esses vidros exibem efeito fotocrômico volumétrico sob exposição a laser no visível, o que sugere aplicação como memórias ópticas (POIRIER et al, 2007).

Neste trabalho, o vidro tungstênio-fosfato foi estudado por meio de três variações em sua composição com os óxidos de antimônio e érbio (Sb_2O_3 e Er_2O_3), e com nitrato de prata (AgNO_3). O comportamento Sb_2O_3 sobre as propriedades ópticas dos vidros tungstênio fosfato é estudado seguindo a relação $[50 - x](\text{WO}_3\text{-NaPO}_3)\text{-xSb}_2\text{O}_3$, onde $x = 0, 1, 2, 4, 6, 10$ e 20 mol%. As amostras estão nomeadas com W50-Sbx e listadas na tabela 3.1. A análise da formação de nanopartículas de prata através da incorporação do nitrato de prata ao vidro é realizada obedecendo a seguinte relação $[48 - y][\text{NaPO}_3 - \text{WO}_3] - 4\text{Sb}_2\text{O}_3 - y\text{AgNO}_3$, onde $y = 0, 2, 4, 10$ e 20 mol%. O acréscimo de Er_2O_3 foi estudado de início considerando o seguinte equação estequiométrica $[48 - z](\text{NaPO}_3 - \text{WO}_3)\text{-4Sb}_2\text{O}_3\text{-zEr}_2\text{O}_3$, onde $z = 0, 0.1, 0.25, \text{ e } 0.5$ mol%. Em seguida, uma nova análise foi feita por meio da composição de érbio e prata, $45.75(\text{NaPO}_3 - \text{WO}_3)\text{-4Sb}_2\text{O}_3\text{-0.5Er}_2\text{O}_3\text{-4AgNO}_3$.

Os vidros PWSA foram preparados pela técnica convencional de fusão no qual um pré-aquecimento a 300°C sob uma mistura homogênea de reagentes iniciais foram seguidos pela fusão da mistura à 1050°C por 1 h em um cadinho de platina e subsequente resfriamento no molde. O molde foi preparado e pré-aquecido abaixo da temperatura de transição vítrea de cada composição do vidro. Todo o processo de preparação dos vidros foi desenvolvido no Laboratório de Espectroscopia de Materiais Funcionais (LEMAF) do Instituto de Física de São Carlos (USP) e coordenado pela Dra. Andrea S. S. de Camargo.

Tabela 3.1 - Especificação das amostras do vidro PW

Nome	NaPO_3	WO_3	Sb_2O_3	AgNO_3	Er_2O_3	Espessura (cm)
PW	50	50	0	0	0	0.255
PW-Sb1	49.5	49.5	1	0	0	0.240
PW-Sb2	49	49	2	0	0	0.245
PW-Sb4	48	48	4	0	0	0.165
PW-Sb6	47	47	6	0	0	0.250
PW-Sb10	45	45	10	0	0	0.265
PW-Sb20	40	40	20	0	0	0.250
PWS-Ag2	47	47	4	2	0	0.280
PWS-Ag4	46	46	4	4	0	0.270
PWS-Ag10	43	43	4	10	0	0.280
PWS-Ag20	38	38	4	20	0	0.270
PWS-Er01	47.95	47.95	4	0	0.1	0.250
PWS-Er025	47.875	47.875	4	0	0.25	0.185
PWS-Er05	47.75	47.75	4	0	0.5	0.240
PWS-Ag-Er	45.75	45.75	4	4	0.5	0.175

3.1.2 Matriz Vítreá PZABP

O vidro PZABP (60P₂O₅-15ZnO-5Al₂O₃-10BaO-10PbO em mol%) apresenta uma alta transparência, com janela óptica larga de tamanho aproximado entre 290 nm a 3000 nm e temperatura de transição vítrea entre 450 °C e 460 °C, (FREITAS et al, 2016). Possui ainda baixa energia de fônon, em torno de 700 cm⁻¹, (SILVA et al, 2016). Esta matriz é uma forte candidata para aplicações em fotônica devido sua capacidade de rede hospedeira para altas concentrações de dopantes (REGO-FILHO et al, 2017). Suas aplicações estão entre guias de ondas ópticas e lasers de estado sólido. A introdução do agente intermediário [Al³⁺] e do modificador [Zn²⁺] de rede induz mudanças estruturais na formação de oxigênio não ligado (NBO). Ademais, a presença de modificadores de rede, tais como Ba²⁺, Pb²⁺ e Zn²⁺, levam à redução da rigidez da rede de vidro. Seu arranjo estrutural facilita a incorporação de íons terras raras TR³⁺ sem a formação de um grande número de aglomerados, resultando em uma melhor distribuição estatística dos íons dopantes, (KESAVULU et al, 2015). Além disso, há possibilidade de transferência de energia do ZnO para íons terra rara, (LUO, QUIAO et al 2011) e (BAE e LIM, 2019). Este sistema vítreo é de grande importância para a co-dopagem de íons lantanídeos com emissão no UV, como por exemplo, o íon itérbio (Yb³⁺) (PINHEIRO et al, 2014).

A matriz PZABP foi preparada no Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS), do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia – UFU. Inicialmente foi feita a síntese da matriz vítrea utilizando reagentes com alto grau de pureza. A mistura foi colocada em cadinho de alumínio e aquecida a 300 °C em um forno durante 24 horas. Em seguida a temperatura foi ajustada para 1000 °C e mantida por 15 minutos e elevada a 1350 °C por mais 15 minutos. Estes dois patamares de temperaturas foram feitos em atmosfera rica em carbono. O processo de resfriamento rápido do material fundido para evitar efeitos de cristalização foi feito prensando o vidro derretido entre duas chapas metálicas a 0 °C.

A matriz PZABP foi pulverizada e os íons terras raras Tm₂O₃ e Yb₂O₃ foram acrescentados conforme a Tabela 3.2. Devidamente homogeneizados, os vidros pulverizados foram levados a um segundo processo de sinterização, iniciado com um tratamento térmico a 300 °C por 24 horas, seguido de um aquecimento a 800 °C por 15 minutos e fundidos a 1350 °C por 15 minutos. O processo de sinterização foi feito em

atmosfera ambiente, e o resfriamento entre chapas metálicas a 0 °C. O final do processo se deu por um tratamento térmico a 350 °C por 12 horas.

Tabela 3.2 - Especificação das amostras do vidro PZABP

Nome	PZABP g (peso%)	Tm ₂ O ₃ g (peso%)	Yb ₂ O ₃ g (peso%)	Espessura (cm)
1Tm0Yb	5 (99.0)	0.05 (1.0)	0.000 (0.0)	0.180
1Tm0.5Yb	5 (98.5)	0.05 (1.0)	0.025 (0.5)	0.210
1Tm1Yb	5 (98.0)	0.05 (1.0)	0.050 (1.0)	0.210
1Tm1.5Yb	5 (97.5)	0.05 (1.0)	0.075 (1.5)	0.195
1Tm2Yb	5 (97.0)	0.05 (1.0)	0.100 (2.0)	0.195
1Tm2.5Yb	5 (96.5)	0.05 (1.0)	0.125 (2.5)	0.200

3.2 Técnicas Espectroscópicas Utilizadas

As técnicas de caracterização permitem um conhecimento acerca das funções que um material vítreo pode desempenhar e também suas limitações para o desenvolvimento de dispositivos ópticos, por exemplo. Cada uma dessas técnicas é fundamentada em um fenômeno físico diferente mesmo sendo baseadas em processos de interação entre radiação e matéria. Dessa maneira, estudos sobre o quanto um material pode ou não absorver, refletir ou transmitir também são de grande relevância e podem ser obtidos por meio das espectroscopias de absorção no ultravioleta-visível (UV-VIS) e de fotoluminescência que serão abordadas brevemente a seguir.

3.2.1 Espectrofotometria De Uv-Vis

A espectroscopia do ultravioleta-visível (UV-VIS) utiliza luz na região do ultravioleta (UV), visível e infravermelho próximo (IV). Envolve a espectroscopia de fótons (espectrofotometria) que nesse alcance energético promovem transições eletrônicas dentro da molécula. Quando a luz passa através ou é refletida por uma substância colorida, uma porção característica da mistura de comprimentos de onda é absorvida. A luz que permanece então assumirá a coloração complementar de comprimentos de onda absorvidos. A instrumentação para a análise de absorção UV/VIS possui três componentes principais: uma fonte de luz, um

seletor de comprimento de onda para isolar uma banda estreita de comprimentos de onda próximos ao comprimento de onda analítico desejado e um detector, para medir quanto da luz incidente na amostra é transmitida por ela.

Para uma molécula absorver energia de um comprimento de onda específico, ela precisa ter dois níveis de energia separados exatamente por uma energia igual ou menor que a energia do fóton que será absorvida. Um desses níveis deve ser ocupado por um elétron, e o segundo nível de energia deve ter uma vacância capaz de aceitar o elétron. Após a absorção do fóton, o elétron sai do nível de energia inferior para o superior e, eventualmente, retorna ao nível inferior. Esse retorno resulta na emissão de um fóton, novamente com a mesma energia que a diferença entre os dois estados. Esse fenômeno origina outras técnicas espectroscópicas, como a espectroscopia de fluorescência que será abordada na próxima seção. A quantidade de luz absorvida por uma amostra é expressa pela lei de Beer-Lambert:

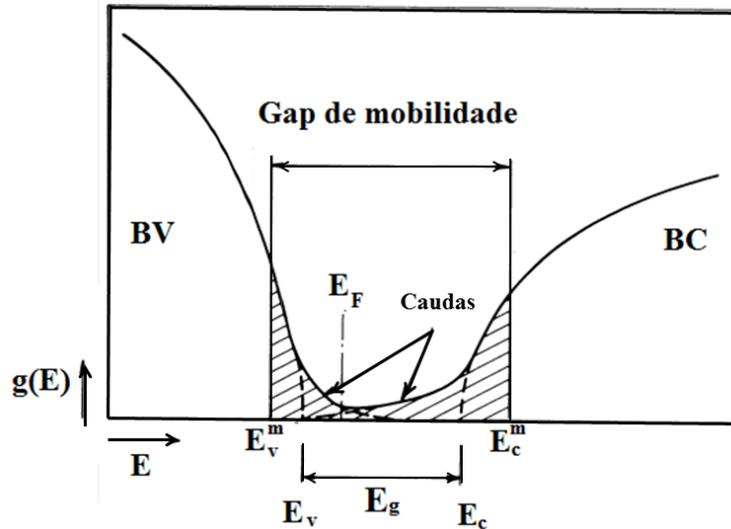
$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon cl \quad (3.1)$$

Esta expressão relaciona a intensidade da luz incidindo na amostra (I_0), a intensidade da luz saindo da amostra (I), a absorbância (A), a absorvidade molecular ou coeficiente de extinção (ϵ), a concentração do material absorvedor (c) e a espessura da amostra (l) (SKOOG, 2002). Alguns estudos mais detalhados sobre a absorção são feitos por meio da energia de *gap* óptico e da energia de Urbach que serão descritas a seguir.

3.2.1.1 Energia de *Gap* Óptico

O *bandgap* óptico está geralmente situado na região do UV-Visível, e é devido às transições de caráter eletrônico na matriz vítrea. A energia do menor comprimento de onda que o vidro pode transmitir representa a diferença de energia (*gap*) entre a banda de condução (BC) e a banda de valência do vidro (BV). Em materiais amorfos as bordas ou caudas das BV e BC são bem largas e avançam para o interior do *gap* como ilustrados na Figura 3.1, diferente do que ocorre em sistemas cristalinos, por exemplo.

Figura 3.1 - Representação da BV e BC com os estados estendidos e localizados.



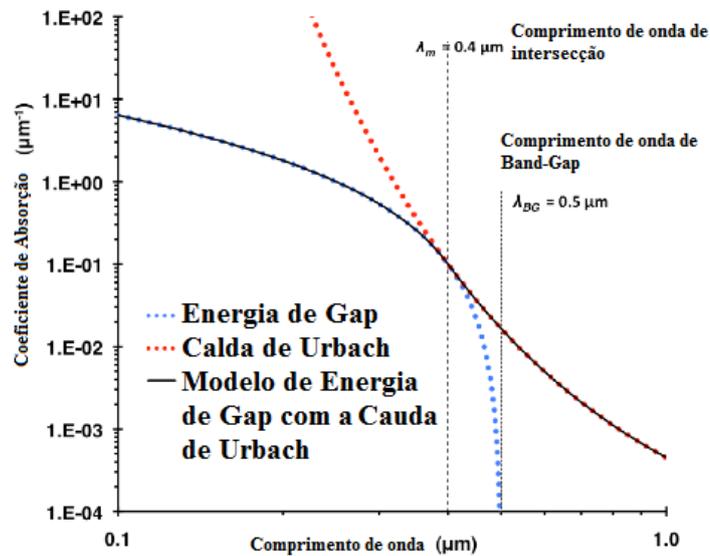
Fonte: Adaptada de BAGLEY, 1974.

O modelo proposto por Mott definiu com precisão os limites das energias de valência (E_v) e de condução (E_c) que separam os estados localizados dos estados estendidos da banda de valência e da banda de condução, (MOTT e ALLQUIER, 1967). E_c^m é a energia de percolação que separa os estados localizados na cauda da BC dos estados vazios estendidos. Na Figura 3.1, as regiões rachuradas entre $E_v^m - E_v$ e $E_c - E_c^m$ representam os estados localizados. Antes de E_v^m e a partir de E_c^m estão os estados estendidos onde os elétrons podem se movimentar livremente. Estados estendidos ou percolados possuem uma probabilidade igual da partícula ser encontrada em qualquer parte do material. O elétron neste estado pode deslocar-se de uma extremidade a outra dando uma contribuição não nula para a condutividade do sistema. Com base no modelo de Davis e Mott é possível estimar a relação entre o coeficiente de absorção e a energia de *gap*, mostrada na Figura 3.2, (DAVIS e MOTT, 1970). As transições ocorrem entre os estados estendidos da BV para os estados estendidos da BC. A energia de *band gap* óptico E_g é:

$$\alpha(\nu) = \frac{B(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (3.2)$$

onde B é uma constante, h é a constante de Planck, ν e a frequência da luz monocromática incidente e n fornece a natureza da transição eletrônica durante o processo de absorção. Para a transição permitida direta ($n = 1/2$), proibida direta ($n = 3/2$), permitida indireta ($n = 2$) e proibida indireta ($n = 3$).

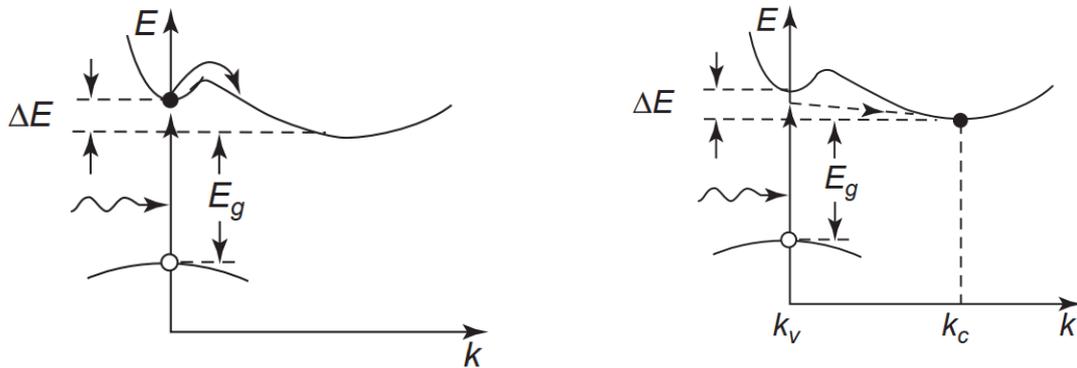
Figura 3.2 - Representação das regiões de interesse para o coeficiente de absorção α por meio de uma simulação.



Fonte: Adaptada de MOOSMULLER, 2011.

Na transição direta ocorre a absorção de um fóton e na transição indireta ocorre a transição direta acompanhada de uma interação com fônons, ambas podem ser visualizadas na Figura 3.3. A interação da onda eletromagnética envolve um elétron da BV que se eleva através do *gap* para a BC tanto para uma transição quanto para outra. A diferença existente na transição indireta é que ocorre relaxação (não radiativa) com emissão de fônons. Uma transição direta isolada ocorre no caso particular de uma transição ressonante, a qual resulta no espalhamento inelástico de Rayleigh onde ocorre a emissão quase simultânea de um fóton de mesma energia à do fóton absorvido. No caso de bandas mais simples, em que as superfícies de frequência constante podem ser aproximadas por elipsóide, vale a relação entre a densidade de estados e a diferença entre os níveis de energia $N(E) \propto (E - E_a)^{1/2}$, onde E_a não é necessariamente E_g , medido entre o topo da BV e o fundo da BC. Estes pontos podem não ser verticalmente situados no espaço de configuração k , mas ainda é possível observar as transições ópticas correspondentes à $h\nu \approx E_g$, desde que ocorra simultaneamente uma emissão ou uma absorção de um fônon vibracional. Essas transições são conhecidas como transições indiretas ou assistidas por fônons.

Figura 3.3 - Transição direta à esquerda e transição indireta à direita .



Fonte: KAO, 2004.

3.2.1.2 Energia de Urbach

A Figura 3.2 mostra a região conhecida como “cauda de Urbach”. Essa região obedece ao decaimento exponencial decorrente das interações excitônicas entre elétrons e buracos, cuja mútua atração favorece o aparecimento de estados ligados, com energias menores do que de um par livre. Os materiais amorfos apresentam uma simetria de curto alcance associada com o aparecimento de estados localizados nas caudas normalmente associados à banda de energia proibida. Urbach e Matissem reportaram a dependência da energia do fóton com a rampa de absorção (URBACH, 1953). A energia de Urbach E_U depende da temperatura, da desordem induzida, da desordem estática, das ligações iônicas fortes e da média da energia dos fótons. Com coeficiente de absorção aproximado por

$$\alpha(\nu) = D \cdot \exp \left[\frac{h\nu}{E_U} \right] \quad (3.3)$$

onde D é uma constante, ν é a frequência da luz incidente e h é a constante de Planck. Vidros completamente desordenados apresentam a soma de desordem estrutural estática, $(E_U)_{X,stat}$, e desordenamento estrutural dinâmico, $(E_U)_{X,dyn}$, ambas independentes da temperatura. Deve-se notar que a contribuição da $(E_U)_{X,stat}$ é causada pela presença apenas da ordem de curto alcance no arranjo atômico, e a contribuição da $(E_U)_{X,dyn}$ está relacionada à ausência da ordem de médio alcance. Assim, em materiais amorfos, tanto a ordem de médio quanto a de curto alcance estão presentes, (STUDENYAK et al, 2014).

É apropriado observar que as bordas de Urbach estão quase sempre próximas de 0.5 eV, correspondendo a uma taxa de declínio à temperatura ambiente de cerca de um fator de 10 por 0.1 eV. Dessa forma, a queda na cauda da densidade dos estados é semelhante em uma ampla variedade de materiais. De acordo com o princípio de Frank-Condon, as transições em que o estado inicial ou final é localizado devem mostrar um alargamento proporcional a $(kT)^{1/2}$ (DAVIS e MOTT, 1970).

3.2.2 Espectrofotometria de Fotoluminescência

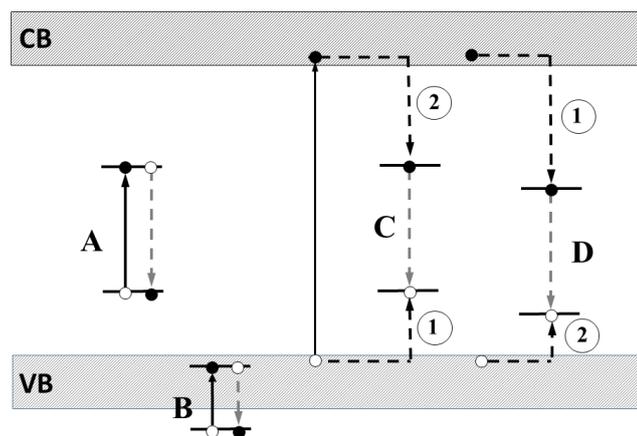
Luminescência em sólidos é um fenômeno no qual os estados eletrônicos são excitados por uma fonte de energia externa e a energia de excitação é liberada como luz. Quando a energia da fonte tem comprimentos de onda curtos, por exemplo, ultravioleta (UV) o fenômeno é chamado de fotoluminescência (PL) que ocorre quando a luz que incide sobre um meio é absorvida e emitida. Esse efeito recebe o nome de foto-excitação, onde os elétrons do material sofrem transições para estados excitados com energias maiores que as dos estados de equilíbrio. Quando esses elétrons retornam aos seus estados de equilíbrio, o excesso de energia do material pode incluir a emissão de luz (processo radiativo) ou não (processo não radiativo). A energia da radiação emitida está relacionada com a diferença entre os dois estados eletrônicos envolvidos na transição. A quantidade de luz emitida depende da contribuição relativa ao processo radiativo (DE GIOVANNI RODRIGUES e GALZERANI, 2012).

Em materiais que apresentam impurezas indesejáveis ou propositalmente inseridas no material, o processo de luminescência é dito extrínseco. Por exemplo, o átomo de fósforo tem cinco elétrons na camada de valência, enquanto que o silício é tetravalente. Então, se um átomo de fósforo substituir um átomo de silício em um cristal se ligará somente a quatro átomos de silício. Com isso, deixa uma de suas ligações pendente com carga e^- , criando um estado eletrônico com energia um pouco menor que a da banda de condução do material. Esse átomo que cede um de seus elétrons para a rede é chamado impureza doadora. Se o elétron ligado ao núcleo de fósforo for removido para a banda de condução, diz-se que a impureza foi ionizada. Analogamente, se no lugar de um dos átomos de silício for colocado um átomo de boro, que é trivalente, a impureza contribuirá para o material com um buraco. Esse novo

átomo inserido recebe o nome de impureza aceitadora e ela atribui ao material um nível energético, dentro do *gap*, com energia ligeiramente maior que a banda de valência.

Com a contribuição dos níveis energéticos extrínsecos para o processo de emissão de fótons são possíveis as recombinações vistas na Figura 3.4. No caso de A, tanto o estado fundamental quanto o estado excitado estão localizados no espaço proibido. No caso de B, os estados estão embutidos na banda de valência ou localizados abaixo dela. Existem muitos casos intermediários entre A e B. As posições relativas dos níveis de energia de um centro localizado para as bandas de energia do hospedeiro são consideradas essencialmente determinadas por suas profundidades a partir do nível de vácuo. Essas posições nem sempre são bem compreendidas, mesmo para centros localizados que são importantes do ponto de vista prático. Os centros localizados também são excitados pela transição de banda para banda, como mostrado por C e D na Figura 3.4. No caso de C, primeiro um buraco é capturado pelo centro e, em seguida, um elétron é capturado para produzir luminescência. No caso de D, o elétron é capturado primeiro e depois o buraco. Além disso, os centros localizados são excitados em alguns casos por excitons que se movem no material. Às vezes, a excitação de centros localizados por transferência de energia ressonante não-radiativa de outros tipos de centros localizados também ocorre, (VIJ, 1998).

Figura 3.4 - Níveis de energia de centros localizados e transições de luminescência. As posições relativas dos níveis para as bandas são mostradas.



Fonte: Adaptada de VIJ, 1998.

A técnica de fotoluminescência resolvida no tempo, por exemplo, possibilita obter informação temporal sobre o processo de recombinação. Pode ser uma fotoluminescência

estimulada na qual um estímulo externo é aplicado ao material (termicamente, eletricamente ou por radiação) para que os portadores ocupem estados eletrônicos diferentes. É ainda uma fotoluminescência de excitação que mede a mudança na intensidade de uma linha específica de emissão enquanto a energia de excitação é variada.

Na fotoluminescência de excitação são combinados efeitos de luminescência e absorção. Isto é, conhecida uma transição radiativa, varia-se ligeiramente a energia de excitação (usualmente para maiores energias) de modo a fazer com que essa mudança coincida com algum estado energético possível do material, aumentando a quantidade de fótons que serão absorvidos no processo de excitação. Evidentemente, um acréscimo na densidade da radiação absorvida produzirá um aumento da luminescência do material. Isso nos permite detalhar estados energéticos cujos picos eram antes encobertos pelos picos largos de luminescência, como estados excitados de impureza e energias de interação elétron-fônon entre outros. A análise de um material através de sua fotoluminescência consiste em coletar e analisar a radiação que é re-emitida por ele, após a amostra ter sido excitada por uma fonte luminosa. Essa generalidade do processo possibilita vários arranjos experimentais, de acordo com o efeito que se deseja observar.

3.3 Procedimento Experimental

As medidas de FTIR foram feitas com os espectrofotômetros de transformada de Fourier Nicolet 6700 Shimadzu (IRPrestige-21) com alcance de 4000-400 cm^{-1} . O espectro de absorção das amostras de vidro foi medido com os espectrofotômetros UV-3600 (UV-VIS-NIR spectrophotometer, Shimadzu). E ainda Perkin Elmer Lambda 1050 UV/Vis/NIR com alcance de 3500-250 nm.

Os espectros de Ressonância paramagnética de espin (EPR) foram registrados em um espectrômetro EPR de banda X E-580 BRUKER ELEXIS. Com nível de atenuação da potência de microondas 29 dB, taxa de varredura de 3,6 G / s, largura de varredura de 300 G, frequência de modulação e amplitude de 100 kHz e 5 G, respectivamente. A intensidade do sinal de EPR foi normalizada pelo peso da amostra usada no experimento. O campo magnético foi escaneado de 2500 G a 4500 G. Uma amostra de vidro em pó de 100 mg foi coletada em um tubo de quartzo para medições de EPR.

As medidas de luminescência para as amostras do vidro PWSA foram realizadas no Fluorolog Fluorescence Horiba Jobin Yvon com o detector DeltaHubTM DH-HT High throughput TCSPC controller. Com o uso de uma lâmpada de 450 W Xe afinada a 377 nm como fonte de radiação. Para o segundo grupo de amostras PZABP a fonte de luz usada para medidas de luminescência foi um laser cw UV (Paladin Compact 355-4000, Coherent, USA) operando em 355 nm, com máxima potência de 4.0 W e taxa de repetição em torno de 120 MHz. Medidas complementares foram realizadas com o laser cw de diodo DL980-500 (CrystaLaser LC, USA) operando em 980 nm.

4 ESTUDO DO VIDRO PWSA

Muitas aplicações em óptica de grande interesse tecnológico relacionados aos efeitos fotocromáticos vêm sendo estudadas ao longo dos anos com partículas metálicas e íons terras raras incorporadas aos vidros (ATAALLA et al, 2018). Dessa forma, a análise dos resultados presente neste capítulo envolverá a interação dos diferentes centros de recombinação responsáveis pela fotossensibilidade do WO_3 . O vidro PW será estudado com a incorporação na composição do óxido de antimônio (Sb_2O_3) recebendo a nomenclatura de PWS. Posteriormente será acrescentado o nitrato de prata (AgNO_3) passando a ser chamado de PWSA. Outra observação envolverá a adição do óxido de érbio (Er_2O_3) ao vidro PWS, sendo renomeado para PWSE. Uma investigação complementar abordará a ação conjunta do AgNO_3 e Er_2O_3 ao vidro PWS recebendo o nome de PWSAE. Além disso, a análise da formação de aglomerados de prata com tratamento térmico próximo da temperatura de transição vítrea será feita tanto para o vidro PWSA quanto para PWSAE.

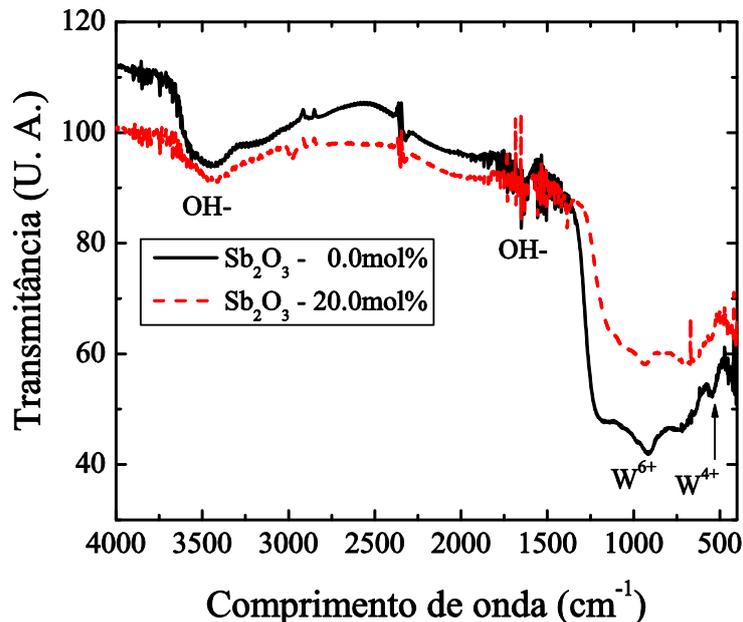
4.1 Formação de Defeitos Nos Vidros PWS, PWSA, PWSE e PWSAE

Um estudo da influência do óxido de antimônio (Sb_2O_3) na matriz $\text{NaPO}_3 - \text{WO}_3$ (PW) foi proposto nesta seção em virtude do conhecimento da sua eficiência de transparência na região espectral visível, (POIRIER et al, 2005). Assim como, uma análise acerca da formação de centros de cores provocados pela prata no vidro fosfato foi investigada junto com o efeito sobre os polarons pequenos da luminescência do WO_3 . Além da prata, os íons de érbio na forma trivalente Er^{3+} também podem formar centros de cores causando imperfeições na estrutura vítrea. Eles absorvem energia luminosa que se intensificam com o aumento da concentração aumentando a absorbância. Os íons de érbio ainda atuam como modificadores de rede, provocando mudanças nas propriedades ópticas do vidro.

4.1.1 Efeito Fotocrômico do WO_3 no Vidro PWS

A análise inicial mostra a transmitância para as amostras com variação do Sb_2O_3 , como está ilustrado na Figura 4.1. A análise gráfica do FTIR permitiu identificar alguns grupos vibracionais presentes em nas curvas. Entre $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ encontra-se a banda do grupo de Hidroxila (POIRIER et al, 2005). As bandas referentes ao WO_4 e WO_6 são encontradas entre $900\text{-}1000$ e $500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. O WO_3 forma octaedros WO_6 e devido a sua alta porcentagem em mol na matriz podem apresentar propriedades ópticas não lineares e propriedades fotossensíveis associadas a essa formação de aglomerados de WO_6 que são altamente polarizáveis na matriz vítrea, (FERNANDES, 2010). Observa-se notável redução do pico em 540 cm^{-1} devido à adição de 20 mol% de Sb_2O_3 como consequência da redução dos defeitos do centro de cor (W^{5+}).

Figura 4.1 - Espectro de FT-IR de 0 e 20 mol% de Sb_2O_3 no sistema vítreo $(50 - x)[\text{NaPO}_3 - \text{WO}_3] - x\text{Sb}_2\text{O}_3$ à temperatura ambiente.

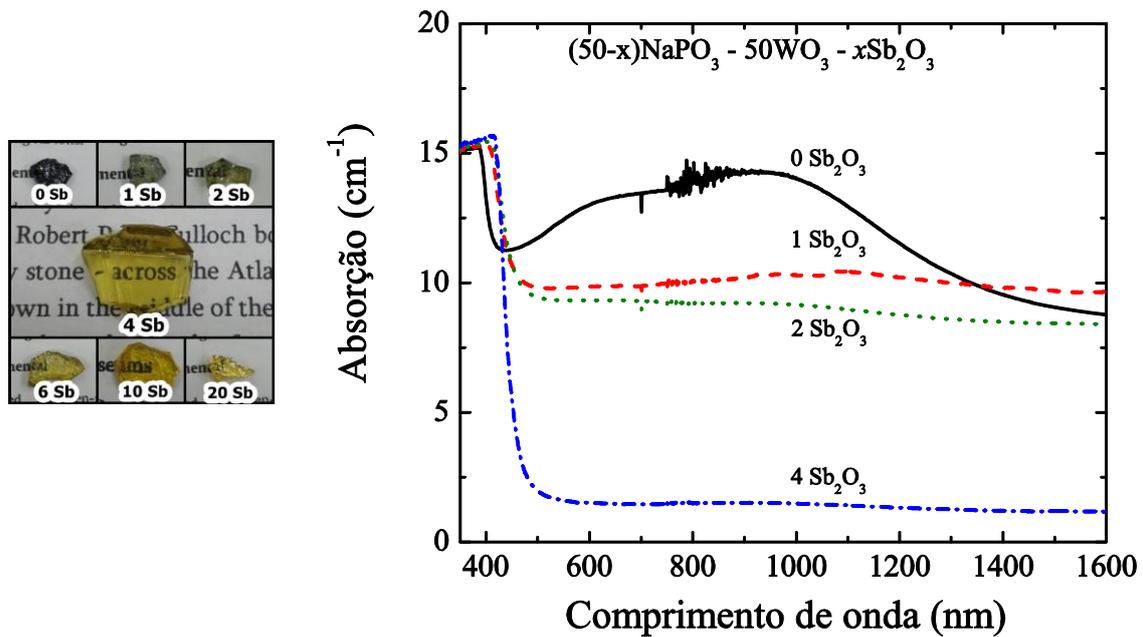


Fonte: Autora da tese.

Com o aumento da concentração de óxido antimônio de 0 mol% para 20 mol% o vidro formado por $(50 - x)[\text{NaPO}_3 - \text{WO}_3] - x\text{Sb}_2\text{O}_3$ tornou-se mais transparente. Passando de uma cor azul escura para um amarelo com 4% da concentração e a partir daí pouca mudança ocorreu na coloração até 20 mol%. A Figura 4.2 ilustra a cor das amostras conforme aumento da concentração de antimônio. O espectro de absorção mostrou que o vidro PW tem uma banda de absorção larga na região centrada em 950 nm e com largura espectral de $\Delta\lambda \approx 700$

nm, mostrada na Figura 4.2. Essa banda corresponde à absorção óptica de polarons pequenos devido à presença de W^{5+} na matriz vítrea (GRANQVIST, 1995). Esses estados localizados são induzidos quando a condução de elétrons em compostos de óxido de metal de transição interage com o sítio da rede circundante.

Figura 4.2 - Espectro de absorção do ultravioleta e infravermelho próximo do vidro $(50 - x)[NaPO_3 - WO_3] - xSb_2O_3$. À esquerda é mostrado o aspecto das amostras com a variação da concentração Sb_2O_3 .



Fonte: Autora da tese.

Uma pequena sobreposição entre as funções de onda correspondentes aos sítios adjacentes, bem como uma forte desordem, está de acordo com a formação de polarons. A absorção é conectada com a transferência do polaron pelo *hopping* entre os sítios vizinhos de W , denotados por i e j , de acordo com o que foi visto na seção 2.4 por:

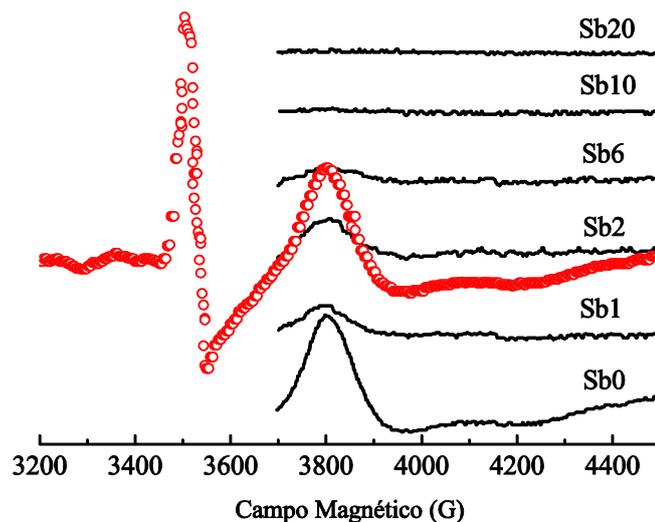


O excesso de energia durante o *hopping* do fóton assistido é liberado como fônons. O modelo de S. K. Deb (DEB, 2008) descreveu a origem desta banda de absorção pela aproximação cúbica de defeitos das vacâncias do oxigênio na estrutura cristalina do WO_3 . No *bandgap* cristalino do WO_3 é geralmente aceito que o topo da banda de valência surge do estado p do oxigênio e a parte inferior da banda de condução é formada principalmente pelos estados $W5d$ com alguma mistura dos estados de oxigênio $2p$. O *bandgap* é uma função sensível do comprimento de ligação $W-O$. As três possibilidades dos defeitos das vacâncias

do oxigênio podem ser representadas por V^0 , V^+ e V^{2+} . Considera ainda os defeitos simétricos dos íons W^{5+} , bem como a simetria reduzida pela relaxação atômica local dos íons W^{4+} , (DEB, 2008). Esses defeitos geram novos níveis de energia dentro da banda de valência – $V^+(W^{4+};2W^{5+})$, que são responsáveis pela forte banda de absorção no UV-Vis. Esse efeito fornece a cor escura para a amostra de vidro pura PW.

A banda de absorção centrada em 950 nm desaparece com a primeira dosagem de antimônio de 1 mol% ao vidro $(50 - x)[NaPO_3 - WO_3] - xSb_2O_3$. A concentração de 4 mol% de Sb_2O_3 reduziu de 14 cm^{-1} para 1.51 cm^{-1} o coeficiente de absorção em 950 nm. Concentrações maiores adicionadas à matriz não provocaram redução substancial no coeficiente de absorção. A existência de W^{5+} e o efeito do óxido de antimônio no estado de oxidação do tungstênio são mais estudados pela espectroscopia EPR, como mostrado na Figura 4.3. A interação dos íons Sb^{5+} com a matriz pela oxidação dos átomos de W^{5+} favorecem a formação de Sb^{3+} e W^{6+} . O íon W^{5+} apresenta o estado eletrônico $5d^1$ com um elétron não emparelhado em um orbital d que pode ser medido por espectroscopia EPR. Por outro lado, W^{6+} apresenta a configuração eletrônica $5d^0$ e não contribui para os espectros de EPR. A Figura 4.3 mostra o espectro de EPR cw medido a 50 K na região do campo magnético de 3700 a 4600 G para os vidros que contêm diferentes concentrações de $Sb^{3+/5+}$.

Figura 4.3 - Espectro de Ressonância paramagnética de spin EPR da amostra PW-Sbx, mostrando a supressão do sinal de EPR de W^{5+} pela adição do Sb_2O_3 .



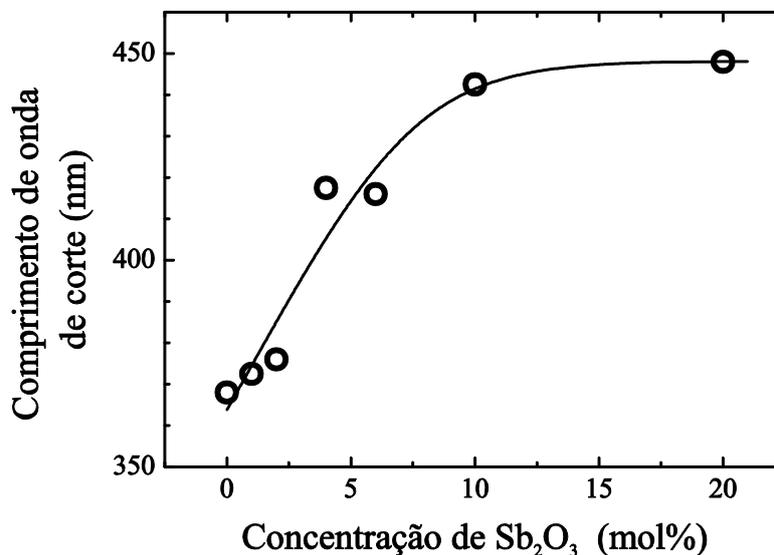
Fonte: Autora da tese.

Para as amostras com menor concentração de Sb, os espectros exibem um amplo pico assimétrico em torno de 3880 G ($g \approx 1,74$), o que corresponde à ressonância dos elétrons não emparelhados de W^{5+} . As intensidades do sinal na Figura 4.3 são normalizadas pelas massas

das amostras e são proporcionais, em certa medida, à quantidade de locais W^{5+} nas amostras. A diminuição da intensidade da ressonância W^{5+} com o aumento da concentração de Sb reflete a redução dos íons W^{5+} nos íons W^{6+} . Além do sinal W^{5+} EPR, para todas as amostras, um segundo sinal é observado a cerca de 3500 G ($g \approx 1,93$ - dados não mostrados), que é composto por uma linha central intensa e uma estrutura hiperfina mal resolvida. Este sinal é característico de Mo^{5+} ($4 d^1$) em locais octaédricos distorcidos, observado devido à presença de pequenas quantidades de molibdênio como impureza do precursor WO_3 . Estes resultados estão de acordo com a redução detectada nas medições de absorção mostradas na Figura 4.2.

O aumento da concentração de antimônio provoca um desvio para o vermelho do comprimento de onda de absorção no UV de 370 nm para 450 nm, reduzindo a janela óptica do vidro. O comprimento de onda de corte em função da concentração também foi analisado e mostrado n, Figura 4.4. O estudo baseia-se no comprimento limite de saturação da borda fundamental de absorção. Para concentração de Sb_2O_3 variando de 0 a 4 mol% o deslocamento foi de 50 nm enquanto que para a variação de 4 a 20 mol% foi apenas de 30 nm. A curva tende a estabilidade para valores de concentração maiores que 10 mol%.

Figura 4.4 - Desvio para o vermelho do vidro com comprimento de onda de corte em função da concentração de Sb_2O_3 . A linha cheia é apenas para guiar os olhos.

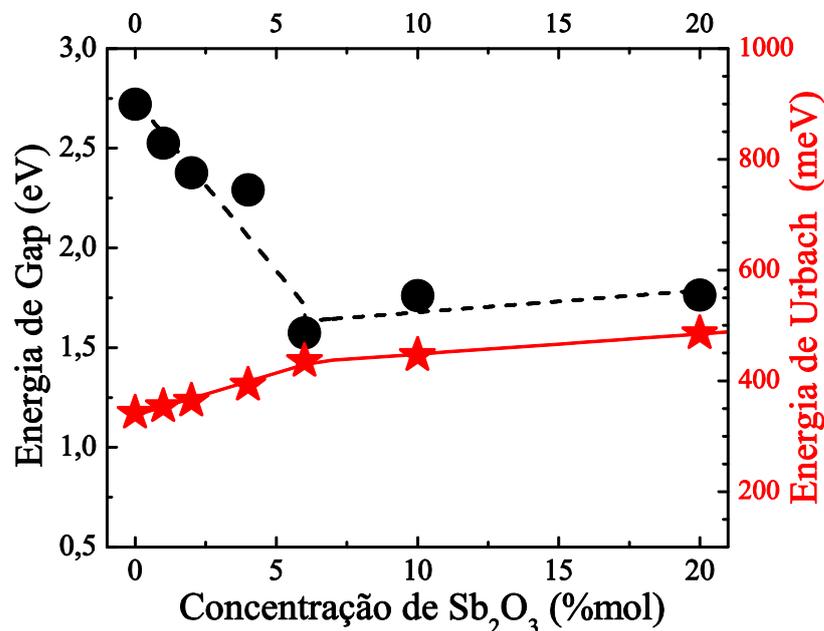


Fonte: Autora da tese.

Um estudo na variação do intervalo de bandas de energia no vidro foi feito através do modelo Davis-Mott, (DAVIS e MOTT, 1970), para descrever as mudanças que ocorrem com o aumento da concentração dos dopantes. Este modelo relaciona a borda de absorção UV com os estados estendidos em materiais amorfos e explica a estrutura da banda das matrizes de

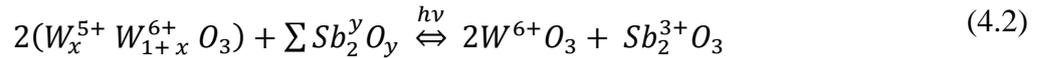
vidro, discutido brevemente na seção 3.2.1.1. A medida é realizada levando em consideração que $n = 2$ no modelo Davis-Mott (relacionado às transições indiretas permitidas), e usando uma rotina de ajuste de mínimos quadrados linear. Essa rotina produz linhas de ajuste lineares dentro da faixa exponencial da curva, considerando um número crescente de pontos de ajuste em cada etapa. Quando o coeficiente de correlação atinge o máximo, esta linha é considerada o melhor ajuste e sua interceptação no eixo das abcissas fornece a energia do bandgap, (REGO-FILHO et al, 2017). Como consequência do desvio para o vermelho, há redução da energia de *gap* da matriz vítrea de 2,7 eV para 1,6 eV, observado na curva de círculos pretos da Figura 4.5. Ou seja, redução da energia da borda de absorção fundamental que permite a transição do elétron da banda de valência para a banda de condução. A energia de Urbach, por sua vez, aumentou de 340 meV para 460 meV evidenciada na curva em estrelas vermelhas da Figura 4.5. Energia esta relacionada ao número de defeitos do vidro (seção 3.2.1.2). Este aumento se mostrou crescente até 10 mol%, depois se mantendo aproximadamente constante até 20 mol%, indicando uma tendência de estabilidade dessa energia.

Figura 4.5 - Energia de *gap* (curva em círculos pretos) e Energia de Urbach (curva em estrelas vermelhas). As linhas cheias e pontilhadas são apenas para guiar os olhos.



Fonte: Autora da tese.

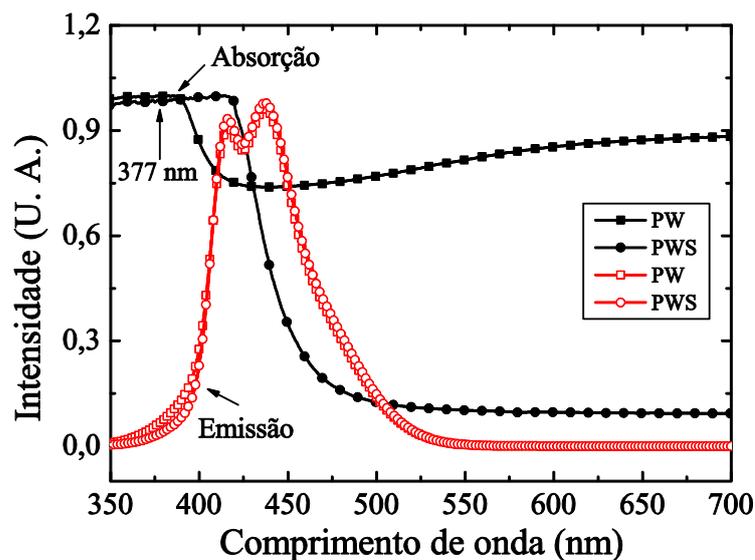
Os estados localizados ou defeitos com W^{5+} podem ser formados durante a preparação e agem como centros de cores (discutidos na seção 2.3). O antimônio pode mostrar dois estados de oxidação, Sb^{3+} e Sb^{5+} (SUDARSAN e KU KULSHRESHTHA, 2001), e desempenhar função de acordo com, (NALIM et al, 2006):



Onde y pode ser 3+ ou 5+. Assume-se que o antimônio Sb^{5+} é reduzido para o Sb^{3+} e os dois elétrons oxidam os dois vizinhos W^{5+} . Os defeitos contidos na matriz são esperados em apenas pequenas porções da concentração total de WO_3 , que fazem razoável o comportamento de saturação observado.

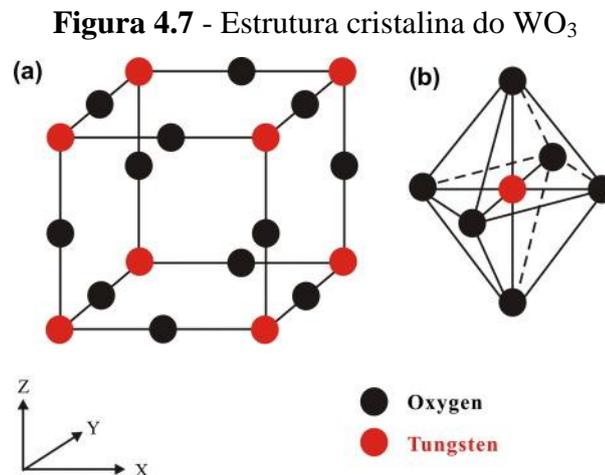
Dada a análise acerca das regiões de absorção do vidro em questão, o próximo passo foi observar suas linhas de emissão conforme uma fonte de excitação era mantida constante nas amostras. A análise da luminescência para os vidros $50NaPO_3 \cdot 50WO_3$ (PW) e $48NaPO_3 \cdot 48WO_3 \cdot 4Sb_2O_3$ (PWS) está ilustrada na Figura 4.6. O espectro de emissão foi analisado na faixa de 400 nm a 700 nm com uma excitação de 377 nm, expresso na Figura 4.6 na cor vermelha por quadrados e círculos abertos para PW e PWS, respectivamente. É importante destacar que a excitação em 377 nm está na região em que há maior absorção pelo vidro, evidenciada pelo espectro de absorção inserido na figura na cor preta com quadrados e círculos cheios para os vidros PW e PWS, respectivamente. Na Figura 4.6, a emissão mostra dois picos para cada amostra vítrea, 416 nm e 437 nm. Esta banda de emissão consiste da contribuição especialmente do tungstênio, conforme ilustrado por Blasse e Brill, (BLASSE e BRIL, 1970) e (BLASSE, 1970).

Figura 4.6 - Absorção em preto com quadrados e círculos preenchidos e espectro de emissão em vermelho com quadrados e círculos abertos para os vidros PW e PWS, respectivamente.



Fonte: Autora da tese.

A origem da luminescência está associada à transferência de cargas entre defeitos na estrutura e foi investigada por M. V. Korzhick em cristais $PbWO_4$ (KORZHICK, et al, 1996). Essa formação no material é baseada em defeitos na estrutura cristalina do composto óxido de tungstênio (WO_3) e foi analisada por Y. S. Zou, (ZOU et al, 2014), na forma de filmes finos conforme Figura 4.7(a). A estrutura cristalina ideal para WO_3 é representada de forma cúbica com o cátion envolto por átomos de oxigênio em uma estrutura octaédrica. Desta forma, a estrutura WO_6 pode ser construída a partir do vértice compartilhado da estrutura cúbica tridimensional, conforme mostrado na Figura 4.7(b).

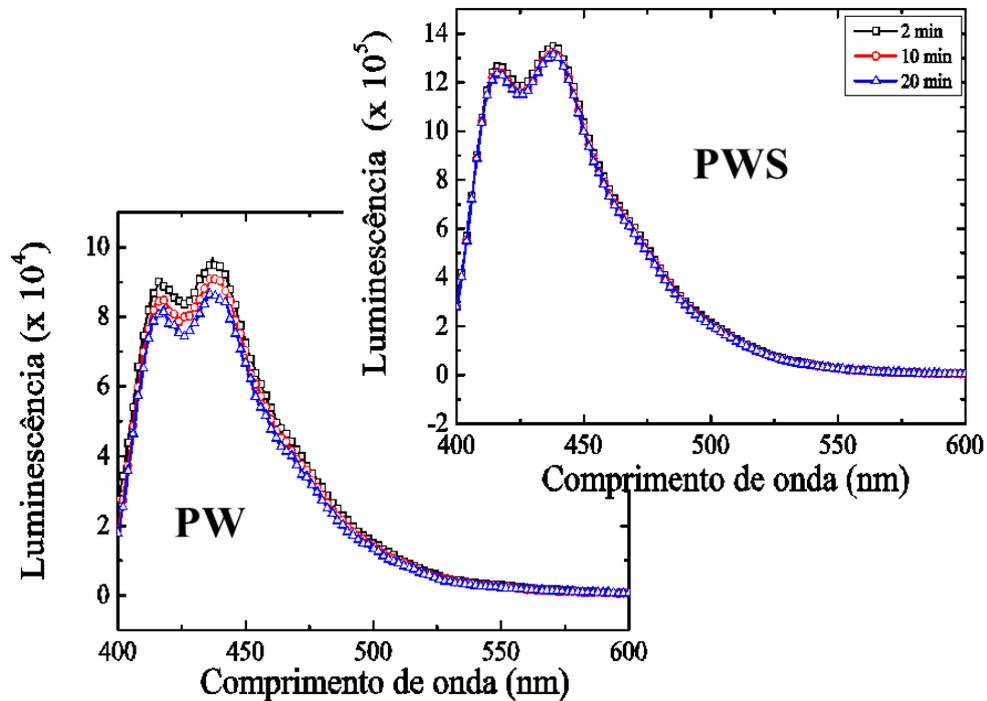


Fonte: Wang et al, 2018.

Esta estrutura cristalina permite a formação de defeitos com a configuração do tipo (WO_4^{2-}), conforme mostrado na referência (KORZHICK et al, 2016). Estes defeitos quando excitados até a banda de condução formam um elétron, conforme a relação: $(WO_4^{2-}) + h\nu_p \rightarrow (WO_4^{2-})^* + e^-$. Este elétron excitado pode ser capturado por outras armadilhas dentro do material, ou relaxar de acordo com a equação: $(WO_4^{2-})^* + e^- \rightarrow (WO_4^{2-}) + h\nu_s$. Nesta condição há a emissão de fótons com comprimento de onda emitido correspondente a região espectral azul ($\lambda_s \sim 430$ nm).

A evolução em tempo real para a emissão luminescente foi realizada por meio de uma fonte de excitação contínua de 377 nm com lâmpada de Xe para o vidro PW e PWS. O espectro de emissão a cada ciclo de medida no intervalo de 400-600 nm é mostrado na Figura 4.8. A redução na intensidade da emissão é perceptível nas duas amostras, porém é bem mais expressiva para a amostra PW. Pode-se avaliar ainda que os picos de 416 nm e 437 nm não sofrem desvios para as duas composições vítreas avaliadas.

Figura 4.8 - Emissão a cada ciclo de medida no intervalo de 400-600 nm. Em que a amostras de PW e PWS eram expostas continuamente à lâmpada de Xe com bombeio em 377 nm.



Fonte: Autora da tese.

A meia largura máxima total (FWHM) do espectro de luminescência não mostra variação substancial para a composição vítrea, pois não foi afetada com a introdução do antimônio. Os resultados encontrados foram bem próximos, $\Delta(\text{PW})_{\text{FWHM}} \approx 59.4$ nm e $\Delta(\text{PWS})_{\text{FWHM}} \approx 59.6$ nm, para PW e PWS, respectivamente. Isto é consistente com a admissão que o antimônio desempenha papel de formador na matriz. A próxima seção se dedica a estudar o modelo do comportamento da região luminescente da matriz vítrea.

4.1.1.1 Modelo do Sistema Vítreo PWS

O modelo para descrever o comportamento temporal da luminescência em 430 nm está descrito na Figura 4.9. Foram levadas em conta as seguintes considerações:

1. Os centros geradores do sinal são os defeitos (WO_4^{2-}) na matriz, e os mesmos apresentam uma concentração inicial N_d . Cada fóton absorvido pelo defeito produzirá um elétron livre na banda de condução de acordo com a relação $(\text{WO}_4^{2-}) + h\nu_p \rightarrow$

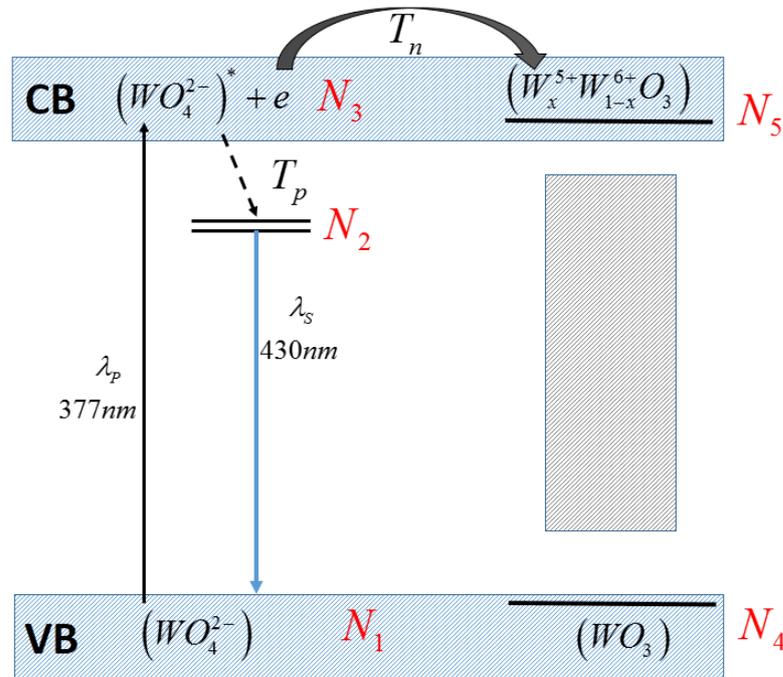
- $(WO_4^{2-})^* + e^-$. Cada sítio excitado torna-se um buraco $p = (WO_4^{2-})^*$, e a concentração de sítios efetivos para produzir a luminescência reduz na taxa $(N_d - p)$.
2. O elétron livre na banda de condução terá duas rotas para relaxação, poderá ser capturado pelo defeito $(WO_4^{2-})^*$ com a probabilidade T_p , relaxando para o nível de energia para emitir o sinal em 430 nm;
 3. A outra rota de relaxação é a transferência do elétron livre para um sítio (WO_3) , com concentração N_a , formando polarons $(WO_3) + e^- \rightarrow (W_x^{5+} W_{1-x}^{6+} O_3)$. Se o polaron existir previamente, o elétron poderá ser absorvido pelo sítio transferindo cargas de acordo com a equação $W_A^{5+} + W_B^{6+} + e^- \rightarrow W_A^{6+} + W_B^{5+}$. Para simplificação do modelo ambos os casos possuem a mesma probabilidade de armadilhamento dada por T_n . Cada sítio excitado transforma-se em um centro de elétrons fotoinduzido $n = (W_x^{5+} W_{1-x}^{6+} O_3)$, e o número de sítios ativos reduz com a taxa $(N_a - n)$.
 4. Os níveis populacionais N_1, N_2, N_3 são relativos aos centros (WO_4^{2-}) , e os níveis N_4, N_5 aos defeitos $(W_x^{5+} W_{1-x}^{6+} O_3)$. Estes níveis estão marcados em vermelho na Figura 4.9. Baseado nestas considerações, as seguintes equações de taxa foram definidas para o sistema:

$$\begin{aligned}
 \frac{dN_1}{dt} &= -RN_1 + A_{21}N_2 \\
 \frac{dN_2}{dt} &= -A_{21}N_2 + T_p N_3 \\
 \frac{dN_3}{dt} &= +RN_1 - [T_p + T_n (N_a - n)]N_3 \\
 \frac{dn}{dt} &= +T_n N_3 (N_a - n)
 \end{aligned}
 \tag{4.3}$$

Onde R é a taxa de bombeamento definida como $R = \sigma\Phi$, onde σ é a seção de choque da transição e Φ é o fluxo luminoso da fonte de excitação. O parâmetro A_{21} equivale à probabilidade de transição radiativa por emissão espontânea da população do nível N_2 para o estado fundamental. Os demais termos foram definidos anteriormente, exceto n . Este termo mede a dinâmica temporal do número de defeitos $(W_x^{5+} W_{1-x}^{6+} O_3)$, equivalente à medida da

inversão de população dos sítios WO_3 . Desta forma, para $n = 0$, estes defeitos encontram-se no estado fundamental, para $n = 1$ teoricamente o sistema teria inversão de população total.

Figura 4.9 - Modelo de diagrama de níveis simplificado para o comportamento temporal da luminescência em 430 nm.

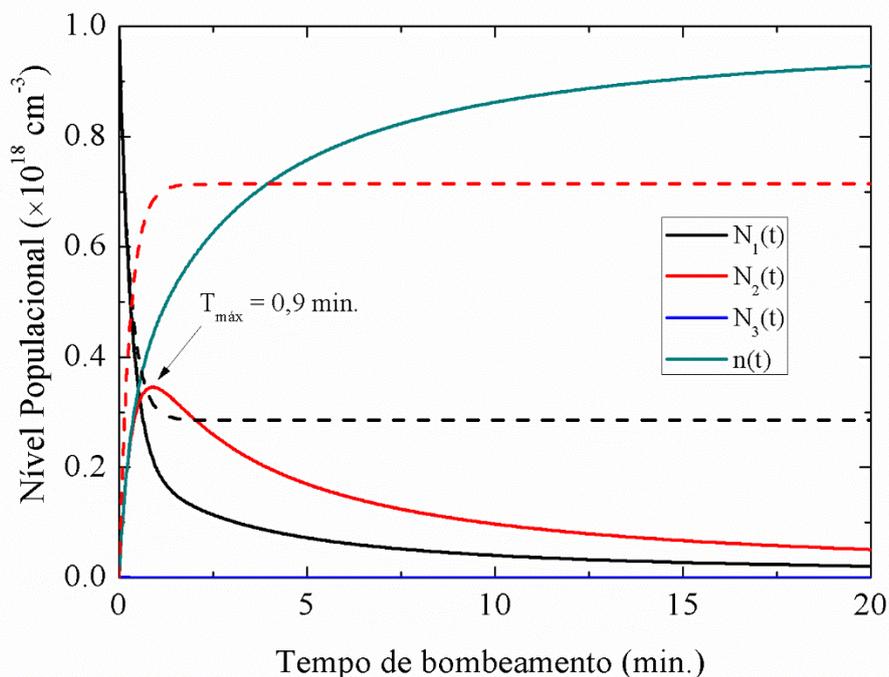


Fonte: Autora da tese.

Este modelo pode ser utilizado para buscar interpretações aos comportamentos temporais da luminescência em 430 nm em todas as amostras. A redução foi observada em todos os vidros, isto é equivalente à diminuição na população do nível N_2 devido à perda do elétron criando o defeito $p = (WO_4^{2-})^*$. De acordo com o modelo proposto, cada defeito criado reduz o número de sítios opticamente ativos, $(WO_4^{2-}) = N_d - p$. Foi feita uma análise inicial do modelo utilizando as seguintes aproximações: a) o tempo associado às probabilidades de decaimentos, A_{21} , T_p e T_n , são da mesma ordem de grandeza em unidades de nanossegundos; b) as concentrações de defeitos N_d e N_n são da mesma ordem de grandeza em (*defeitos/cm³*). Sendo assim, os resultados derivados deste modelo mostram tendências de comportamentos do sistema com tempo de resposta em minutos. Isto seria corrigido se fosse possível utilizar valores experimentais do material. Todavia, a impossibilidade experimental de se medir parâmetros como a densidade de defeitos, ou a probabilidade de relaxação T_n e T_p , são os principais exemplos. Contudo, este modelo simplificado permite avaliar comportamentos qualitativos do sistema.

Para a obtenção dos gráficos mostrados na Figura 4.10 foram usadas as equações 4.3, adotado tempo de relaxação radiativa $\tau_{21} = 1/A_{21}$ como referência com valor da ordem de 1 nanosegundo (Nosenko et al, 2000). A taxa de bombeamento $R \propto 1,0mW$ focalizada em um diâmetro de 150 μm . Os processos de transferência de energia para o defeito na matriz e o de relaxação para nível 2 são tratados com mesma probabilidade e pelo menos 2 ordens de grandeza mais rápidos do que a referência. A densidade de defeitos na matriz octaedra foi tratada como referência com valor $N_d = 1$ em unidades de $(\times 10^{18} cm^{-3})$. As curvas tracejadas são as densidades populacionais dos níveis $N_1(t)$ e $N_2(t)$ na ausência de defeitos no meio, enquanto as curvas cheias são os níveis populacionais considerando interação com os defeitos. Os dois sistemas, com e sem defeitos, mostraram o mesmo transiente populacional de curta duração. Neste caso é inferior a um minuto.

Figura 4.10 - Densidades populacionais $N_1(t)$, $N_2(t)$ e $N_3(t)$ são relativas aos defeitos (WO_4^{2-}), enquanto $n(t)$ é a densidade populacional excitada nos defeitos atribuídos à matriz. As curvas tracejadas são as soluções para o sistema sem defeitos ($N_a = 0$).



Fonte: Autora da tese.

Para o sistema sem defeitos houve inversão de população entre os níveis $N_2(t)$ e $N_1(t)$, estabelecendo estacionário. No mesmo intervalo de tempo o nível $N_3(t)$ está completamente depopulado. Considerando-se as interações com os defeitos, a densidade populacional do

nível $N_2(t)$ deixa de ser estacionária apresentando um decaimento temporal. Pode-se observar que o estado fundamental $N_1(t)$, curva cheia preta, apresenta transiente na mesma escala de tempo do caso anterior, por outro lado o nível de redução de população do estado fundamental foi mais intenso. Isto pode ser associado à redução do número de sítios opticamente ativos, $(WO_4^{2-}) = N_d - p$, e conseqüente aumento no número de elétrons excitados na banda de condução. A maior parte desses elétrons é capturada por defeitos ($W_x^{5+} W_{1-x}^{6+} O_3$) conforme mostra o crescimento da curva referente à $n(t)$. Qualitativamente esta captura de carga afeta intensamente a luminescência em 430 nm.

A diferença populacional entre as curvas preta tracejada e preta contínua é equivalente à parte da quantidade de carga que foi capturada pelos defeitos. Adicionada a estas cargas deve-se acrescentar as cargas que não relaxaram para o nível $N_2(t)$, possibilitando a emissão da luminescência em 430 nm. Esta corresponde à diferença entre as populações das linhas tracejada e contínua vermelhas, que é maior do que a do nível $N_1(t)$. O nível populacional $N_2(t)$ é intensamente afetado com a presença de defeitos. Isto concorda com nossos resultados obtidos com as intensidades das luminescências dos vidros PW e PWS, conforme mostrados nas Figura 4.8. A luminescência dos vidros PWS, que tem poucos defeitos, apresentou mais intensidade do que os vidros PW.

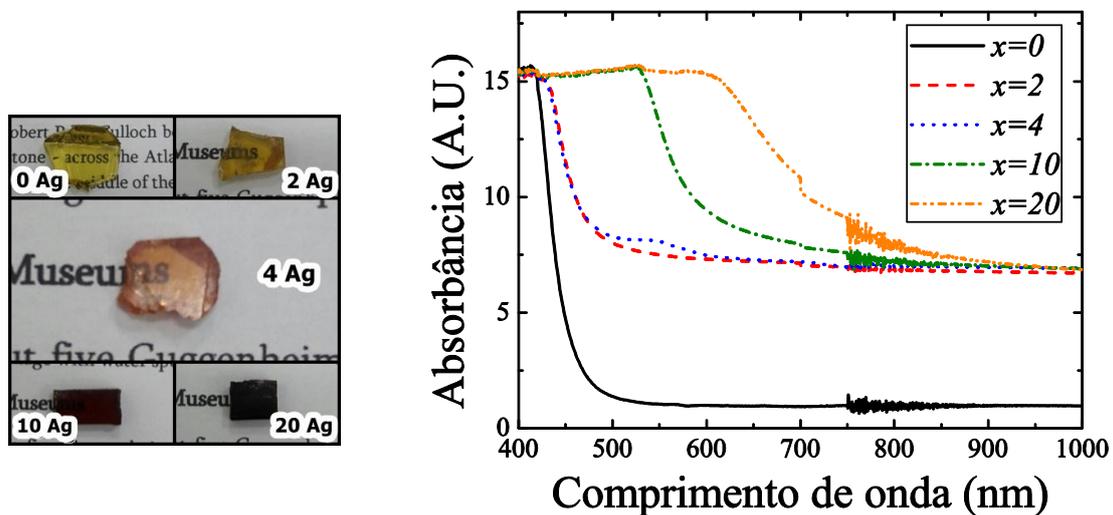
O nível populacional $N_3(t)$ é considerado desprezível, nestes cálculos era duas ordens de grandeza menor que os demais. Com dois canais de perda de população, primeiro devido à relaxação para o nível $N_2(t)$, assim como devido à transferência de carga para polarons vizinhos - $n(t)$. Este nível tem valor máximo em torno de 2% da população total. Qualitativamente este resultado mostra a tendência que vidros com mais defeitos apresentam tempo de decaimento proporcional à quantidade de defeitos. Na seção seguinte será acrescentado nitrato de prata $AgNO_3$ (PWSA) ao vidro. E um estudo semelhante será desenvolvido com íons de prata (Ag^+) atuando como armadilha.

4.1.2 Formação de Defeitos no Vidro PWSA

A concentração de antimônio de 4 mol% foi mantida fixa e acrescentado o nitrato de prata ($AgNO_3$) com 2, 4, 10 e 20 mol% ao vidro $(96 - y)[NaPO_3 - WO_3] - 4Sb_2O_3 - yAgNO_3$. À medida que foi acrescentado $AgNO_3$ na composição do vidro, as amostras foram

assumindo uma coloração mais escura, conforme mostrada na fotografia da Figura 4.11, passando de um amarelo, laranja, marrom claro até marrom escuro com 20 mol% e conseqüentemente tornando-se menos transparente. No espectro de absorção da Figura 4.11 é observado que à medida que a prata é acrescentada há um deslocamento significativo do comprimento de onda de corte para o vermelho. Com 4 mol% de prata foi possível observar a banda de superfície plasmônica centrada em ≈ 535 nm no espectro de absorção, atribuída a aglomerados de partículas de Ag^0 formadas na matriz vítrea, mostrada na Figura 4.11, confirmada também por estudos anteriores (HAYAKAWA et al, 1999) e (CLEMERS et al, 2005). Classicamente, essa ressonância é uma onda de densidade de elétrons induzida pela luz que se propaga ao longo da interface entre um metal e o dielétrico com o qual está em contato, (GARCIA, 2011). Conseqüentemente, a banda em 535 nm é atribuída à presença de partículas de diferentes tamanhos evidenciada pela largura da banda no espectro. A partir de 10 mol% de nitrato de prata a curva satura indicando que estão presentes outros íons de Ag em virtude da quebra de ligações provocada pela presença da prata em altas concentrações.

Figura 4.11 - Aspecto das amostras com a variação concentração do nitrato de prata ($AgNO_3$) à esquerda. Espectro de absorção da variação da concentração de $AgNO_3$ para o vidro PWS.

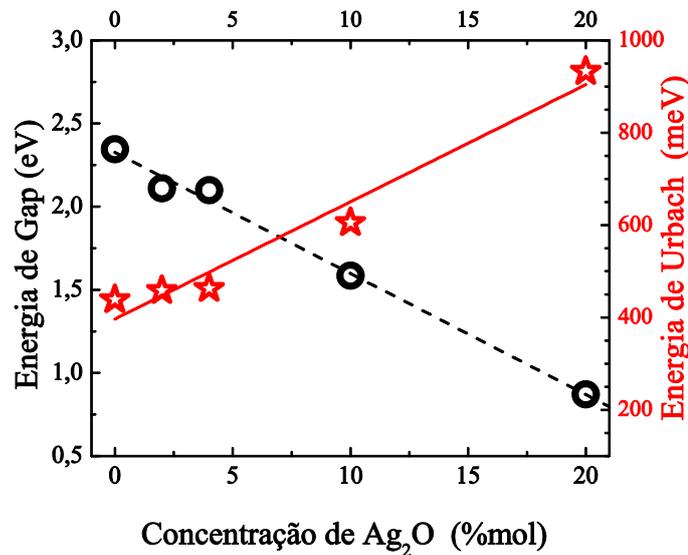


Fonte: Autora da tese.

Com os resultados da curva de absorção com introdução do nitrato de prata ($AgNO_3$) no vidro PWS foram medidas as energia de *gap* e de Urbach, Figura 4.12. A energia de *gap* (círculos abertos) com a inclusão do $AgNO_3$ é reduzida de 2.34 eV para 0.87 eV. Já a energia de Urbach (estrelas abertas) aumenta de 438 meV para 933 meV. Assumindo que a cor do material é atribuída às ligações de Ag-O, elas mostraram boa concordância com as transições

iônicas para distâncias interatômicas covalentes e com o desvio para o vermelho do comprimento de onda de corte. Desde que as energias da borda de absorção do composto de prata devem aumentar conforme a eletronegatividade das ligações parceiras aumentam. Isto sugere que os íons de prata criam estados localizados no espectro de energia, mostrado pelo aumento da energia de Urbach, Figura 4.12.

Figura 4.12 - Energia de band *gap* e de Urbach com a adição do AgNO_3 na matriz vítrea PW. A energia de *gap* está representada por círculos abertos e a energia de Urbach por estrelas abertas. As linhas cheias e pontilhadas são apenas para guiar os olhos.



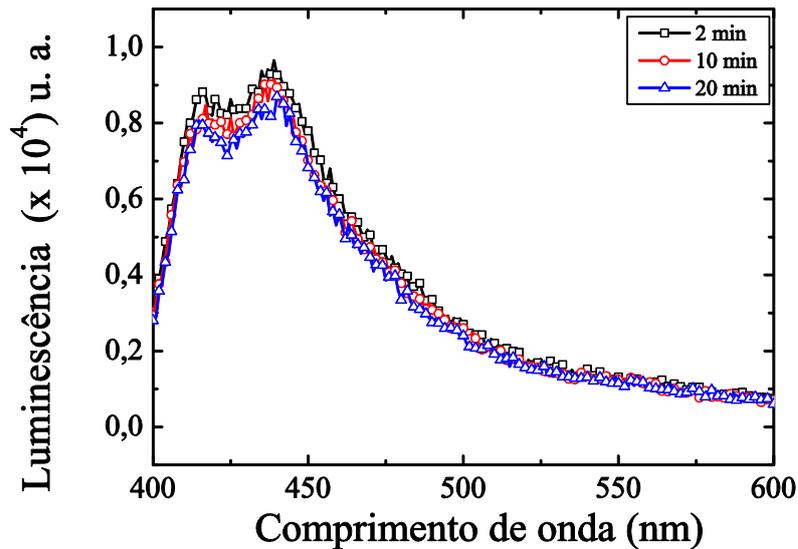
Fonte: Autora da tese.

Com a finalização da análise da região de absorção do vidro PWSA, as linhas de emissão foram observadas com a fonte de excitação mantida fixa. A amostra de PWSA com 4 mol% foi exposta continuamente a lâmpada de Xe bombeada em 377 nm. O Espectro de emissão a cada ciclo de medida no intervalo de 400-600 nm é mostrado na Figura 4.13. Assim como nas amostras anteriores que não continham prata, PW e PWS, os picos em 416 nm e 437 nm são visualizados e não apresentam desvios. É observado ainda que houve uma redução da intensidade da emissão na região dos picos conforme são repetidas as medidas no intervalo considerado. Essa redução na banda é semelhante a que ocorre na amostra da matriz pura PW. Sugerindo que novos centros de defeitos foram formados na matriz que são responsáveis pela emissão nessa região de análise.

A Figura 4.14 mostra os espectros de emissão normalizados para as três composições vítreas: PW, PWS e PWSA. Não são observados desvios dos picos para as amostras. Porém, há variações do alargamento da banda centrada em 450 nm. A inclusão da prata na matriz foi responsável por um aumento na largura da banda de luminescência FWHM com $\Delta_{\text{FWHM}} \approx$

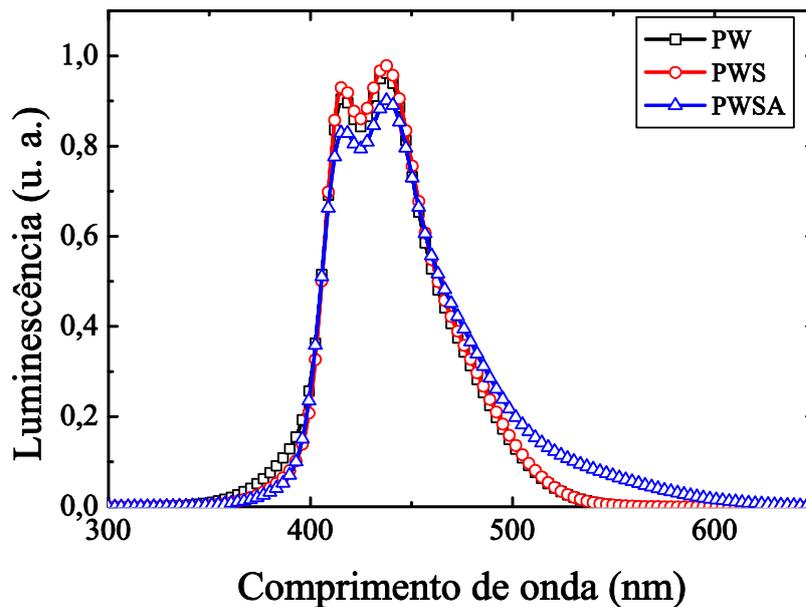
65.2 nm. Um aumento significativo se comparada às larguras de banda das outras amostras com ~ 59.4 (PW) e ~ 59.6 (PWS). Isto está coerente com a formação de mais defeitos pela introdução da prata no vidro.

Figura 4.13 - Espectro de emissão a cada ciclo de medida no intervalo de 400-600 nm. Em que a amostra de PWSA era exposta sem interrupção à lâmpada de Xe bombeada em 377 nm.



Fonte: Autora da tese.

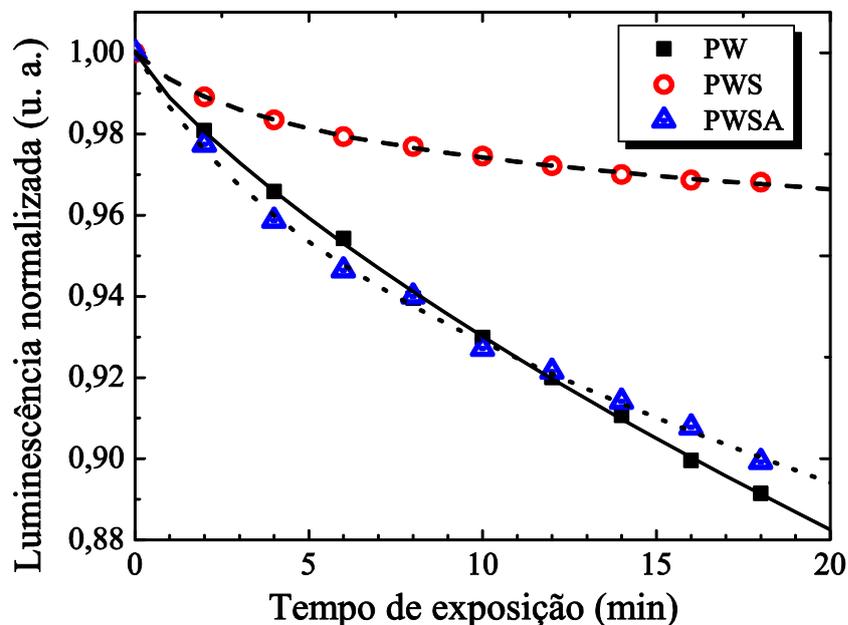
Figura 4.14 - Luminescência centrada em 435 nm (2.85 eV) devido a transição banda-a-banda da fase WO_3 . A largura de banda da luminescência FWHM foi de ~ 59.4 (PW), ~ 59.6 (PWS) e ~ 65.2 nm (PWSA). Os dois picos das bandas estão centrados em 416 e 437 nm.



Fonte: Autora da tese.

A área sob o espectro de luminescência para o vidro PW (quadrados), PWS (círculos) e PWSA (triângulos) foi utilizada para investigar o comportamento temporal desses sinais luminescentes. As amostras foram expostas de forma contínua a radiação de 377 nm, sintonizada de uma lâmpada de Xe. Os resultados na Figura 4.15 mostram que o comportamento temporal tem redução da área dos espectros similar para as amostras de PW e PWSA, enquanto que há um decaimento mais suave para a amostra PWS, indicando a estabilidade maior da amostra com antimônio. A fotoluminescência em PWS é mais estável do que na matriz PW durante o mesmo período de tempo. Enquanto para PWS a redução da luminescência é apenas 3,18 % e para PW é de 10,84 %. Em vista da composição vítrea, este resultado é consistente com a redução dos sítios W^{5+} e da estabilidade da fotoluminescência. Quanto menor o número de sítios aprisionados, mais estável é o sinal. A redução vista na luminescência para PW tende a ser retomada com a incorporação dos íons de prata na matriz PWSA, com cerca de 10,074 %. Isso ocorre porque um íon de prata (Ag^+) na vizinhança de um centro (WO_4^{2-}) aprisiona este elétron da banda oxidando-o para torná-lo Ag^0 .

Figura 4.15 - Decaimento temporal normalizado da luminescência sob exposição UV à 377 nm para os vidros PW (quadrados pretos), PWS (círculos abertos) e PWSA (triângulos abertos). As linhas cheias são apenas para guiar os olhos. Os valores correspondem às áreas sob as respectivas luminescências.



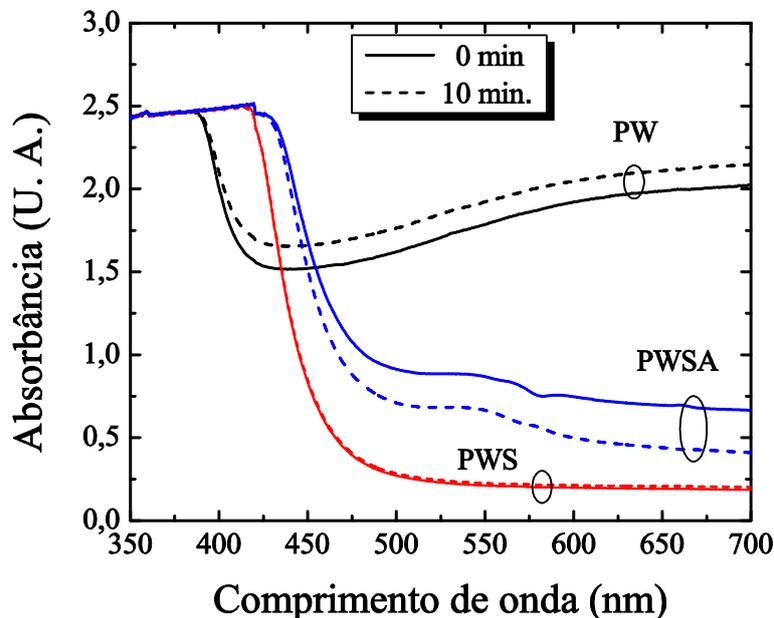
Fonte: Autora da tese.

Uma análise acerca das alterações provocadas pela medida da luminescência com a lâmpada de Xe por aproximadamente 10 minutos sobre a absorção foi feita. Os resultados

estão correlacionados com a redução da luminescência da Figura 4.15. Foi investigado também o efeito da exposição à radiação em 377 nm na região espectral entre 350-700 nm, para as diferentes amostras. Foram medidos os espectros de absorção antes e logo após 10 minutos de exposição, os resultados estão resumidos na Figura 4.16. É observado para a amostra da matriz pura PW que a absorção aumenta em toda a parcela da janela óptica investigada após exposição. Este resultado sugere que a radiação em 377 nm aumenta o número de defeitos W^{5+} devido ao aprisionamento dos elétrons excitados, e o surgimento de novos processos de absorção conforme descrito da equação (4.1).

Para a amostra PWS, esse aumento da absorção é menos pronunciado em virtude da redução do número de aprisionamentos que a torna menos sensível a exposição UV, conforme descrito na equação (4.2). Isto é refletido no espectro de absorção semelhante entre antes e depois da exposição. Contudo, o espectro de absorção da amostra com prata, PWSA, apresentou resultado oposto aos demais depois da exposição. Conforme mostra a Figura 4.16, a amostra ficou mais transparente após a exposição à radiação em 377 nm.

Figura 4.16 - Dependência espectral da absorção antes e depois da exposição ao UV por 10 min para os vidros PW, PWS e PWSA.



Fonte: Autora da tese.

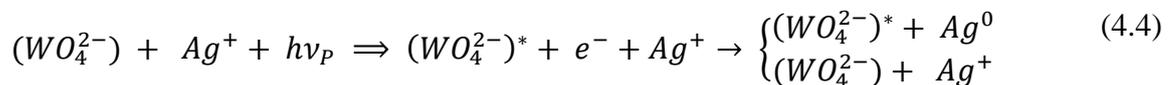
Resultados semelhantes foram obtidos em solução de poliacrilato de sódio com $AgClO_4$ bombeados por pulsos de alta energia produzidos por um gerador de Van der Graff (ERSHOV e HENGLEIN, 1998). Nestes resultados foi observada a redução dos íons de prata Ag^+ para

prata metálica Ag^0 , que foi bem pronunciada na região de absorção de comprimento de onda 700 nm depois de a solução ser submetida ao pulso. Conforme mostrado na Figura 4.15, a presença dos íons de prata acelera o decaimento temporal da luminescência em 430 nm, como decorrência desse efeito há redução dos íons Ag^+ na composição do vidro.

Notavelmente, é observado que o acréscimo do composto contendo prata provoca muito mais defeitos do que o acréscimo do óxido de antimônio no vidro. Isto está de acordo com o que tem sido mostrado na literatura, (HIRONO et al, 1984), onde o processo de fotoescurecimento em complexos óxidos com base em prata é causado pela redução dos íons de prata que capturam os elétrons livres pela conversão de Ag^+ para Ag^0 .

E. Borsella et al investigaram a dependência da temperatura no processo dinâmico envolvendo a transferência de energia na presença dos íons de prata ou aglomerados, em diferentes vidros, (BORSELLA et al, 2000). O $^1D_2 \rightarrow ^1S_0$ é uma transição eletrônica de spin permitida na região do ultravioleta (~360 nm), enquanto que 3D_J é uma transição eletrônica de spin proibida. Esta transição emite fluorescência azul/verde apenas em baixas temperaturas (~77 K). A ausência deste sinal a temperatura ambiente foi atribuída a forte acoplamento da rede de prata como uma consequência das curtas distâncias de Ag-O. Isto favorece a relaxação interna e a emissão do estado mais excitado, possivelmente acompanhado pela relaxação de fônons. Neste caso, duas rotas de relaxação podem ser consideradas e mostradas na Figura 4.17, (GLEBOV, 2004).

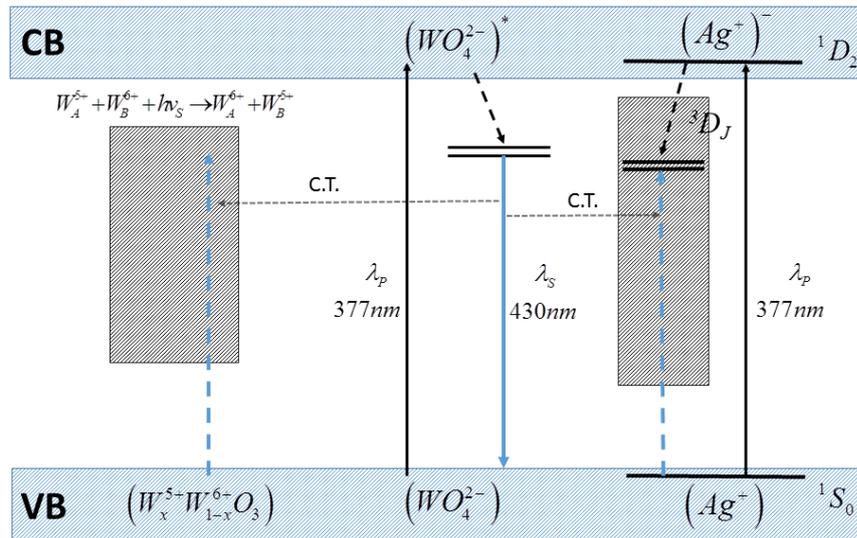
Ambos os grupos de tungstênio e os íons de prata são ressonantes com a frequência da fonte de radiação. Os íons excitados de prata tem a possibilidade de relaxar por multi-fônons para o nível 3D_J . Por outro lado, o elétron excitado de tungstênio tem duas rotas de relaxação mostradas na equação seguinte:



Na primeira rota é considerado que a fotoionização de (WO_4^{2-}) cria centros de buracos $(WO_4^{2-})^*$ e prata metálica Ag^0 . Este elétron liberado para a banda de condução da matriz é aprisionado pelo íon de prata. Na segunda rota considera-se o reaprisionamento do elétron pelo centro de buraco do tungstênio. Este comportamento está diretamente relacionado às características de reversibilidade do material. Isto evidencia que a adição da prata na composição vítrea mostrou reversibilidade similar para o vidro PW. Contudo, tem janela

óptica semelhante à largura de banda do vidro PWS e sem a banda larga em 950 nm de absorção do UV-NIR.

Figura 4.17 - Diagrama de nível de energia dos íons de prata na vizinhança das vacâncias dos defeitos oxigênio do componentes do WO_3 .



Fonte: Autora da tese.

Na primeira rota é considerado que a fotoionização de (WO_4^{2-}) cria centros de buracos $(WO_4^{2-})^*$ e prata metálica Ag^0 . Este elétron liberado para a banda de condução da matriz é aprisionado pelo íon de prata. Na segunda rota considera-se o reaprisionamento do elétron pelo centro de buraco do tungstênio. Este comportamento está diretamente relacionado às características de reversibilidade do material. Isto evidencia que a adição da prata na composição vítrea mostrou reversibilidade similar para o vidro PW. Contudo, tem janela óptica semelhante à largura de banda do vidro PWS e sem a banda larga em 950 nm de absorção do UV-NIR.

As principais contribuições no processo fotoinduzido estudado nestes vidros podem ser definidas através de evidências experimentais descritas como um sistema de quatro níveis, como visualizado na Figura 4.17. Os defeitos na estrutura cristalina (WO_4^{2-}) absorvem fótons de bombeamento excitando-o à banda de condução desse material. Esta excitação relaxa no interior do próprio defeito por meio da emissão de radiação em 430 nm. Outras duas rotas possíveis de relaxação deste elétron excitado, por processo de transferência de cargas, é devido à sua captura por defeitos nos materiais, tanto $(W_x^{5+}W_{1-x}^{6+}O_3)$ como a (Ag^+) .

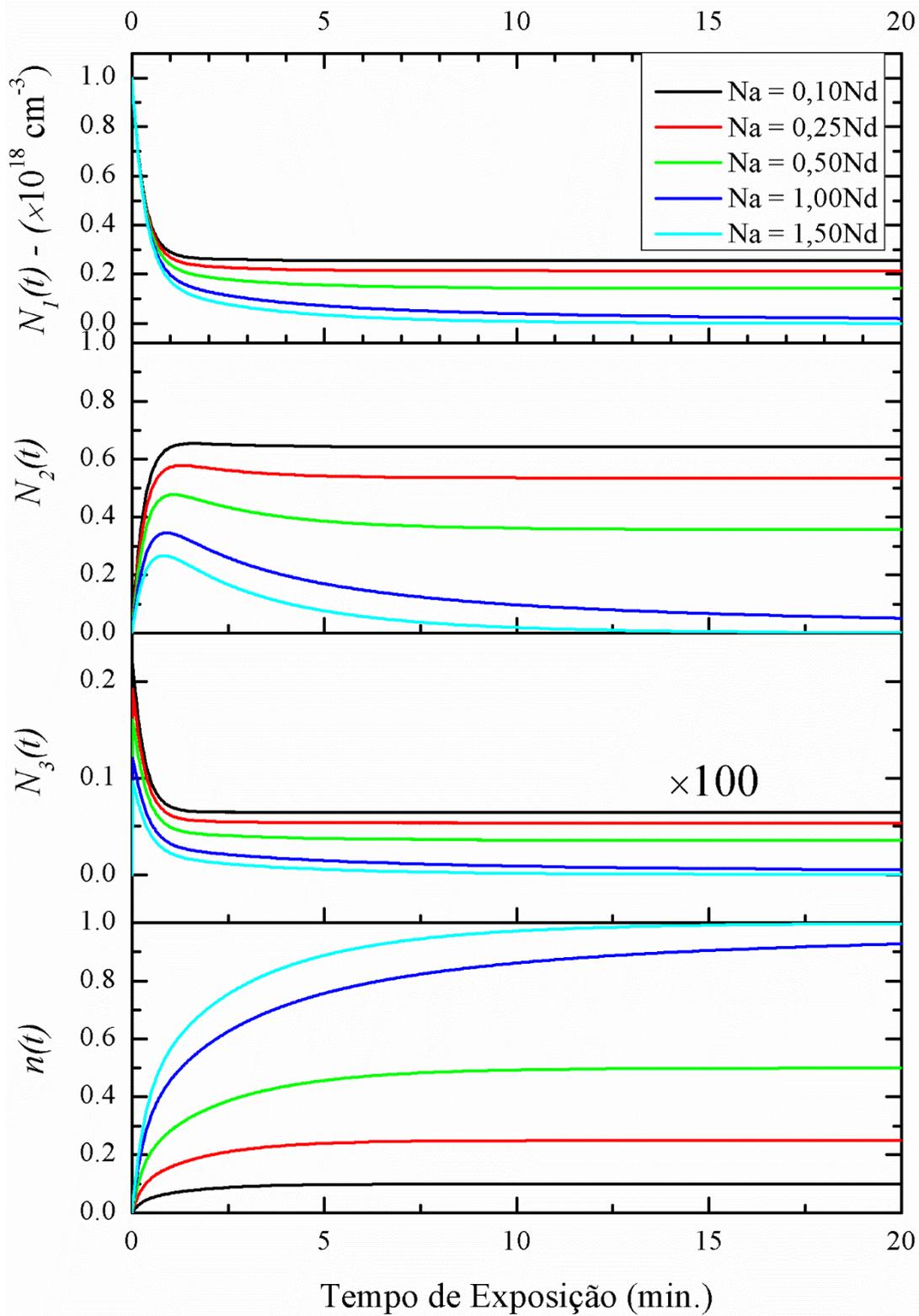
O modelo cinético de vidros fotossensíveis de Glebov (GLEBOV, 2004) pode ser adotado para esta situação. Considera-se um centro de buraco $p = (WO_4^{2-})^*$ e um centro de elétron $n = (Ag^+)$. A probabilidade que um elétron seja aprisionado, pelo centro de buraco ou pelo centro de elétron, são T_p e T_n , respectivamente. E sua diferença relativa é a chave do processo de fotoescurecimento. O modelo mostra que a ausência de buracos ($T_p = 0$) impõe um crescimento exponencial no número de elétrons excitados na banda de condução. E, as recombinações do elétron excitado banda-a-banda são responsáveis pela luminescência azul.

O decaimento temporal da luminescência da matriz vítrea PW sugere que, parte dos elétrons é aprisionada pelos centros de buraco, com sítios de polarons W^{5+} , oxidando e se tornando (WO_4^{2-}) . A recombinação de carga envolvendo os pares $(W_x^{5+} W_{1-x}^{6+} O_3)$ reduz a luminescência devido ao efeito de aprisionamento causado por W^{5+} . O óxido de antimônio no vidro PWS reduz o coeficiente de absorção na região visível devido à redução dos sítios de polarons W^{5+} . Seguindo os resultados da Figura 4.15, drasticamente reduz os efeitos de recombinação. O comportamento da dinâmica populacional variando a diferença de concentração de defeitos foi analisado na seção seguinte.

4.1.2.1 Modelo do Sistema Vítreo PWSA

A análise toma como base o modelo da seção 4.1.1.1. A dinâmica populacional em função do número de defeitos é esclarecida na Figura 4.18. A proposição considerada é que a concentração de centros ópticos ativos $(WO_4^{2-}) \propto N_d$ manteve-se constante, enquanto a quantidade de defeitos variou entre 0,1 a 1,5 vezes o valor da concentração N_d . O número de sítios ativos foi considerado fixo e com valor $N_d = \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. A quantidade de defeitos variou em função do número total de sítios ativos de 10%, 25%, 50%, 100% e 150% de N_d . Comprovando a análise anterior mostra-se como a densidade populacional do nível $N_3(t)$ é baixa, na figura está multiplicada por um fator de 100. Além disso, a população do nível $N_2(t)$ é drasticamente afetada com o aumento da quantidade de defeitos. Como pode ser observado na Figura 4.18, o nível populacional $N_2(t)$ é inversamente proporcional à concentração de defeitos $(W_x^{5+} W_{1-x}^{6+} O_3)$. Este comportamento foi ajustado para comparar com o resultado experimental da dinâmica de decaimento mostrada na Figura 4.15

Figura 4.18 - Dinâmica populacional avaliada em função do número de defeitos. O número de sítios ativos $N_d = \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ e o número de defeitos variou de 10%, 25%, 50%, 100% e 150% do valor de N_d .

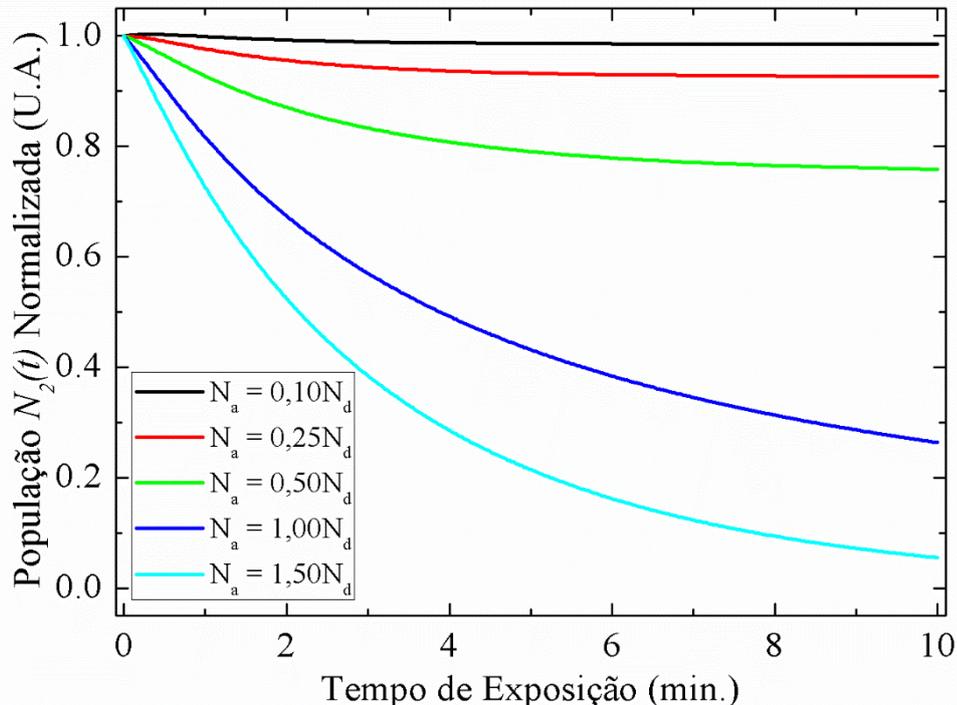


Fonte: Autora da tese.

. Como experimentalmente não se mediu o transiente da dinâmica populacional, este tempo foi desconsiderado dos resultados. Um deslocamento temporal de 1,3 minutos foi feito em todos os resultados, sendo as curvas normalizadas pelos respectivos valores em 1,3 min. Foi considerado também somente 10 minutos de tempo de exposição e os resultados podem ser vistos na Figura 4.19. Um intervalo de tempo foi tomado após o estágio transitório da dinâmica populacional. A situação em que $N_a = N_d$ foi considerada como sendo o vidro PW, quando existe uma grande quantidade de defeitos do tipo $(W_x^{5+} W_{1-x}^{6+} O_3)$. A adição de Sb_2O_5 na composição do vidro reduziu defeitos extremamente, neste caso foi utilizado $N_a = 0,1N_d$.

Um comportamento semelhante é obtido se o defeito considerado for íons de prata (Ag^+) atuando como armadilha. A captura do elétron $(WO_4^{2-})^* + e^- \Rightarrow Ag^+$ neutraliza os íons gerando íons metálicos (Ag^0). Nas seções seguintes os íons de érbio Er^{3+} serão utilizados como armadilha para estudar sua interação com os defeitos dos vidros PWS e PWSA.

Figura 4.19 - Decaimento temporal da luminescência em 430 nm em função da quantidade de defeitos. Tempo inicial do decaimento em 1,3 minutos foi tomado para normalizar os resultados.



Fonte: Autora da tese.

4.1.3 Formação de Defeito no Vidro PWSE

Dos resultados obtidos até esta etapa foram identificadas as seguintes rotas de interação entre os possíveis defeitos no vidro. Inicialmente os defeitos (WO_4^{2-}), que são decorrentes de falhas na formação da estrutura cristalina de WO_6 devido a oxigênios não ligados. Estes defeitos quando excitados injetam cargas livres dentro da banda de condução: $(WO_4^{2-})^* + e^-$. Esta carga livre relaxa ao estado fundamental emitindo radiação em torno de 430 nm, ou pode ser capturada por outros defeitos na sua proximidade. Quando esta carga é capturada, o centro $(WO_4^{2-})^*$ torna-se armadilha para outras cargas. É relevante ressaltar que o sinal da luminescência pode ser decomposto em dois picos distintos centrados em 416 nm e 437 nm, respectivamente.

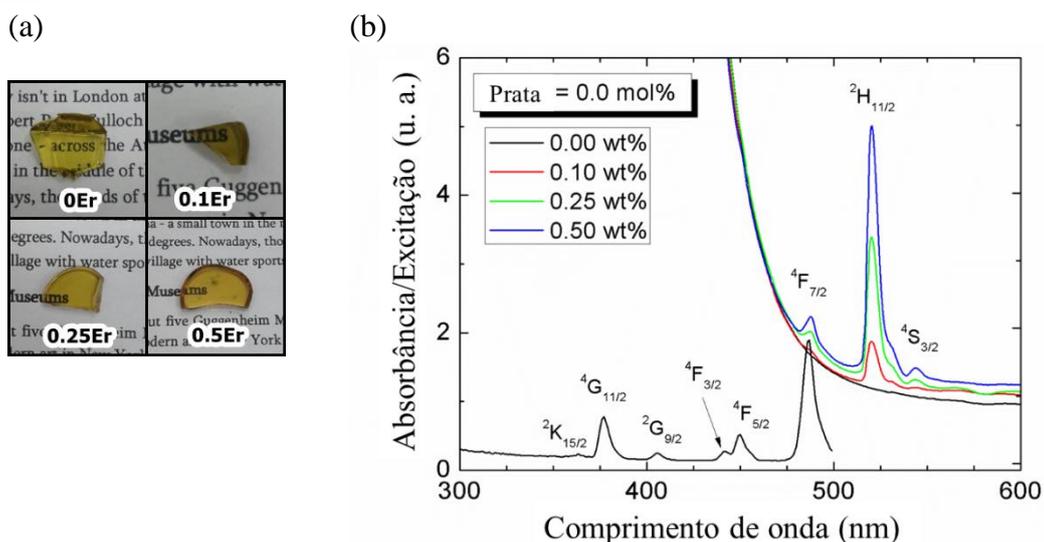
Sob condição de bombeamento constante, foi observado que os vidros contendo grande quantidade de defeitos ($W_x^{5+} W_{1-x}^{6+} O_3$) - vidros PW - apresentaram decaimento temporal pronunciados da luminescência em 430 nm. Isto foi atribuído à formação de novos defeitos $WO_3 + e^- \rightarrow (W_x^{5+} W_{1-x}^{6+} O_3)$, além da absorção causada pelos defeitos existentes $W_A^{5+} + W_B^{6+} + h\nu_S \rightarrow W_A^{6+} + W_B^{5+}$ transferindo cargas entre vizinhos. Esta suposição é suportada observando o comportamento da luminescência para os vidros PWS. A redução dos defeitos W^{5+} aumentou consideravelmente a estabilidade temporal do sinal. Na etapa seguinte foi acrescentado outro íon metálico à composição do vidro, íons de prata, formando o vidro PWSA. Neste caso, o sinal voltou a apresentar decaimento temporal de forma semelhante ao vidro PW, mostrando intensas interações deste com a matriz. Estes resultados estão apresentados na Figura 4.15.

Os íons de érbio na forma trivalente Er^{3+} podem atuar como centros de cores para cargas livres causando imperfeições na estrutura vítrea. Além disso, esses íons podem atuar como modificadores de rede, provocando mudanças nas propriedades ópticas do vidro. Quando os íons terras raras são utilizados como dopantes em uma matriz hospedeira, eles geralmente se convertem em seu estado ionizado triplamente. O íon de terras raras livre é afetado pelo campo cristalino, ou campo ligante, do hospedeiro. Este campo é a interação entre o campo elétrico do íon de terra rara e os íons circundantes da matriz hospedeira. Na matriz hospedeira, as simetrias esféricas da estrutura eletrônica dos íons terras raras são destruídas pela influência do campo elétrico. O que diferencia a utilização dos íons de érbio

como armadilha é o fato do mesmo apresentar metaestados luminescentes para acompanhamento da dinâmica de transferência de energia entre o defeito e a armadilha.

O vidro investigado foi dopado com óxido de érbio, Er_2O_3 com pureza de 99%, com concentração variando de 0.10, 0.25 e 0.50 mol% na composição $(48 - x)[\text{NaPO}_3 - \text{WO}_3] - 4\text{Sb}_2\text{O}_3 - x\text{Er}_2\text{O}_3$ cujos espectros de absorção estão mostrados na Figura 4.20 para a região visível. Foram identificadas as bandas $^4\text{F}_{7/2}$ (486 nm), $^2\text{H}_{11/2}$ (520 nm) e $^4\text{S}_{3/2}$ (544 nm). Na mesma figura foi acrescentado o espectro de excitação da amostra contendo 0.50 mol% de érbio. A medida foi feita observando a luminescência em 544 nm, onde foram identificadas as seguintes bandas de absorção: $^2\text{K}_{15/2}$ (366 nm), $^4\text{G}_{11/2}$ (377 nm), $^2\text{G}_{9/2}$ (406 nm), $^4\text{F}_{3/2}$ (442 nm) que é termicamente acoplada à $^4\text{F}_{5/2}$ (460 nm) e $^4\text{F}_{7/2}$ (486 nm). Esta última banda é medida concomitantemente no espectro de absorção. O aumento da concentração de óxido de érbio neste vidro favoreceu o aumento dos picos no espectro de absorção como já esperado. É importante ressaltar que as medidas de absorção e de excitação não obedecem à mesma lei de escala nas respectivas amplitudes da Figura 4.20. Foram observadas as bandas dos espectros de absorção óptica na região visível da amostra PWS pura e dopada com íons de érbio nas concentrações 0.10, 0.25 e 0.50 mol%. E ainda o espectro de excitação na região UV contendo 0.50 mol% de Er_2O_3 , medindo a luminescência do nível $^4\text{S}_{3/2}$.

Figura 4.20 - (a) Fotografia das amostras com diferentes dopagens de érbio; (b) Espectros de absorção das amostras com diferentes concentrações de érbio para o vidro PWSE, e espectro de excitação UV da amostra contendo 0,5 mol% de Er_2O_3 – medindo a luminescência em 544nm.

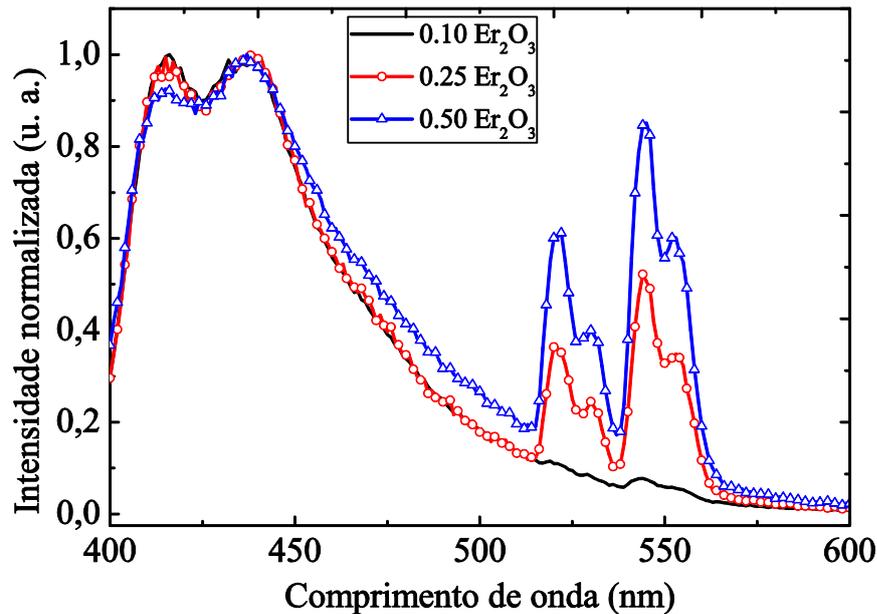


Fonte: Autora da tese.

A luminescência observada na região visível entre 400-650 nm, com bombeamento em 377 nm, é mostrada na Figura 4.21. O espectro de emissão mostrou as bandas de 520, 529,

544 e 552 nm. Com o aumento da concentração de érbio, visualizado na Figura 4.21, existe um aumento proporcional destas bandas. Ambos os resultados são reportados na literatura (DOUSTI et al, 2016). Vale ressaltar o alargamento da banda de 430 nm com o aumento da concentração de Er_2O_3 , e a mudança relativa dos picos em 416 nm e 437 nm.

Figura 4.21 - Espectro de emissão com excitação em 377 nm para a variação da concentração de érbio de 0.1 a 0.5.



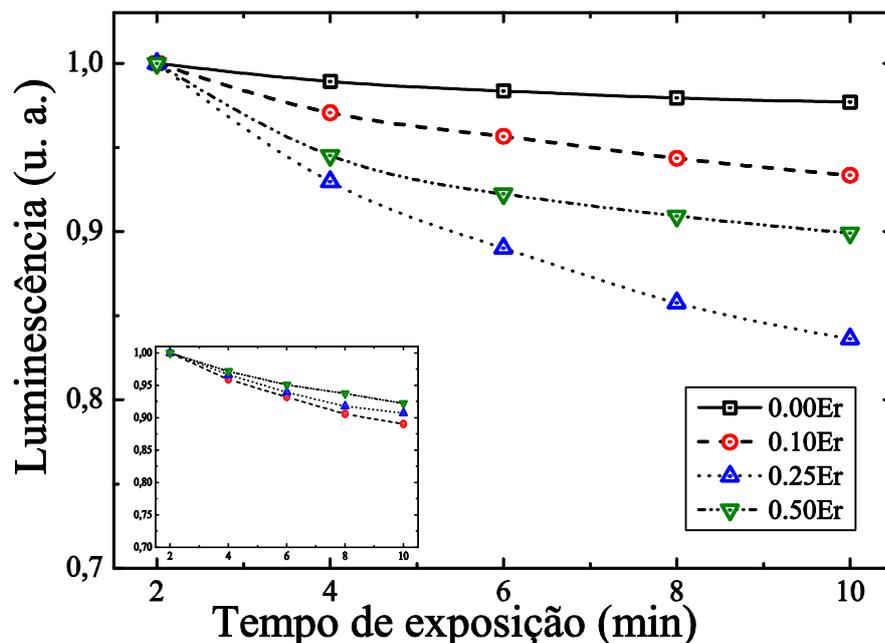
Fonte: Autora da tese.

De acordo com o diagrama de níveis mostrado na Figura 4.17, a luminescência em 430 nm é decorrente do processo de relaxação dos defeitos $(\text{WO}_4^{2-})^*$ (KORZHICK, et al, 1996), enquanto as luminescências em torno de 550 nm são originárias da relaxação dos níveis termicamente acoplados $^4\text{S}_{3/2} + ^2\text{H}_{1/2}$ dos íons de érbio. Como a banda de 430 nm é atribuída aos defeitos do grupo (WO_4^{2-}) dos sítios de tungstênio, evidencia interação entre os íons de érbio e os defeitos. A interação entre a luminescência intrínseca do grupo (WO_4^{2-}) e terras raras foi investigado por A. Nosenko (NOSENKO et al, 2000) utilizando Tb^{3+} como dopante no cristal PbWO_4 . Neste trabalho a transferência ressonante foi considerada mais provável do que reabsorção dos íons de térbio, devido ao baixo valor da força de oscilação das transições ($\sim 10^{-6}$), além da baixa concentração do dopante utilizada.

Mais detalhes sobre o processo de interação do érbio com a matriz vítrea é obtido observando o comportamento temporal dessas luminescências. Para isso, as medidas de luminescência foram feitas consecutivamente em cinco ciclos com intervalos de 2 minutos

medindo a faixa espectral entre 400-600 nm. A radiação em 377 nm foi mantida com exposição constante durante todo o tempo de análise. Os resultados utilizando a área sob a curva dos espectros centrados em 430 nm atribuído aos defeitos (WO_4^{2-}) e referente à relaxação ao estado fundamental das bandas termicamente acopladas $^2S_{3/2} + ^4H_{11/2}$ dos íons de érbio são ilustrados na Figura 4.22. Dessa forma, foi avaliada a área abaixo da curva para a banda de 400-510 nm, e para a banda de 511-600 nm, para todas as concentrações. Todas as curvas mostraram um decaimento conforme as medidas foram feitas. Para a banda de 400-510 nm o decaimento da luminescência é proporcional ao aumento da concentração de érbio de 0.00 até 0.25 mol%, reduzindo de 6,7 % para 16,4 % da intensidade de luminescência. Porém, para 0.50 mol% o decaimento é reduzido com um percentual de 10.1%, mostrado na curva verde de triângulos invertidos da Figura 4.22. Conforme descrito na seção 4.1.1.1, o decaimento da luminescência azul observado na amostra pura, sem dopagem de terras raras, são decorrentes de capturas das cargas criadas pelos centros excitados $(WO_4^{2-})^* + e^-$ por outras armadilhas, como por exemplo, centros $(W_x^{5+} W_{1-x}^{6+} O_3)$ não reduzidos pelo antimônio.

Figura 4.22 - Decaimento temporal da luminescência sob exposição UV à 377 nm para o vidro PWSE na região entre 400-510 nm. Os pontos mostrados como quadrados, círculos, triângulos, triângulos invertidos, representam para o Er_2O_3 : 0.00, 0.10, 0.25 e 0.50 mol%, respectivamente. As linhas cheias e pontilhadas são apenas para guiar os olhos. Os valores correspondem às áreas sob as respectivas luminescências. A figura inserida corresponde a região dos picos do érbio.



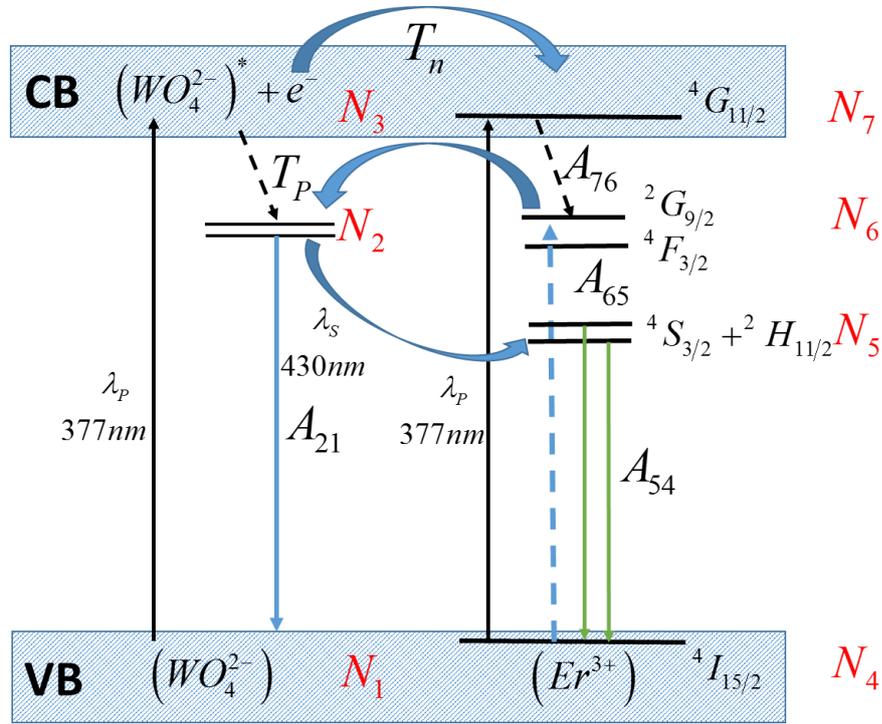
Fonte: Autora da tese.

De acordo com o que foi descrito na referência (NOSENKO et al, 2000), a transferência de energia por excitação ressonante é mais provável de ocorrer, mas é efetiva apenas quando centros excitados e não excitados estão localizados lado a lado e diminui acentuadamente quando a distância entre os centros aumenta. Este fato foi comprovado nas medidas desta tese, exceto quando houve alta concentração de Er_2O_3 , com 0,5 mol%. Já para a região entre 511-600 nm o decaimento é proporcional à redução da concentração de érbio mostrado na Figura 4.22. Para 0,10 mol%, 0,25 mol% e 0,50 mol% a redução foi de 11%, 9,3% e 7,8% da intensidade de luminescência, respectivamente. É sugerido então, que o aumento da concentração de érbio proporciona uma maior estabilidade das suas bandas características nos níveis $^2S_{3/2} + ^4H_{11/2}$. Na seção seguinte será mostrado um modelo proposto para estudar a dinâmica do sistema contendo íons de érbio.

4.1.3.1 Modelo do Sistema Vítreo PWSE

O modelo proposto para estudar a dinâmica do sistema contendo íons de érbio é mostrado na Figura 4.23. O modelo foi simplificado de forma que não foram considerados os defeitos estudados anteriormente (defeitos exibidos pelos vidros PWS). Para o diagrama de níveis dos íons de érbio também foram considerados somente os níveis termicamente acoplados emissores em $\sim 530 \text{ nm}$ $^4S_{3/2} + ^2H_{11/2}$ e o nível $^2G_{9/2} + ^4F_{3/2}$ que são ressonantes com o nível emissor dos defeitos. Além destes foi considerado o nível $^4G_{11/2}$ que é ressonante com o comprimento de onda do bombeamento. O conjunto de equações de taxa decorrente do sistema adotado está descrita na equação (4.5). Apesar da simplicidade do modelo, o conjunto de equações apresenta um número de parâmetros de ajuste superior ao do modelo anterior. Os valores experimentais utilizados foram adotados pela ordem: as taxas de bombeamentos para os defeitos ($R = 1.5$) e para os íons de érbio ($R_a = 1$) foram adotadas levando-se em conta a baixa potência de bombeamento das lâmpadas utilizadas, da ordem de 1 mW focalizada em 150 μm de diâmetro.

Figura 4.23 - Diagrama de nível simplificado das amostras contendo Er_2O_3 e defeito estrutural luminescente (WO_4^{2-}).



Fonte: Autora da tese.

Os valores foram adotados diferentes considerando a baixa seção de choque do nível ${}^4G_{11/2}$ dos íons de érbio, por se tratar de uma transição proibida pelas regras de Laport. Nos defeitos (WO_4^{2-}) foram adotadas as seguintes taxas de relaxação $A_{10} \sim 1$ ns, $T_p \sim 5$ ns, para transferência de carga dos defeitos para os íons de érbio $T_n \sim 10$ ns, e no sentido inverso $T_{n1} \sim 1$ μ s, enquanto para a transferência de energia entre o nível emissor de luminescência dos defeitos e os íons de érbio $T_{14} \sim 1$ ns. Para os íons de érbio foram adotadas as probabilidades baseadas nas seguintes relações de tempo de relaxação: $A_{65} \sim 100$ ns, $A_{54} \sim 1$ ns, $A_{43} \sim 10$ μ s. Este último é um estado metaestável ${}^4S_{3/2} + {}^2H_{11/2}$ emissor das luminescências em torno de 530 nm. A probabilidade de transferência reversa dos íons de érbio para os defeitos também foram consideradas, embora sua baixa probabilidade de ocorrência com tempos da ordem de $T_{51} \sim 100$ ns. As concentrações de érbio e defeitos foram consideradas da mesma ordem de grandeza, com $N_d = N_a = 1$ [$\times 10^{18}$ cm^{-3}].

$$\frac{dN_0}{dt} = -(R + T_{51}N_5)N_0 + A_{10}N_1$$

$$\frac{dN_1}{dt} = -(A_{10} + T_{14}N_3)N_1 + T_pN_3 + T_{51}N_0N_5$$

(4.5)

$$\frac{dN_2}{dt} = RN_0 - (T_p - T_n N_6) N_2 - T_n N_2 (N_a - N_6)$$

$$\frac{dN_3}{dt} = -RN_3 + A_{43} N_4 + T_{51} N_0 N_5$$

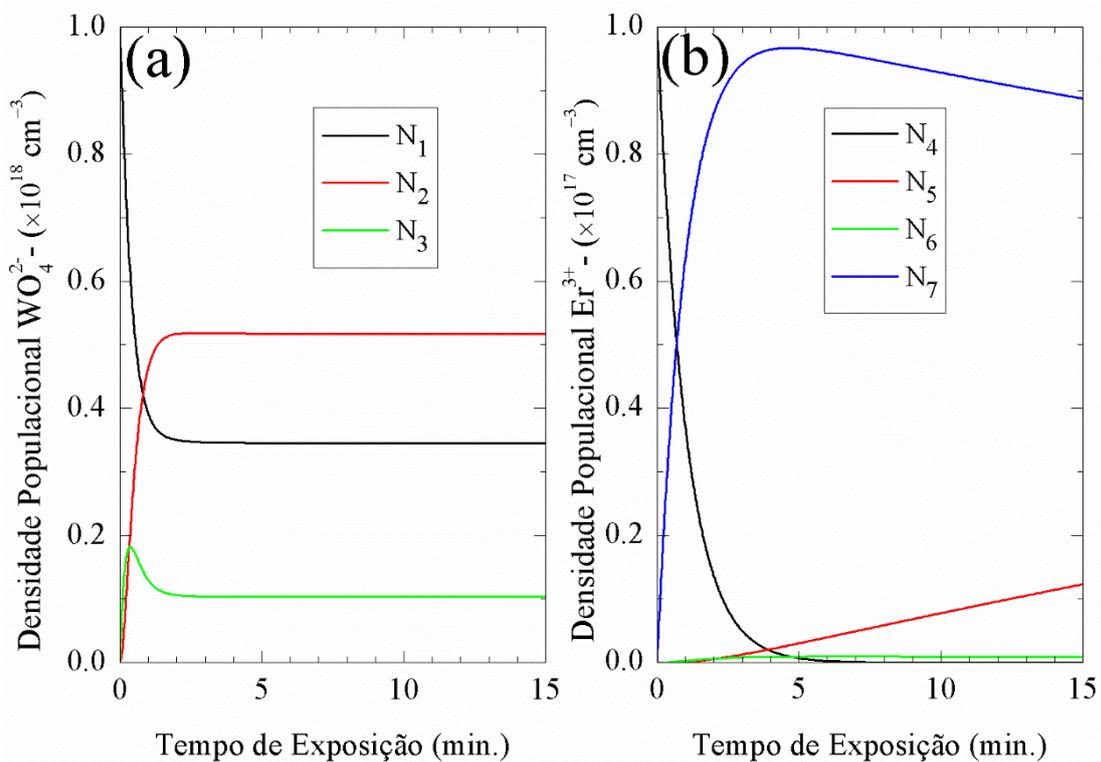
$$\frac{dN_4}{dt} = -A_{43} N_4 + A_{54} N_5 + T_{14} N_1 N_3$$

$$\frac{dN_5}{dt} = -(A_{54} + T_{51} N_0) N_5 + A_{65} N_6$$

$$\frac{dN_6}{dt} = RN_3 - (A_{65} - T_n N_2) N_6 + T_n N_2 (N_a - N_6)$$

A solução encontrada com estes parâmetros é mostrada nas letras (a) e (b) da Figura 4.24. Estes resultados mostram que o modelo está muito simplificado. Isto pode ser observado pelo resultado dos níveis populacionais do érbio, onde a completa inversão de população é obtida entre os níveis fundamental e $^4G_{11/2}$ com o nível de potência simulado. Como não é reportada experimentalmente tal eficiência, foi atribuída à simplicidade do modelo. Por outro lado, a inclusão de mais termos impossibilitaria ter todos os parâmetros imprescindíveis medidos.

Figura 4.24 - Densidade populacional dos defeitos (WO_4^{2-}).

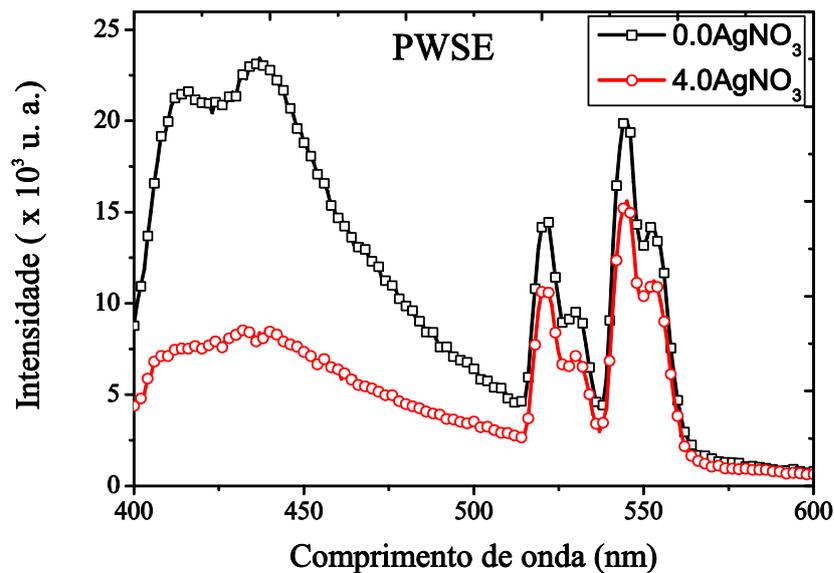


Fonte: Autora da tese.

4.1.4 Formação de Defeitos no Vidro PWSAE

Nesta seção a composição $45.75[\text{NaPO}_3 - \text{WO}_3]-4\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0.5\text{Er}_2\text{O}_3- 4\text{AgNO}_3$ foi analisada. O decaimento temporal da luminescência devido aos defeitos (WO_4^{2-}) do vidro dopado com 0.50 mol% de érbio, conforme mostrado na Figura 4.22, mostrou comportamento semelhante para o vidro dopado com érbio e co-dopado com prata. Os espectros de emissão na região entre 400-600 nm são mostrados na Figura 4.25. O espectro referente ao vidro contendo 0.50 mol% de érbio está representado em linha preta de quadrados abertos, enquanto o do vidro contendo Er/Ag está mostrado em linha vermelha de círculos abertos. Os espectros relativos à relaxação dos níveis $^4\text{S}_{3/2} + ^4\text{H}_{11/2}$ não apresentam variação, por outro lado, a luminescência centrada em 430 nm mostrou uma acentuada redução.

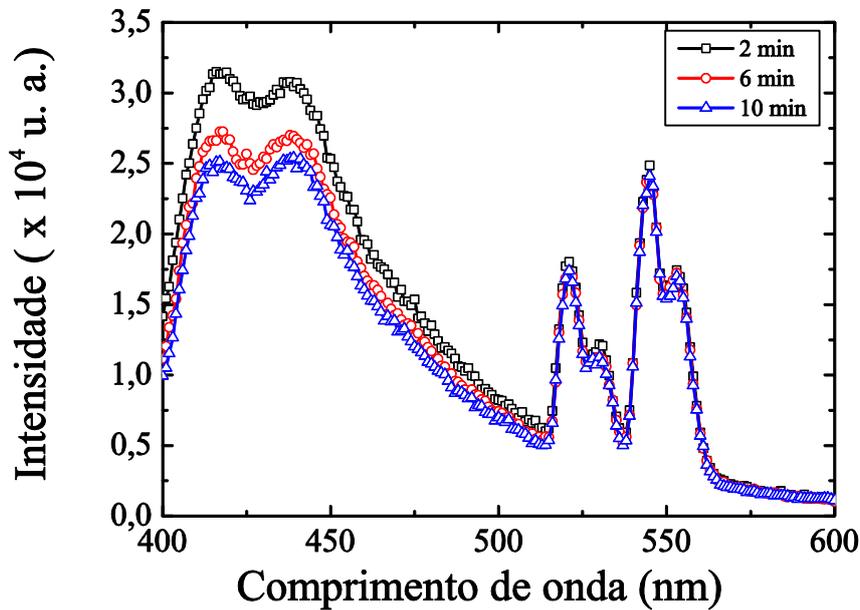
Figura 4.25 - Espectro de emissão dos vidros PWSE e PWSAE excitados em 377 nm.



Fonte: Autora da tese.

A Figura 4.26 mostra o espectro de emissão a cada ciclo de medida no intervalo de 400-600 nm. Em que a amostra de PWSAE era exposta continuamente à lâmpada de Xe bombeado em 377 nm. Assim como nos espectros de emissão vistos anteriormente para o vidro PWSA, Figura 4.13, a banda centrada em 430 nm sofre uma redução em sua intensidade com essa análise. Porém, a emissão visualizada apresenta uma redução bem maior à proporção que o tempo avança se comparada com as amostras PWSA e PWSE.

Figura 4.26 - Espectro de emissão a cada ciclo de medida no intervalo de 400-600 nm. Em que a amostra de PWSAE era exposta continuamente à lâmpada de Xe bombeado em 377 nm.

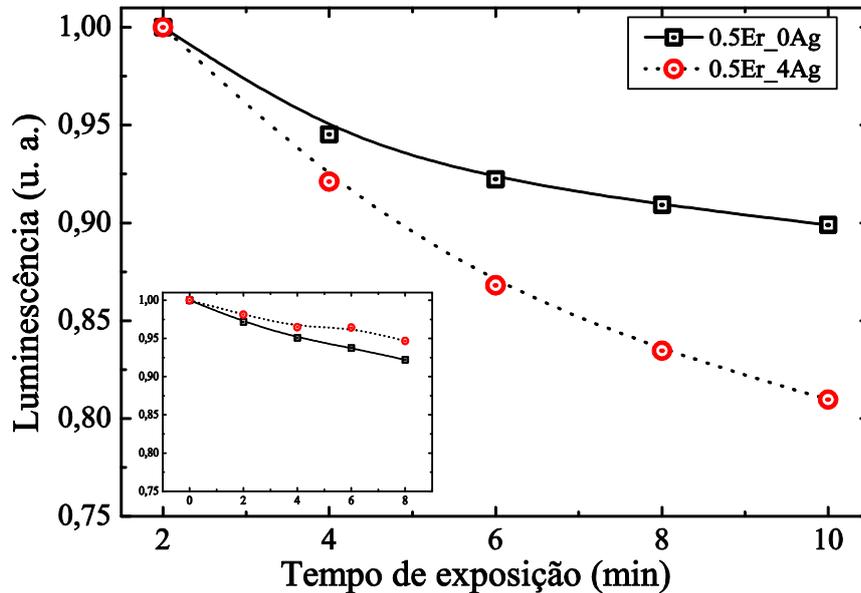


Fonte: Autora da tese.

O cálculo da área abaixo das curvas dos espectros da evolução temporal do decaimento da luminescência foi utilizado para avaliar quantitativamente as alterações sofridas no material. Os resultados foram normalizados aos seus respectivos valores iniciais e que estão ilustrados na Figura 4.27. Subdividimos o espectro em duas regiões distintas: pico na região entre 400-510 nm referente à luminescência dos defeitos do vidro; e pico na região entre 510-600 nm atribuídos aos íons de érbio. Muito embora exista sobreposição de luminescências dos defeitos e dos íons de érbio optamos por esse método de separação pela impossibilidade de decomposição dos espectros relativos aos íons de érbio.

Na Figura 4.27, é observado que a presença dos íons de prata reduz em 19.03% a luminescência em 430 nm no vidro PWSAE durante o período de exposição. Enquanto que a redução na emissão do vidro PWSA e PWSE, foi de 6.00 % e 10.10 %, respectivamente. Porém, na região de 510-600 nm (inserida na figura), há uma redução maior para o vidro com apenas érbio, cerca de 7%, enquanto que o vidro PWSAE tem uma redução de 5%. Estes valores podem ser considerados inalterados se levarmos em conta que esta diferença de 2% está dentro dos limites de erros de medidas. O fato de não haver interação intensa de transferência de energia dos íons de prata para os de íons de érbio em vidros fosfatos foi reportado por M. Mattarelli (MATTARELLI et al, 2007). Além disso, nesta variação existe a contribuição do espectro da luminescência em 430 nm que reduziu.

Figura 4.27 - Decaimento temporal normalizado da luminescência sob exposição UV à 377 nm para o vidro PWSE (quadrados abertos) e PWSAE (círculos abertos) na região entre 400-510 nm. Os valores correspondem às áreas sob as respectivas luminescências. Os valores correspondem às áreas sob as respectivas luminescências. A figura inserida corresponde à área sob os picos do érbio.



Fonte: autora da tese.

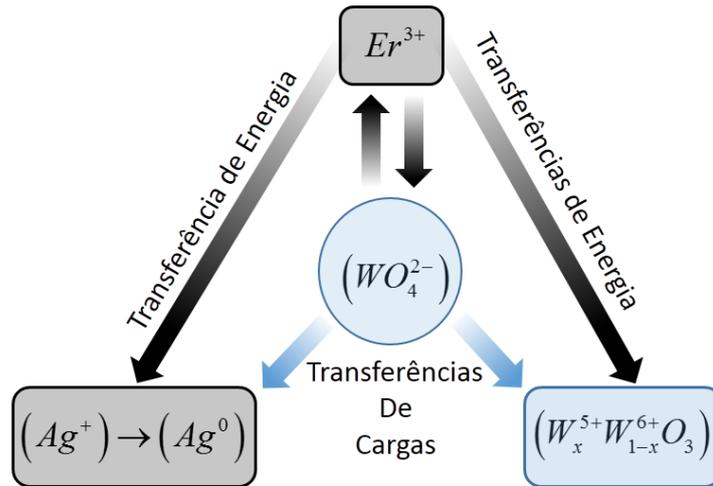
Este comportamento corrobora o modelo proposto nas seções 0 e 4.1.3.1. O vidro utilizado como base é o PWS que foi dopado com érbio (PWSE) e o vidro PWSEA dopado com Er e co-dopado com Ag. O decaimento da luminescência dos vidros PWSE é decorrente entre os defeitos (WO_4^{2-}) e os pólarons ($W_x^{5+} W_{1-x}^{6+} O_3$) formados na matriz, conforme mostrado na seção 4.1.3.1.

A Figura 4.28 sumariza a investigação espectroscópica dos vidros PWS neste trabalho de tese. Os defeitos (WO_4^{2-}) e $W_x^{5+} W_{1-x}^{6+} O_3$, que são defeitos intrínsecos do vidro, podem trocar cargas do primeiro para o segundo quando aqueles são bombeados dentro da banda de condução, neste caso 377 nm. Além da possibilidade de transferência de cargas, estes dois defeitos podem trocar energia entre si.

A energia correspondente à luminescência em 430 nm é absorvida pelo defeito $W_A^{5+} + W_B^{6+} \xrightarrow{h\nu} W_A^{6+} + W_B^{5+}$. Os vidros dopados com érbio (PWSE) mostraram evidências de transferência de energia entre os níveis ressonantes dos íons de érbio e dos defeitos de tungstênio. Foram acrescentados a codopagem contendo íons de prata (PWSEA). Além das interações anteriores, foi observada também a transferência de cargas dos defeitos do

tungstênio. Além disso, os íons de érbio apresentam pelo menos um canal de transferência de energia entre os íons de érbio para o de prata. Na seção seguinte o efeito da formação de aglomerados de íons de prata nas propriedades espectroscópicas da matriz será estudado por meio do tratamento térmico dos vidros PWSA e PWSAE.

Figura 4.28 - Representação esquemática dos processos de transferências de carga e de energia nos vidros PWS dopados com Er_2O_3 e codopados com AgNO_3 .



Fonte: Autora da tese.

4.2 Tratamento Térmico dos Vidros PWSA e PWSAE

A inclusão da prata no vidro PWS vista nas seções anteriores mostra que seus aglomerados contribuíram para a intensificação do efeito fotocromico. Uma vez que existe a possibilidade de aumentar o tamanho desses aglomerados com tratamento térmico, nas próximas seções alguns estudos foram desenvolvidos nesse quesito. A inclusão do érbio ao vidro PWSA também foi estudada, formando o vidro PWSAE, para verificar suas possíveis variações com o tratamento térmico.

4.2.1 Tratamento Térmico do Vidro PWSA

Aglomerados de partículas metálicas de prata de tamanhos entre 1 e 100 nm mostram características que levam à formação de propriedades únicas em nanossistemas, que não são

observados em materiais comuns. Tanto para partículas com pequenas dimensões comparadas ao comprimento de onda da luz incidente λ ($d \sim \lambda$), como para partículas maiores $d \gtrsim \lambda$ é possível mostrar que o campo elétrico local das partículas metálicas é acrescido de uma contribuição devido ao campo criado pelas cargas do plasma superficial das partículas. Este campo elétrico da radiação criado pela distribuição de cargas na superfície interfere no campo local dos íons de terras raras.

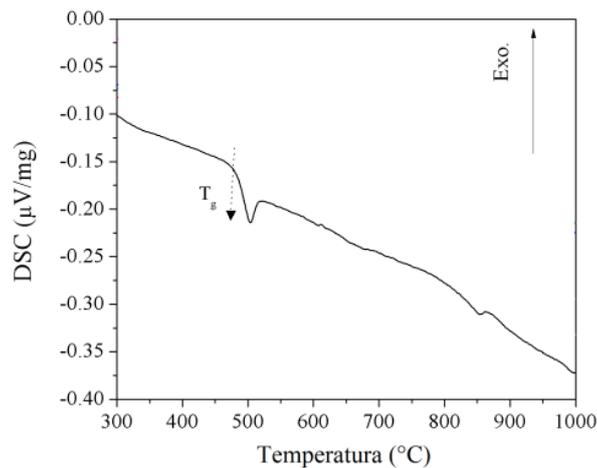
De acordo com U. Kreibitz (KREIBITZ et al, 1976) a cinética de nucleação e crescimento de partículas de prata em vidros oferece uma dinâmica que inicia com partículas de prata Ag^0 . A presença destes elementos na composição da matriz foi feita por meio de medidas de absorção óptica. Os átomos apresentaram dois picos de absorção em 3,665 eV (338 nm) e 3,780 eV (328 nm), correspondentes às transições $5sS_{1/2} \rightarrow 5pS_{1/2}$ e $5sS_{1/2} \rightarrow 5pS_{3/2}$, respectivamente. Enquanto os íons Ag^+ não apresentaram absorção nesta região. Segundo S. D. Stookey (STOOKEY, 1949) a dinâmica de formação de aglomerados de partículas metálicas inicia com íons de prata homoganeamente dispersos na matriz juntamente com íons que atuam como sensibilizadores ópticos. A temperatura ambiente os vidros não apresentam mobilidade iônica ou atômica e a mobilidade eletrônica é restrita a alguns diâmetros atômicos. Como explicação à formação de imagens escurecidas nas placas fotográficas de vidro iluminadas por radiação obedecem duas etapas: inicialmente fotoelétrons emitidos por íons fotossensíveis, como a prata, são armadilhados em estados metaestáveis em íons adjacentes a este excitado; subsequentemente íons metálicos podem capturar o fotoelétron para formar átomo neutro. Devido à rigidez do vidro à temperatura ambiente, nesta nova configuração eletrônica, as forças elétricas, ou da estrutura iônica, não podem se arranjar em um novo estado de equilíbrio. Esta situação de equilíbrio só poderá ser completada se a viscosidade do vidro for reduzida submetendo-o a alta temperatura o suficiente para formação de aglomerados de partículas. A formação das partículas se dá por simples fusão de íons metálicos em contato com partículas metálicas para as quais os elétrons em excesso migraram. Todavia, se após este processo a amostra for submetida a um choque térmico o processo de excitação e armadilhamento é destruído por agitação térmica.

No processo de gravação investigado para fotografia há a necessidade de iluminação das amostras para formação de prata metálica (Ag^0) responsável pelo início da nucleação. Esta é denominada de imagem latente. A neutralização dos íons de prata ocorre de acordo com o processo: $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag^0$. Os elétrons externos para neutralizá-lo são decorrentes da

interação com a radiação incidente: $Ag^+ + hv \rightarrow Ag^{2+} + e^-$. Para que a imagem seja fixada no vidro é necessário submetê-la a um processo de revelação que consiste na formação de aglomerados de prata devido à fusão de íons formando moléculas metálicas, ou agregados eletricamente neutros.

A primeira análise do processo de formação de aglomerados metálicos foi feita utilizando a matriz PWS com a adição de prata na sua composição. O tratamento térmico foi feito em temperatura próxima à temperatura de transição vítrea (T_g) ~ 480 °C, conforme mostrada na Figura 4.29. O tempo de recozimento variou de 0 a 15 minutos. As amostras para os diferentes processos, 0, 5, 10 e 15 minutos, tinham as respectivas espessuras 0.270, 0.275, 0.275 e 0.270 cm.

Figura 4.29 - Calorimetria exploratória Diferencial (DSC) evidenciando a temperatura de transição vítrea (T_g) correspondente à 500 °C.

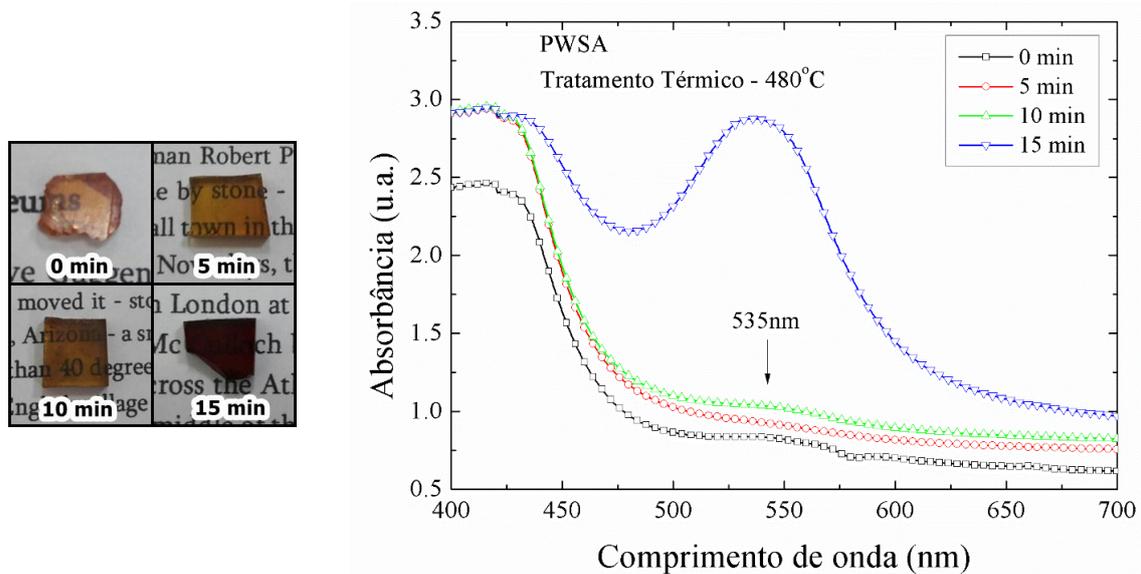


Fonte: Autora da tese.

Os resultados mostrando as alterações na absorção óptica do material estão mostrados na Figura 4.30. Nestes resultados todos os espectros foram deslocados com relação a uma linha de base. Ao lado da Figura 4.30 está a fotografia das amostras após seus tratamentos térmicos. Tem-se perceptíveis alterações nas cores das amostras após os tratamentos de 5 e 10 min se comparados com a amostra natural. O espectro de absorção das amostras sem tratamento exibe um acréscimo na absorbância em toda região espectral investigada. Por outro lado, as amostras tratadas em 5 e 10 min, só mostram uma pequena elevação no espectro na região de 535 nm. Isto é um indicativo de que o tratamento térmico iniciou com o acréscimo na densidade de prata neutra, Ag^0 , dispersa homogeneamente no material. Os próximos 5 min

foram suficientes para iniciar o processo de nucleação de aglomerados de Ag_n^0 . O processo estendendo aos 15 minutos mostra mudança significativa na coloração da amostra, e no espectro o indicativo de intensa formação de aglomerados de prata distribuído no material. Na análise gráfica este resultado é evidenciado por um aumento da banda de absorção centrada em 535 nm correspondente às nanopartículas de prata Ag_n , (DOUSTI et al, 2016).

Figura 4.30 - Fotografia das amostras de vidro PWSA após diferentes tempos de tratamentos térmicos sob mesma temperatura de 480°C e seus respectivos espectros de absorção.

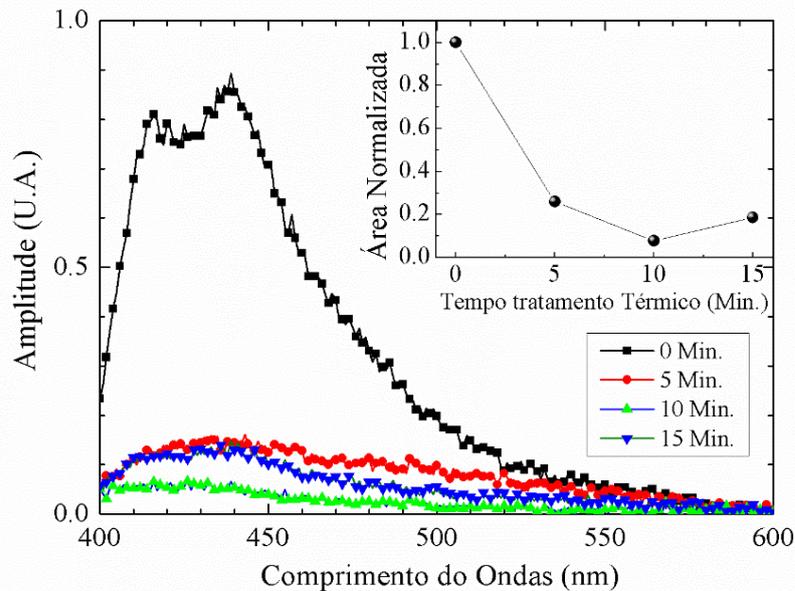


Fonte: Autora da tese.

O efeito de formação de aglomerados de prata foi também investigado observando a sua influência na interação com os defeitos (WO_4^{2-}). A investigação partiu da observação do comportamento da luminescência em 430 nm. A luminescência de cada amostra foi medida e pode ser visualizada na Figura 4.31. Foi utilizada uma fonte de excitação em 377 nm. O que se observa é que o tratamento térmico induziu uma intensa redução na luminescência. O comportamento mostrou uma relação entre o tempo de tratamento térmico e a redução na intensidade da luminescência. Na amostra dos primeiros 5 min ocorreu uma redução de aproximadamente 70% na luminescência se comparada com a amostra sem tratamento. A redução para o tempo de 10 minutos atingiu ~ 93 %. Todavia, para o tratamento térmico com 15 minutos, quando há a formação de aglomerados de prata, a luminescência tem um crescimento com um valor ~ 82 % menor que o primeiro espectro. Isto sugere aumento considerável no número de defeitos Ag^0 , ou mesmo com a formação de Ag_2^0 , dispersos desde o início do tratamento térmico. O aumento de tempo de tratamento proporcionou aumento na densidade de aglomerações de prata Ag_n^0 que não atuam como centros absorvedores devido à

mudança na sua conformação eletrônica. Comportamentos equivalentes podem ser observados na dinâmica temporal do decaimento da luminescência como visto anteriormente.

Figura 4.31 - Emissão do tratamento térmico com 480 °C para o vidro PWSA em função do tempo. O insert da figura mostra a variação percentual das áreas das luminescências. Nesta, a linha cheia é apenas para guiar os olhos.

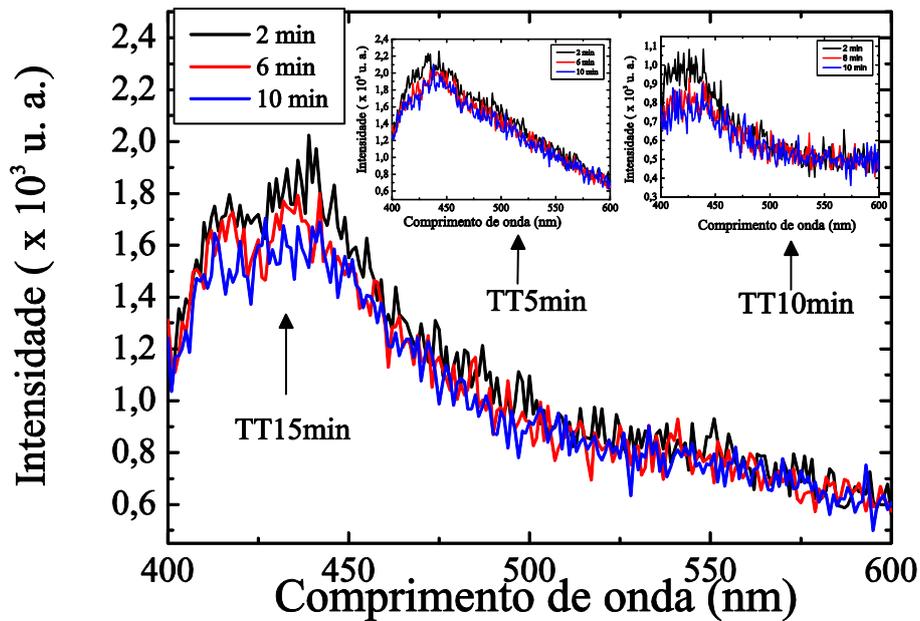


Fonte: Autora da tese.

A dinâmica temporal do sinal da luminescência devido aos defeitos (WO_4^{2-}) foi avaliada em função do tratamento térmico de cada amostra. As amostras excitadas por uma fonte de luz sintonizada em 377 nm tiveram seus espectros medidos durante 10 minutos em intervalos de 2 minutos, conforme mostrado na Figura 4.32. De cada espectro foi calculada sua respectiva área, e para cada grupo foi normalizado ao seu valor inicial. Os resultados são mostrados na Figura 4.33. Conforme foi mostrado anteriormente, a redução temporal da luminescência em 430 nm é decorrente da redução de centros opticamente ativos (WO_4^{2-}) \rightarrow (WO_4^{2-}) $^* + e^-$ com a captura do elétron excitado na banda de condução por uma armadilha, conforme mostrado na Figura 4.17 para inclusão de prata na composição da matriz. Como as amostras estudadas têm a mesma concentração de prata na sua composição, a variação deve ser por defeitos novos criados durante o tratamento térmico. O vidro PWSA sem tratamento térmico promove uma redução de 6,00 %. O tratamento entre 5 e 10 minutos mostrou que houve aumento no número de sítios absorvedores, com isto a taxa de redução da luminescência aumentou para de 8,25 % e 9,97 %, respectivamente. Para a amostra com 15 minutos de tratamento térmico esta taxa reduziu para 8,09 %, sugerindo a redução do número

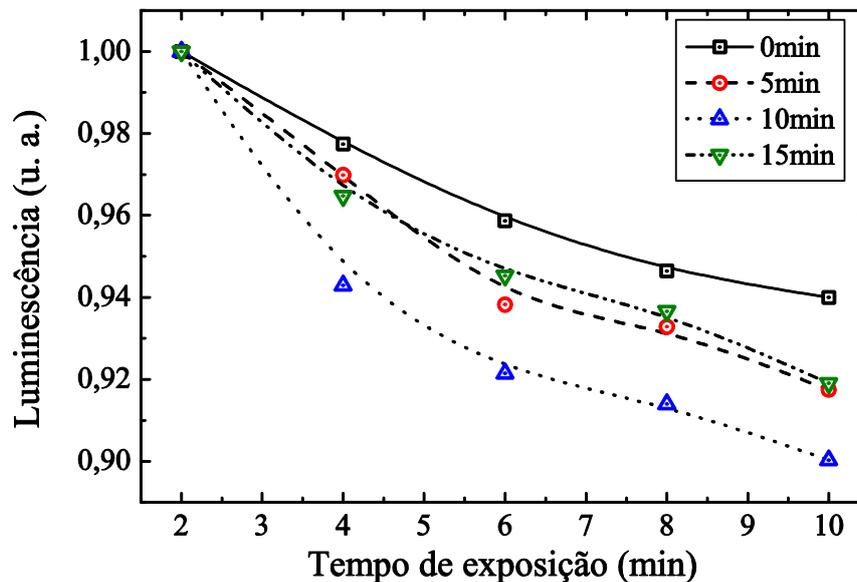
de defeitos na interação. Isto está mostrado na Figura 4.33 e corrobora o que foi visto nas luminescências individualmente.

Figura 4.32 - Espectro de emissão a cada ciclo de medida no intervalo de 400-600 nm. Em que a amostra de PWSA com tratamento térmico de 480 °C de 5, 10 e 15 min era exposta sem interrupção à lâmpada de Xe com bombeamento em 377 nm.



Fonte: Autora da tese.

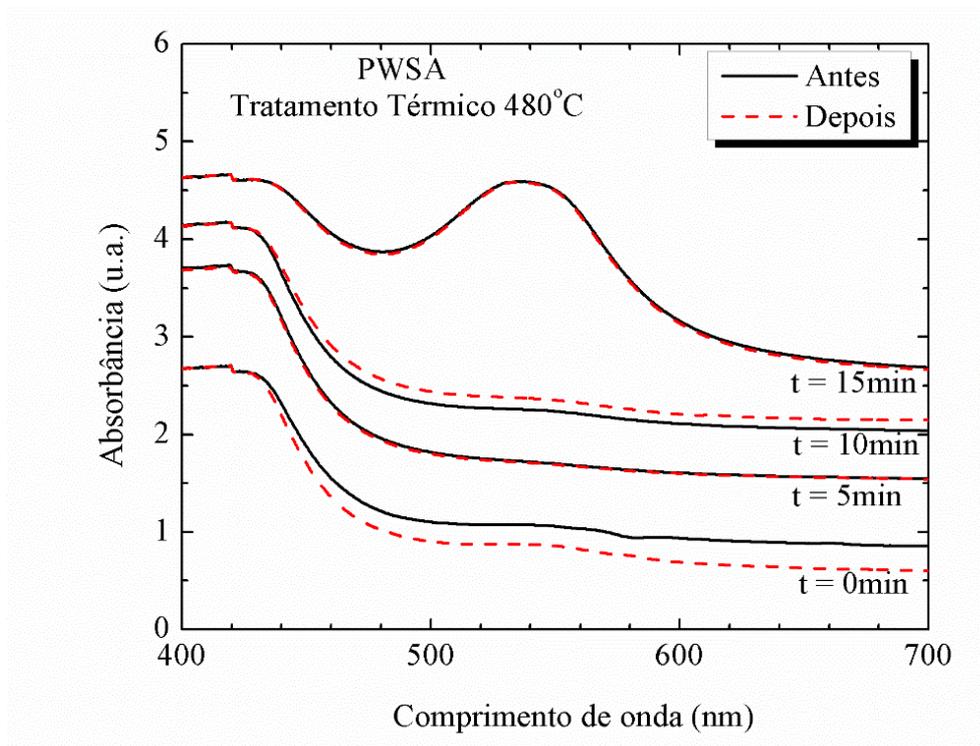
Figura 4.33 - Decaimento temporal da luminescência sob exposição UV à 377 nm para o vidro PWSA com tratamento térmico de 480 °C de 0 à 15 min. As linhas cheias e pontilhadas são apenas para guiar os olhos. Os valores correspondem às áreas das respectivas luminescências normalizadas ao valor do primeiro espectro.



Fonte: Autora da tese.

Para investigar a estabilidade das alterações sofridas nos vidros devido aos tratamentos térmicos, todas as amostras foram expostas à radiação de uma lâmpada de Xe por um período de 10 minutos e observaram-se as alterações nos espectros de absorção. Os espectros foram medidos antes e depois da exposição e os resultados estão mostrados na Figura 4.34. As linhas pretas contínuas são os espectros antes das exposições, e as linhas tracejadas em vermelho são os espectros após as exposições. Durante a exposição, sítios opticamente ativos absorvem radiação excitando elétrons para a banda de condução do vidro de acordo com a relação: $(WO_4^{2-}) \rightarrow (WO_4^{2-})^* + e^-$. Conforme a equação (4.4), na presença de íons de prata Ag^+ este elétron excitado tem duas rotas para relaxação: a primeira é a recombinação $(WO_4^{2-})^* + e^- + Ag^+ \Rightarrow (WO_4^{2-}) + Ag^+$ com a emissão da luminescência em 430 nm. A segunda opção é a captura deste elétron por um íon de prata neutralizando-o de acordo com a relação: $(WO_4^{2-})^* + e^- + Ag^+ \Rightarrow (WO_4^{2-})^* + Ag^0$. Existem ainda no meio outros defeitos que podem atuar como armadilhas para elétrons livres, como por exemplo, a formação de pólarons $(W_x^{5+} W_{1-x}^{6+} O_3)$. Nos vidros PWSA a densidade de armadilhas $N_{(W_x^{5+} W_{1-x}^{6+} O_3)}$ é muito menor do que a densidade de sítios contendo prata N_{Ag^+} . Estes processos de armadilhamento são estáveis, entretanto podem ser destruídos por intensa agitação térmica.

Figura 4.34 - Absorbância antes e depois da medida de luminescência com lâmpada de Xe para o vidro com prata PWSA e tratamento térmico de 5 a 15 min.



Fonte: Autora da tese.

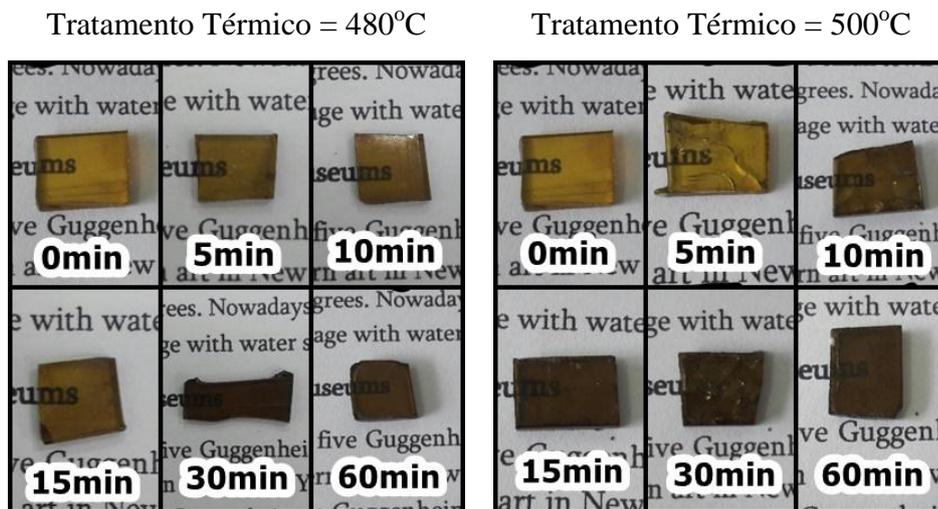
Para entender o comportamento observado na Figura 4.34, considere o meio composto por volumes ΔV pequenos o suficiente para conter pelo menos um defeito opticamente ativo (WO_4^{2-}), contudo tenha uma densidade de defeitos $N_{(W_x^{5+} W_{1-x}^{6+} O_3)}$ e N_{Ag^+} distribuídos homogeneamente no seu interior. Considerando a diferença na densidade de defeitos, a probabilidade do elétron excitado à banda de condução ser capturado por um íon de prata neutralizando-o é maior do que ser absorvido para formar um polaron. No primeiro caso vale a relação $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag^0$, enquanto no segundo ocorre $WO_3 + e^- \Rightarrow W_x^{5+} W_{1-x}^{6+} O_3$. Como as matrizes investigadas têm a mesma composição, é esperado que essas densidades populacionais se mantivessem inalteradas.

O vidro PWSA sem tratamento térmico quando exposto temporariamente à radiação reduz a intensidade da banda de absorção devido à redução na densidade de defeitos N_{Ag^+} como consequência da redução de íons de prata Ag^+ para Ag^0 . Conforme discutido anteriormente na Figura 4.16. A amostra submetida ao tratamento térmico de 5 minutos teve a redução na densidade de íons Ag^+ que por um processo de fusão transfere cargas termicamente para vizinhos criando sítios Ag^0 reduzindo a densidade N_{Ag^+} a priori de sua exposição, mas mantém a relação $N_{Ag^+} \sim N_{(W_x^{5+} W_{1-x}^{6+} O_3)}$. Nesta etapa surge outra densidade que é a da prata neutra, N_{Ag^0} . Desta forma, o vidro praticamente não mostrou alteração. O tempo de tratamento térmico estendido para 10 minutos altera a relação de densidade de defeitos, o que aumenta a probabilidade dos elétrons livres na camada de valência ser capturados elevando a densidade de pólarons ($W_x^{5+} W_{1-x}^{6+} O_3$) e com isto aumentando a absorbância. O tratamento térmico com tempo de 15 minutos mostrou a formação de aglomerados de prata Ag_n^0 fato que muda suas propriedades ópticas (HARB, 2008). Com a redução na interação entre os centros opticamente ativos e os aglomerados de prata aumenta a possibilidade de recombinação das cargas e com isto o aumento na luminescência corroborando com os resultados mostrados nas Figura 4.31 e Figura 4.33. Nesta medida é refletida a redução na sensibilidade dos espectros de absorção.

4.2.2 Tratamento Térmico do Vidro PWSAE

O segundo estudo do processo de formação de aglomerados metálicos foi feito utilizando a matriz PWSE com o acréscimo de prata na sua composição. Dois conjuntos de seis amostras para o vidro PWSAE foram submetidas a tratamento térmico a 480°C e 500°C. De cada conjunto, as amostras foram submetidas a tratamento em tempos diferentes variando de 0 a 60 minutos. Os conjuntos estão mostrados na Figura 4.35 e suas espessuras estão em torno de 0.175 cm. As temperaturas de 480 °C e 500 °C são as de início e fim da transição vítrea, respectivamente. Há um escurecimento em ambos os conjuntos de amostras conforme aumento do tempo de tratamento térmico.

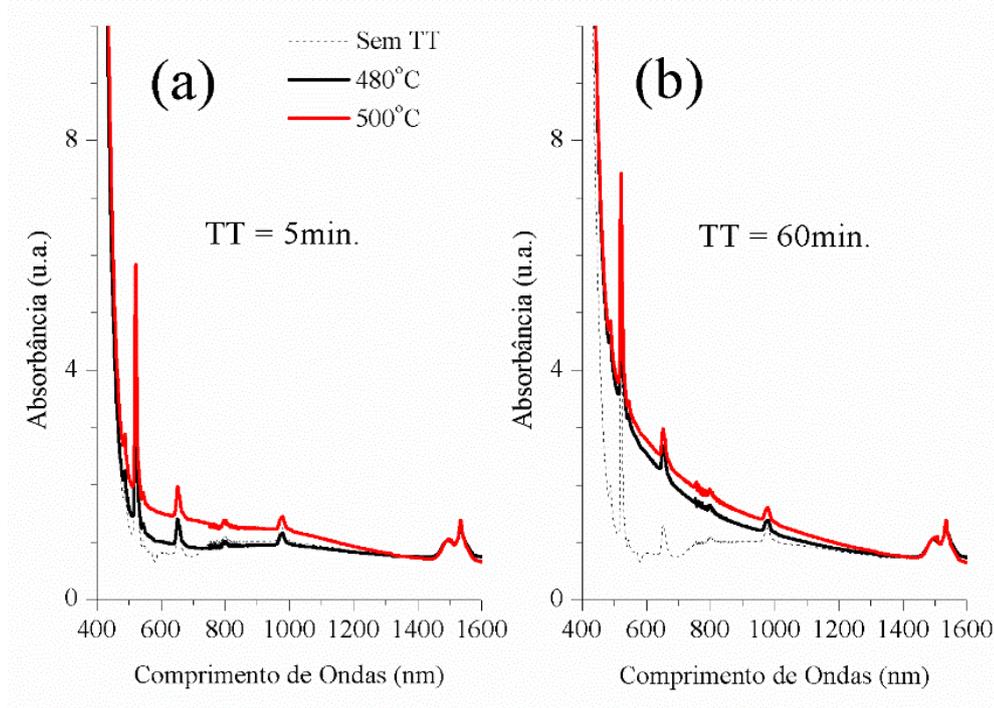
Figura 4.35 - Fotografias das amostras de PWSAE submetidas aos tratamento térmico.



Fonte: Autora da tese.

As amostras expõem uma variação na absorção no UV com o processo de tratamento térmico. Na Figura 4.36 é comparado o efeito do tempo e temperatura nas propriedades das amostras. Para o tempo de 5 minutos e 480 °C (próximo à T_g) quase não há alteração no espectro, como visto na Figura 4.36(a). Em 500 °C para o mesmo tempo de tratamento térmico a alteração foi bem maior. Na Figura 4.36(b) é mostrado pelas curvas que representam a temperatura de tratamento de 480 °C e 500 °C uma proximidade do comportamento dos dois espectros para 60 minutos.

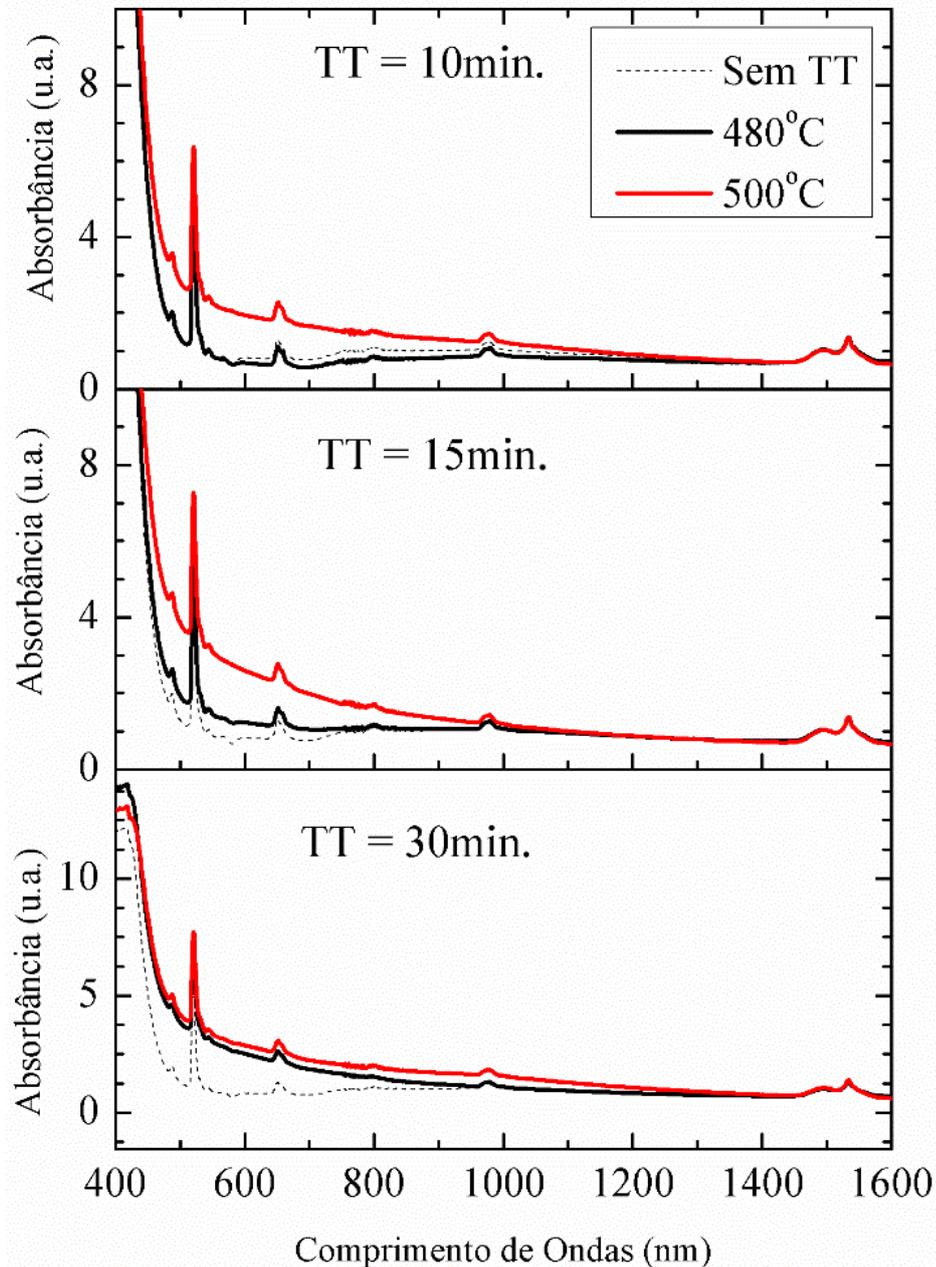
Figura 4.36 - Espectro de absorção para o vidro PWSAE com tratamento térmico de 480 °C e 500 °C para as amostras com 5 min e 60 min de tratamento térmico, respectivamente.



Fonte: Autora da tese.

Os demais resultados de absorção para as amostras com tratamentos térmicos de 10, 15 e 30 min estão especificadas na Figura 4.37. Os tempos de tratamento térmico para as temperaturas de 480 °C e 500 °C foram analisados. Nota-se que para os tempos de 5, 10 e 15 minutos há um distanciamento considerável para as duas diferentes temperaturas de tratamento. Porém, para o tempo de 30 e 60 minutos é visto uma aproximação nos espectros, mostrado tanto na Figura 4.36 quanto na Figura 4.37. Como o vidro tem a mesma composição e ainda as temperaturas 480 °C e 500 °C estão na região de transição vítrea é esperado que os comportamentos fossem parecidos. Isto é caracterizado nos espectros que possuem um tempo de tratamento térmico maior, 30 e 60 minutos, uma vez que este tempo é sugestivo para relaxação do sistema para ambas as temperaturas. Como observado para o vidro PWSA na seção anterior, 4.2.1, o tratamento térmico de 480 °C mostra intensa formação de aglomerados de prata Ag^0 , evidenciado por um aumento da banda de absorção centrada em 535 nm. Para o vidro PWSAE, o espectro mostrado nas Figura 4.36 e Figura 4.37, para a mesma temperatura de 480 °C sofre uma elevação do espectro na região entre aproximadamente 500 nm e 800 nm, principalmente depois dos 15 min de tratamento. Aos 60 min de tratamento a elevação mencionada chega próximo aos 1200 nm. Assim, compreende-se que parte desse aumento espectral se deve à formação de aglomerados de prata Ag_n na região próxima a 535 nm.

Figura 4.37 - Espectro de absorção para o vidro PWSAE com tratamento térmico de 480 °C e 500 °C para as amostras com 10 min, 15 min e 30 min de tratamento térmico, respectivamente.



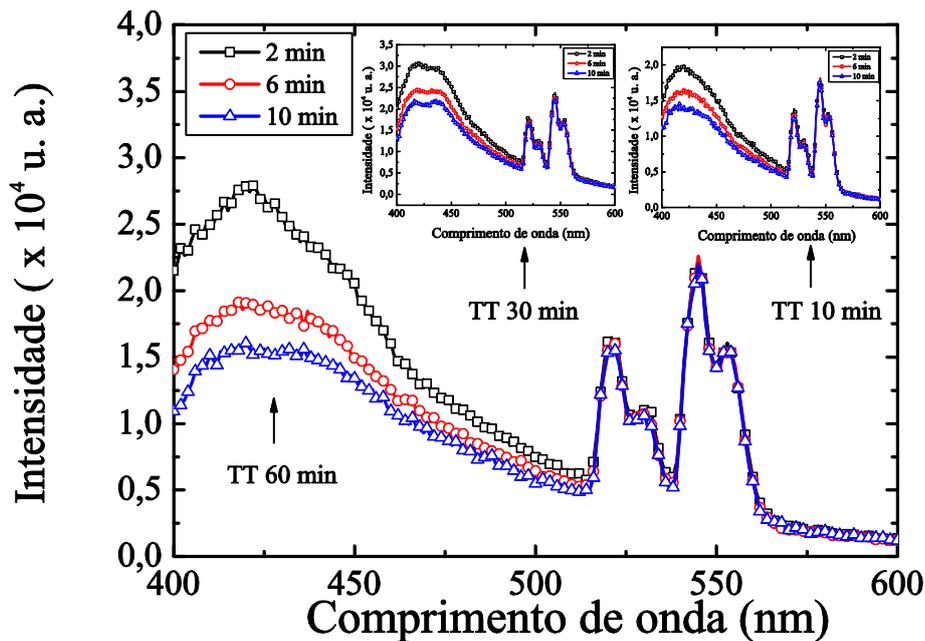
Fonte: Autora da tese.

O tratamento térmico não influencia no espectro do érbio, uma vez que suas bandas de absorção não sofrem nenhuma alteração com a elevação da temperatura. Em contrapartida, com o tratamento térmico há um aumento da intensidade do espectro na região de 500 nm a 1200 nm, aproximadamente. Acredita-se que há contribuição do érbio por interagir com os íons de prata e também com a matriz vítrea através da transferência de carga e energia, como

já descritas na seção 4.1.4. Esta interação permite a formação de mais centros absorvedores. No início do capítulo, a banda de absorção da região centrada em 900 nm foi estabelecida pelos defeitos (WO_4^{2-}) na matriz PW. Para o vidro PWSAE com tratamento térmico o espectro de absorção nessa região se mostra com uma inclinação para a borda de absorção intrínseca do vidro. É sugerido que há formação de (WO_4^{2-}) e Ag_n que contribuem para o espectro apresentado. A temperatura de tratamento térmico de 500 °C da referida região espectral de absorção, entre 500 nm e 1200 nm, adquire comportamento semelhante. Porém, a inclinação já é evidenciada com 5 minutos de tratamento térmico.

A análise para o estudo da luminescência para a banda de 430 nm foi realizada. Inicialmente, a amostra de PWSAE com tratamento térmico de 480 °C de 10, 30 e 60 min foi exposta sem interrupção à lâmpada de Xe com bombeamento em 377 nm a cada ciclo de medida no intervalo de 400-600 nm, vistos na Figura 4.38. Na banda centrada em 430 nm ocorre uma redução considerável na intensidade da emissão e ainda uma mudança na forma da banda. Enquanto os picos de emissão do érbio, 550 nm, aparentemente não variam sua intensidade nem mudam sua forma. Resultados estes estão de comum acordo com estudo do espectro de absorção visto anteriormente.

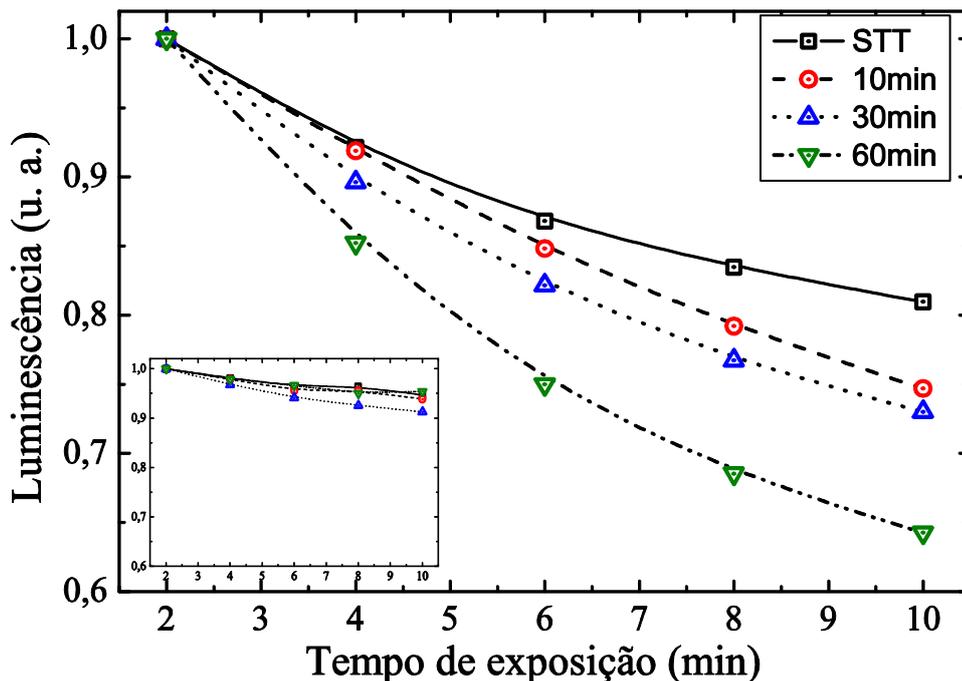
Figura 4.38 - Espectro de emissão a cada ciclo de medida no intervalo de 400-600 nm. Em que a amostra de PWSAE com tratamento térmico de 480 °C de 10, 30 e 60 min era exposta sem interrupção à lâmpada de Xe com bombeamento em 377 nm.



Fonte: Autora da tese.

O decaimento temporal da banda em 430 nm no espectro de luminescência foi analisado por meio do cálculo da área abaixo da curva, Figura 4.39. Nesta, foi observado que esta redução é diretamente proporcional ao tempo de tratamento, ou seja, quanto maior o tempo de tratamento térmico mais rápido é o decaimento. Para o vidro PWSAE sem tratamento térmico ocorreu uma redução em torno de 19,03%. Já para a amostra com 60 min de tratamento térmico há um decaimento de aproximadamente 35,72%. A área foi calculada também para a banda entre 510-600 nm, correspondente aos picos do érbio, inserida na Figura 4.39. Como era esperado o decaimento foi muito pequeno, em torno de 4,57%, se comparado com a região de emissão da matriz vítrea, mostrando que a emissão nessa região possui uma estabilidade maior.

Figura 4.39 - Decaimento temporal normalizado da luminescência sob exposição UV à 377 nm para o vidro PWSAE com tratamento térmico de 480 °C de 0 à 60 min. As linhas cheias e pontilhadas são apenas para guiar os olhos. Os valores correspondem às áreas sob as respectivas luminescências. A figura inserida corresponde a região dos picos do érbio.



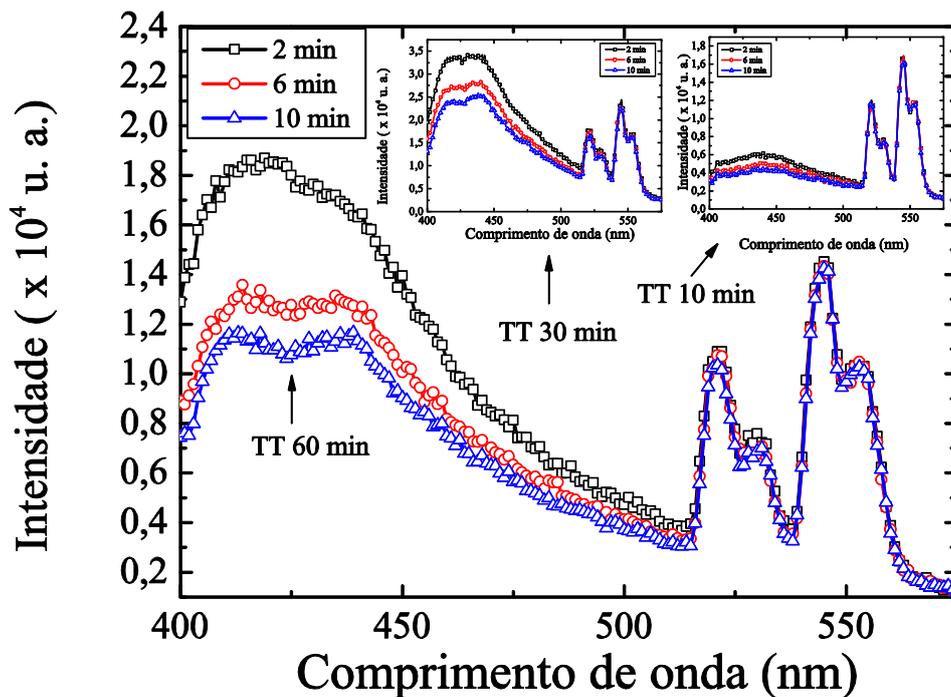
Fonte: Autora da tese.

Como evidenciado na seção 4.1.4, a Figura 4.28 expõe as possíveis relações existentes no vidro PWSAE. As transferências de carga e energia entre o Er^{3+} , Ag^0 , (WO_4^{2-}) e $W_x^{5+} W_{1-x}^{6+} O_3$ proporcionam um aumento da taxa de decaimento da luminescência na banda de 430 nm. Os resultados corroboram com os resultados visualizados na análise do espectro

de absorção. O diferencial da Figura 4.28 para o vidro PWSAE é a maior formação de Ag^0 por meio do tratamento térmico, estudado na seção anterior, 4.2.1. Isto implica em uma maior produção de centros absorvedores. Por exemplo, comparando a redução na luminescência para o tempo de tratamento térmico de 10 min para os vidros PWSA e PWSAE se tem 9,97 %, e 25,31 %, respectivamente. Estes resultados confirmam a análise da influência do érbio na formação de mais centros de cores. E como foi exposto na seção 4.1.3, o érbio age por meio da transferência de energia por excitação ressonante com os defeitos da matriz, (WO_4^{2-}) e $W_x^{5+} W_{1-x}^{6+} O_3$. Além disso, existe a probabilidade de transferência de energia entre os íons de érbio para o de prata, como visto na seção 4.1.4. O efeito da redução no vidro PWSAE se torna bem mais expressivo com um tratamento térmico de 60 minutos, com 35 %.

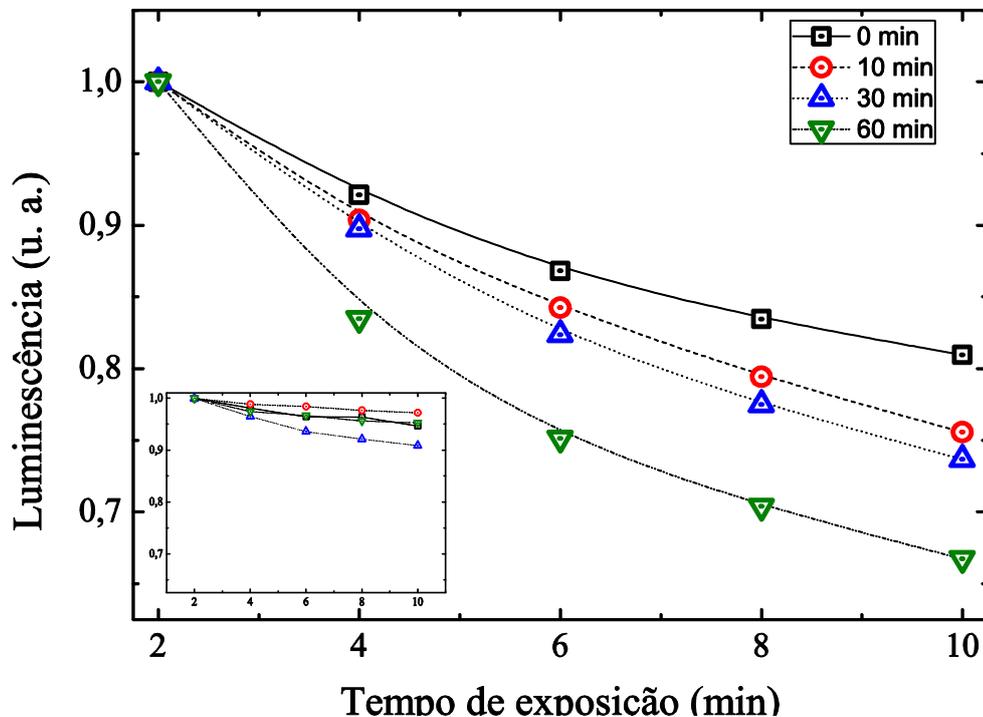
De modo análogo ao tratamento térmico de 480 °C, para a temperatura de 500 °C foram realizadas as medidas na luminescência. As variações na intensidade de emissão ocorreram na banda centrada em 430 nm a cada ciclo de medidas. Em contraste, pouca mudança foi observada nos picos do érbio, como mostra a Figura 4.40. Comportamento semelhante para as duas temperaturas, 480 ° e 500 °C, em ambas as regiões de emissão observadas.

Figura 4.40 - Espectro de emissão a cada ciclo de medida no intervalo de 400-600 nm. Em que a amostra de PWSAE com tratamento térmico de 500 °C de 10, 30 e 60 min era exposta sem interrupção à lâmpada de Xe com bombeamento em 377 nm.



O cálculo da área abaixo das curvas para as duas regiões de emissão foi realizado para as amostras com 500 °C de tratamento térmico. Como esperado, o resultado mostrou um decaimento maior para a região da banda de 430 nm do que entre 500-600 conforme aumento do tratamento térmico, visualizado na Figura 4.41. Para 10 min de tratamento térmico a redução foi de 24,43 % e com o tratamento de 60 minutos houve redução mais acentuada de 33,25 % na banda de 430 nm. Na região das bandas do érbio, 510-600, não há variação considerável, a redução foi de apenas 5,34 %.

Figura 4.41 - Decaimento temporal normalizado da luminescência sob exposição UV à 377 nm para o vidro PWSAE com tratamento térmico de 500 °C de 0 à 60 min. As linhas cheias e pontilhadas são apenas para guiar os olhos. Os valores correspondem às áreas sob as respectivas luminescências. A figura inserida corresponde a região dos picos do érbio.

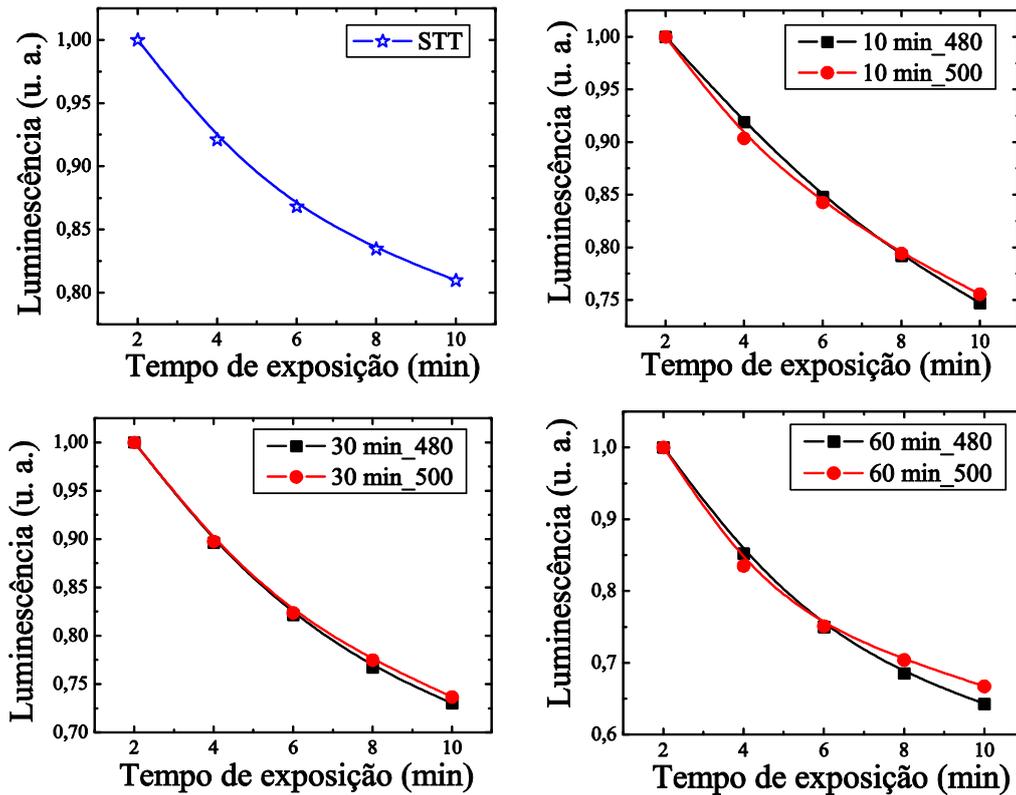


Fonte: Autora da tese.

Não foram encontradas diferenças significativas com relação à redução na luminescência para os dois diferentes tratamentos térmicos, 480 °C e 500 °C. Ambos contribuem para a redução da banda de 430 nm de modo semelhante. A comparação das temperaturas de tratamentos térmicos de 480 °C e 500 °C para cada um dos tempos de tratamento (10, 30 e 60 min) é mostrada na Figura 4.42. Com isso é verificado que os decaimentos são correspondentes, uma vez que as curvas para tais se sobrepõem em todos os tempos de tratamento térmico. Desse modo, pode-se dizer que o intervalo de início e fim da

transição vítrea para o vidro PWSAE não apresenta variações para esse tipo de análise em questão. Isto é, os comportamentos em ambas as temperaturas de tratamentos térmicos são semelhantes no tocante à participação na geração de defeitos no vidro.

Figura 4.42 - Área sob o espectro de emissão para o vidro PWSAE sem tratamento térmico em estrelas e tratamento térmico de 480 °C em quadrados e 500 °C em círculos. As linhas cheias são apenas para guiar os olhos.



Fonte: Autora da tese.

5 ESTUDO DO VIDRO PZABP

Neste capítulo serão investigadas as propriedades fotossensíveis e espectroscópicas do vidro $60\text{P}_2\text{O}_5\text{-}15\text{ZnO}\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{BaO}\text{-}10\text{PbO}$ em mol% (PZABP). O semicondutor ZnO desperta substancial interesse na comunidade de pesquisa em fotossensibilidade em filmes finos cristalinos (KUMAR e SRIVASTAVA, 2017) e nano-policristalinos (THOMAS et al, 2017), com exposição à radiações compreendidas na região espectral entre o ultravioleta (UV) e o visível. Estes estudos combinaram a fotocondutividade, a fotoluminescência e a difração de raio X para observar os efeitos no ZnO. Análises envolvendo heterojunções n-i-p de filmes finos ZnO/Cu₂O (PEIWEI Lv et al, 2013) foram realizadas e caracterizadas pela difração de raio X e espectrofotometria. Além disso, estudos foram desenvolvidos por meio dos centros de recombinação responsáveis pela fotossensibilidade no UV para o ZnO em cristais simples (MARKEVICH et al, 2007).

A estrutura cristalina do ZnO é a wurtzita hexagonal ($a = 0,325$ nm, $c = 0,521$ nm) com átomos de zinco em sítios tetraédricos e átomos de oxigênio em sítios hexagonais (GURAV, 2010). O ZnO exibe emissão de UV, baixo limite de potência para bombeamento óptico e um amplo *gap* ($E_g = 3,4\text{eV}$) emergente de uma alta energia de ligação de excitons de 60 meV que poderia levar à ação *lasing* com base na recombinação exciton mesmo acima da temperatura ambiente. Alguns dos aspectos promissores do ZnO incluem dureza, biocompatibilidade e alta transparência na região visível. É notável por suas características multifuncionais em sistemas piezoelétricos, semicondutores e magnéticos, (KANG, 2007) e (THOMAS et al, 2017).

A matriz PZABP foi estudada por N. O. Dantas por meio de propriedades como o crescimento de nanocristais de ZnTe e a transparência da matriz para uma ampla gama de radiação eletromagnética usada em muitos experimentos, (DANTAS, 2010) e (FREITAS, 2015). Uma abordagem de investigação com os vidros PZABP foi desenvolvida observando a influência nas propriedades de fotoluminescência do Yb^{3+} com nanocristais de ZnTe (pontos quânticos e *bulk-like*) e íons Eu^{3+} , (NETO, 2013). Os achados literários de G. H. Silva indicam a partir dos espectros de absorção e luminescência do vidro PZABP que os íons Eu^{3+} estão bem incorporados na matriz. Em seu trabalho obteve os parâmetros de Judd-Ofelt a partir dos espectros de emissão e absorção, onde retratou que há uma diminuição da simetria do material em torno dos íons Eu^{3+} , (SILVA, 2014). O efeito da concentração de Yb_2O_3 nas propriedades espectroscópicas do sistema vítreo PZABP foi relatado na referência

(PINHEIRO, 2014). No referido trabalho, os resultados apontam o vidro Yb^{3+} : PZABP para aplicações fotônicas ou dispositivos a laser. Ademais, o vidro PZABP pode ser dopado com outros íons de terras raras com emissão no UV e possibilidade de serem sensibilizados pelos íons Yb^{3+} .

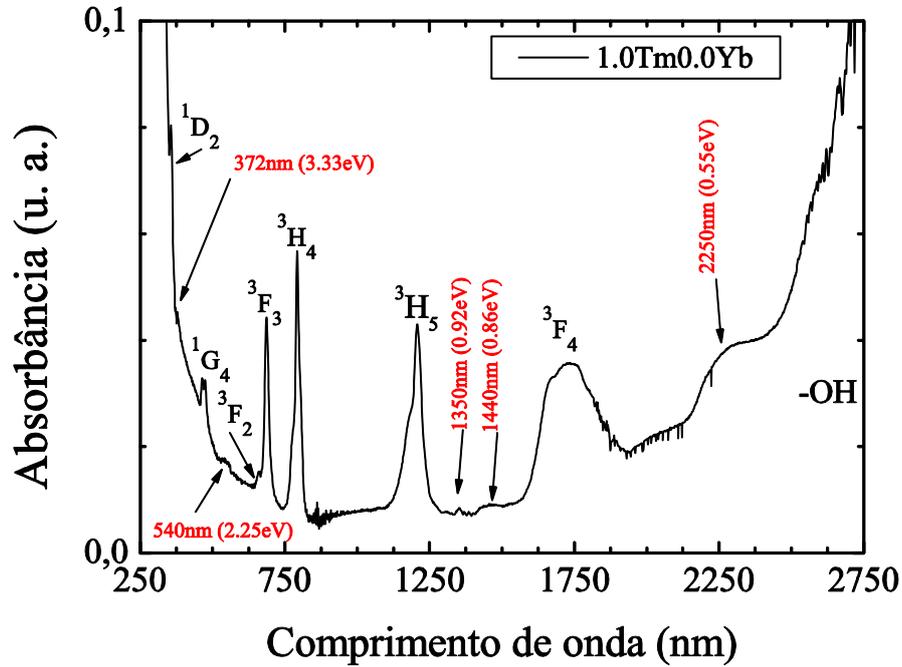
Este capítulo se dedica a investigação das características fotossensíveis do vidro PZABP (60P₂O₅-15ZnO-5Al₂O₃-10BaO-10PbO em mol%). As análises serão feitas por meio da absorção e fotoluminescência no vidro. As moléculas de terras raras Tm₂O₃ e Yb₂O₃ serão incorporadas como dopantes para averiguar a sensibilidade do efeito junto ao ZnO na eficiência da matriz PZABP. Em meio às análises será feito uma comparação dos efeitos fotossensíveis relacionada às duas matrizes fosfato PZABP e PWSA (vista anteriormente).

5.1 Absorção do Vidro PZABP

Qualidades fotossensíveis estão intimamente ligadas ao comportamento da absorção do vidro. Após irradiação de fótons, pode ocorrer uma mudança estrutural no vidro que altera sua absorção óptica. As medidas de absorção para o vidro PZABP foram realizadas com o espectrofotômetro Perkin Elmer Lambda 1050 UV/Vis/NIR. Inicialmente foi acrescentado ao vidro PZABP dopado com 1.0 peso% do íon Tm³⁺, dessa forma foi possível visualizar suas bandas típicas de absorção na Figura 5.1. Absorvendo do estado fundamental ³H₆ identificam-se as bandas ³F₄ (1725 nm), ³H₅ (1210 nm), ³H₄ (793 nm), a banda termicamente acoplada ³F_{2,3} (686 nm), ¹G₄ (473 nm) e ¹D₂ (356 nm). Além dessas bandas foram identificadas outras cinco que foram atribuídas à matriz, são elas em 372 nm (3,33 eV), 540 nm (2,25 eV), 1350 nm (0,92 eV), 1440 nm (0,86 eV) e 2250 nm (0,55 eV). Estas foram reportadas na literatura com investigação de fotossensibilidade em cristais ZnO (MARKEVICH et al, 2007).

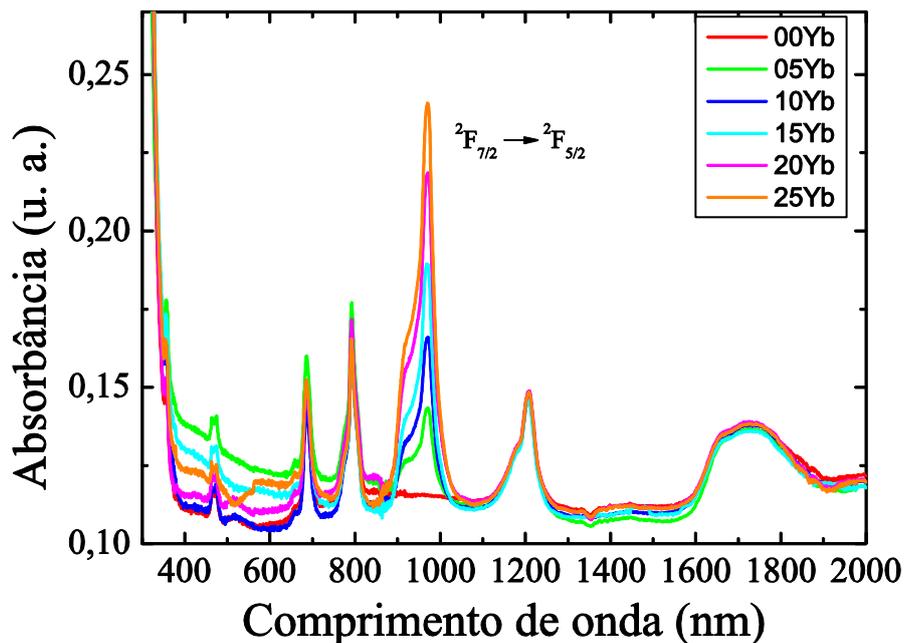
A adição do íon Yb^{3+} ao vidro PZABPTm mostrou no espectro de absorção sua banda em 980 nm correspondente ao nível $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ visualizada na Figura 5.2. Como esperado, há aumento na intensidade da banda em 980 nm proporcional ao aumento da concentração de itérbio, de 0.0 a 2.5 peso%. Na Figura 5.2 é perceptível pelo espectro que o acréscimo do íon Yb^{3+} não influencia nas bandas de absorção do túlio. Estas possuem ainda mesma forma e mesma intensidade conforme a concentração de Yb^{3+} aumenta.

Figura 5.1 - Espectro de absorção do vidro PZABPTm com as bandas de absorção do íon Tm^{3+} : $^3\text{F}_4$ (1725 nm), $^3\text{H}_5$ (1210 nm), $^3\text{H}_4$ (793 nm), $^3\text{F}_{2,3}$ (686 nm), $^1\text{G}_4$ (473 nm) e $^1\text{D}_2$ (356 nm).



Fonte: Autora da tese.

Figura 5.2 - Espectro de absorção do vidro PZABPTmYb com destaque na absorção do íon Yb^{3+} no comprimento de onda de 980 nm ($^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$).



Fonte: Autora da tese.

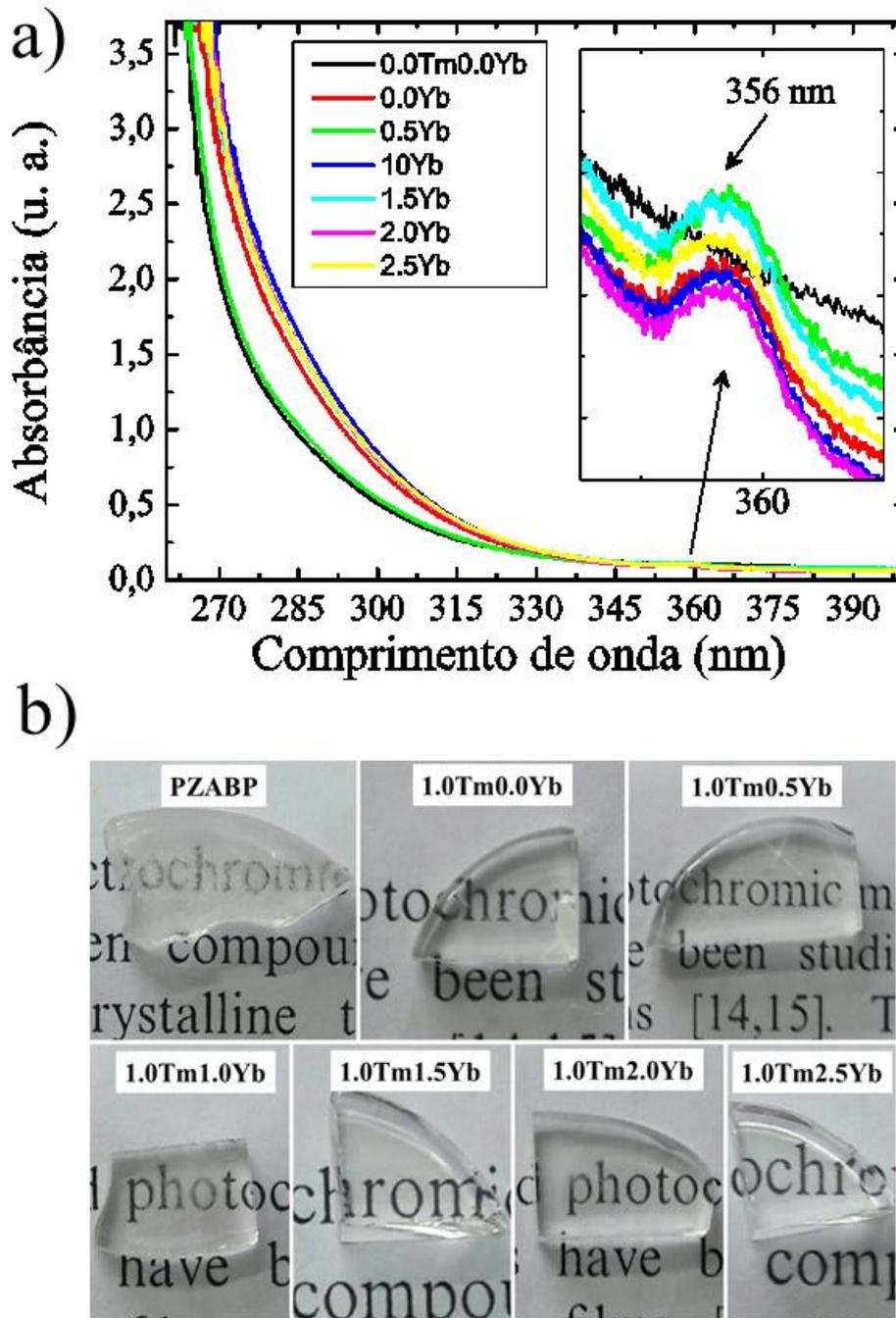
Uma atenção deve ser dada a inclinação que ocorre na região entre 400-600 nm comparando a amostra com 0.0 peso% do íon Yb^{3+} com as demais concentrações. Isto sugere possíveis interações dos constituintes da matriz que absorvem nesta região com o íon terra rara contribuindo nas propriedades fotossensíveis do vidro (MARKEVICH, 2007 e 2016).

O vidro apresenta transparência significativa mostrada na Figura 5.3a com borda da janela óptica de absorção próxima a 275 nm. Não há distinção a olho nu das amostras quanto a sua coloração com o acréscimo dos íons de túlio e itérbio observado na fotografia da Figura 5.3b. Os estudos feitos por A. S. Pinheiro mostraram que mesmo para altas concentrações de itérbio, o vidro PZABP é quase transparente da faixa do visível ao ultravioleta profundo, podendo ser dopado com outros íons de terras raras com emissão no UV sensibilizados pelos íons Yb^{3+} , (PINHEIRO, 2014).

Um detalhamento da influência do Yb^{3+} no vidro PZABPTm foi feito com base na análise da região correspondente ao *band gap* de energia que está ilustrada na Figura 5.3a. Nota-se pela rampa de inclinação do espectro, região próxima de 270 nm, que com a adição das concentrações menores de itérbio até de 0.5 e 1.0 peso% há variação na transparência do vidro, com deslocamento para o vermelho. Contudo, para concentrações maiores, acima de 1.0 peso% de Yb^{3+} , as variações são menos expressivas.

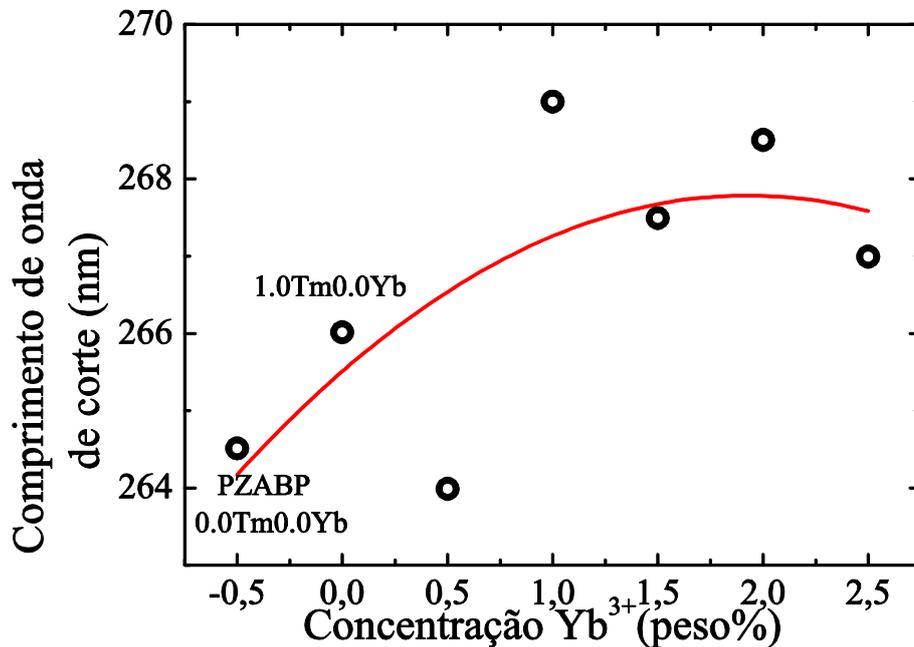
O comprimento de onda de corte em função da concentração foi avaliado no limite de saturação da borda fundamental de absorção, visualizado na Figura 5.4. Nas concentrações iniciais, até 1.0 peso% de Yb^{3+} , ocorre a maior mudança do comprimento de onda de corte, de 264 nm a 269 nm. Conforme adicionado 2.5 peso% de Yb^{3+} , houve uma pequena redução para 267 nm. Com o aumento da concentração de Yb^{3+} há uma variação entre aproximadamente 5,01 nm. Valor este relativamente pequeno se comparado com a variação do comprimento de onda de corte de 50 nm do vidro PWSA vista no capítulo anterior. Esta análise mostra que a inclusão de itérbio e túlio pouco altera as características do material. As evidências indicam que a modificação está na margem de erro das medidas até 1.0 peso% de Yb^{3+} . O deslocamento do comprimento de onda de corte mostra-se como inalterado para concentrações acima de 1.0 peso% de Yb^{3+} . Dessa forma, há um pequeno desvio para o vermelho do comprimento de onda de absorção, com pouca redução da janela óptica do vidro.

Figura 5.3 - a) Localização da Energia de *Gap* e de Urbach no espectro de absorção do vidro PZABP. A figura inserida mostra a região do comprimento de onda de 356 nm ($^3H_6 \rightarrow ^1D_2$). b) Fotografia das amostras para o vidro PZABP com de 1.0 peso% de Tm^{3+} e variando de 0.0 a 2.5 peso% do íon Yb^{3+} .



Fonte: Autora da tese.

Figura 5.4 - Comprimento de onda de corte do vidro PZABPTmYb em função da concentração dos íons de Tm^{3+} e Yb^{3+} . A curva vermelha é apenas um guia para os olhos.



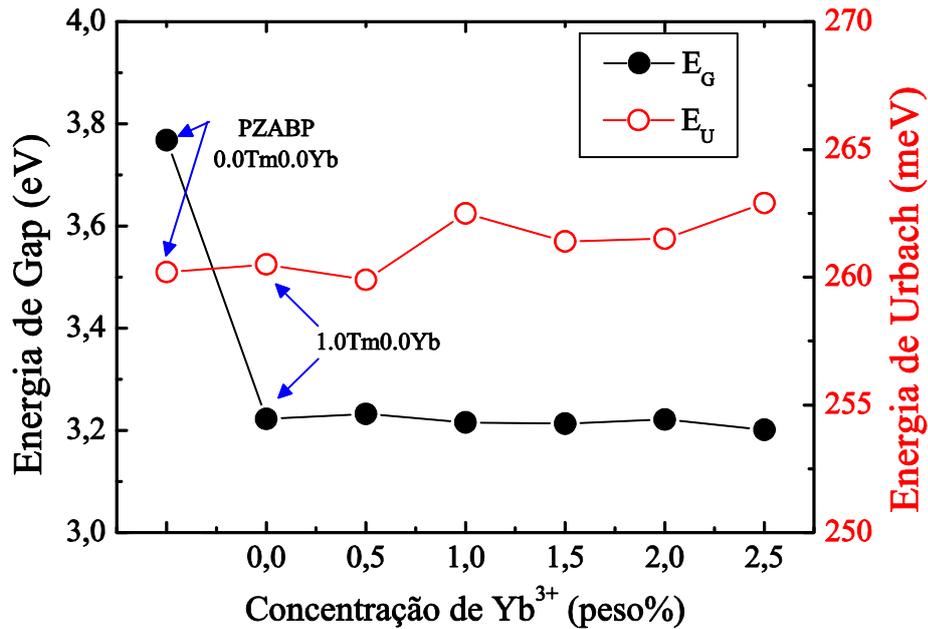
Fonte: Autora da tese.

O modelo de Davis-Mott, (DAVIS e MOTT, 1970), foi utilizado para medir a energia de *gap* para o vidro puro (00Tm00Yb) no valor de 3.7 eV (330 nm). A adição de óxido de Túlio (Tm_2O_3) na proporção de 1,0 peso% reduziu o *band gap* para 3.2 eV (385 nm), redução de ~15%, como pode ser visualizado na Figura 5.5. Por outro lado, a adição de óxido de Ítérbio entre 0,5 peso% até 2,5 peso% praticamente não afeta a energia de *gap* do vidro permanecendo com o valor de 3.2 eV. Este comportamento pode ser entendido baseando-se na variação da composição e o efeito da eletronegatividade dos dopantes.

A. L. Allred (ALLRED, 1961) estudou os valores das eletronegatividade dos elementos baseados em dados termoquímicos. O comportamento de redução da eletronegatividade dos elementos dentro de um grupo específico foi determinado. Esta regra só não foi obedecida dentro de três grupos: o do Boro (B, Al, Ga, In, Tl), do Carbono (C, Si, Ge, Sn, Pb) e dos Lantanídeos (Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). No caso dos Lantanídeos o valor é crescente na série, entretanto os elementos Pm, Eu, Tb e Yb não apresentam valores de eletronegatividades. Esta alternância é explicada em termos dos efeitos de contração dos Lantanídeos e dos metais de transição. Estas contrações levam a um aumento na força de atração entre o núcleo e os elétrons na fronteira covalente do átomo. A configuração eletrônica do estado degenerado das camadas de valência dos átomos de Al ou

Si é composta por $3s^2 3p^{1,2}$, enquanto a dos átomos de Ga ou Ge é $4s^2 3d^{10} 4p^{1,2}$. Isto garante que suas camadas sejam mais compactas se comparadas com Al ou Si aumentando sua eletronegatividade. Alteração semelhante ocorre com os átomos de In e Tl, neste caso é o surgimento da camada $4f^{14}$ para o Tálcio.

Figura 5.5 - Energia de *gap* representada por esferas pretas preenchidas e energia de Urbach por esferas vermelhas abertas para o vidro PZABPTm com variação do íon Yb^{3+} .

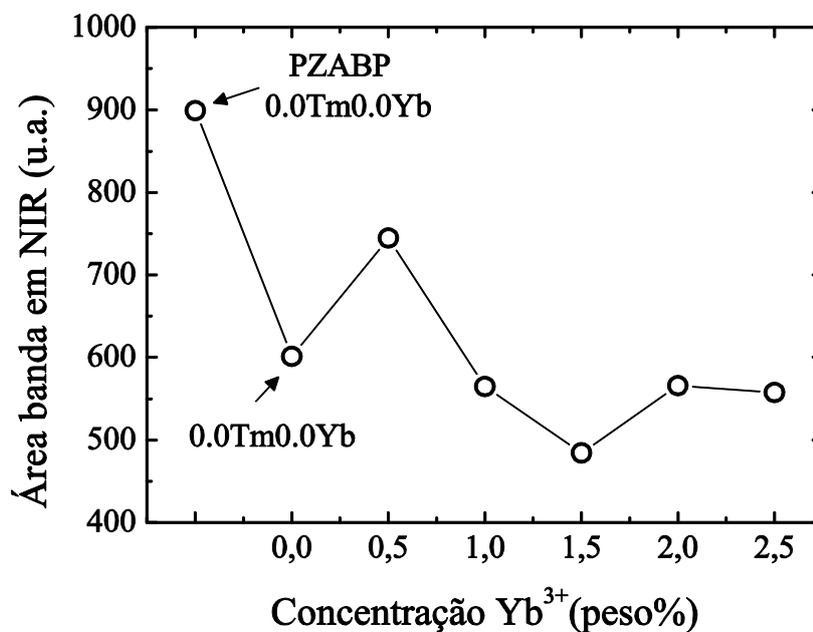


Fonte: Autora da tese.

Conforme mostrado na Figura 5.5, a redução do band gap do vidro devido à adição de íons de Túlio pode ser atribuída ao valor de sua eletronegatividade (1.25). Uma vez que íons formadores de rede da matriz tenham valores menores. Os componentes dos vidros PZABP tem as respectivas eletronegatividade: P = 2.19, Al = 1.61, Zn = 1.65 e Ba = 0.89. A eletronegatividade dos íons de túlio (1.25) quando na proximidade dos íons de Ba (0.89) interfere na distribuição eletrônica da camada de valência, o que tende à redução no *band gap*. Como mostrado por A. L. Allred (ALLRED, 1961), do ponto de vista da influência da eletronegatividade dos átomos, a inclusão dos íons de Yb não afeta de forma mensurável esta configuração eletrônica da camada de valência. Do ponto de vista estrutural, a quantificação de defeitos, ou estados localizados, é medida pela energia de Urbach, (URBACH, 1953). Não foram observadas variações nos valores da energia de Urbach nos resultados da Figura 5.5. O valor encontrado de (261 ± 1) meV está aquém dos erros de medida típicos de 5%.

Conforme visto nos espectros de absorção, na região do infravermelho próximo (IFP), a partir de 2000 nm existe uma larga banda de absorção atribuída aos modos vibracionais dos radicais hidroxila (-OH). Foi calculada a área sob cada curva que mostrou uma redução na quantidade de radicais conforme aumento da concentração dos dopantes, observado na Figura 5.6. Como em geral os íons terras raras apresentam alto número de coordenação, altas concentrações de dopantes tendem a reduzir o número de radicais livres. Estes resultados são somente um indicativo do efeito, pois não se tem o espectro completo para melhor avaliá-lo. O fato da densidade de estados localizados não ter alterado, conforme mostrado nas medidas da energia de Urbach, e ter havido redução na quantidade de radicais hidroxila sugere que os possíveis defeitos causados pelos dopantes foram compensados pela redução de OH.

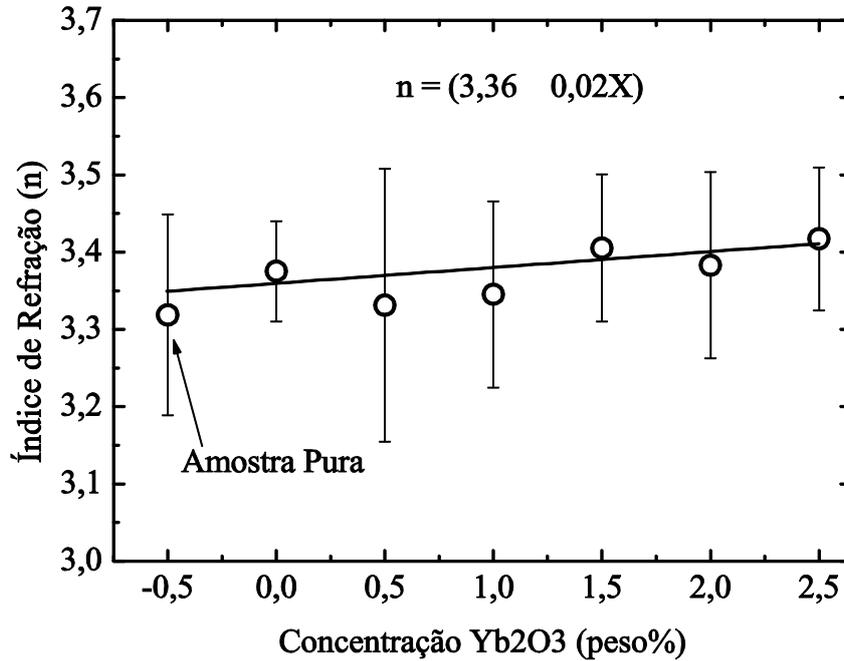
Figura 5.6 - Redução da banda OH em função da concentração de Yb_2O_3 .



Fonte: Autora da tese.

A densidade do vidro se mostrou inalterada com a dopagem dos íons terras raras. O valor encontrado foi de $(3,37 \pm 0,02) \text{ g/cm}^3$. As medidas estão mostradas na Figura 5.7 e foram realizadas utilizando o princípio de Arquimedes com três diferentes meios para submersão. Foram utilizados os valores tabelados das densidades a 20°C , água ($\rho = 0,99823 \text{ g/cm}^3$), acetona ($\rho = 0,791 \text{ g/cm}^3$) e glicerol ($\rho = 1,2613 \text{ g/cm}^3$). O valor encontrado da amostra pura com $3,35 \text{ g/cm}^3$, aumentando numa taxa de $0,02 \text{ g/cm}^3$ até a dopagem máxima com o valor de $3,41 \text{ g/cm}^3$. A variação foi inferior a 2%, que está abaixo dos erros de medidas típicos.

Figura 5.7 - Densidade do vidro PZABP em função da concentração dos íons de Tm^{3+} e Yb^{3+} .



Fonte: Autora da tese.

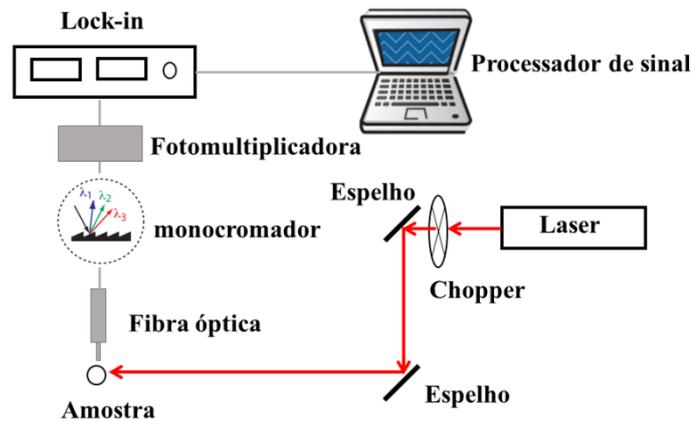
5.2 Fotossensibilidade Do Vidro PZABP

A fotossensibilidade pode ser um fenômeno comum em materiais dopados com terras raras por meio da manifestação do fotoescurecimento como a formação de uma grande banda de absorção através das janelas espectrais VIS e NIR durante a operação do laser, degradando assim a eficiência do laser e a potência de saída. Um dos estudos nessa área aponta que a contaminação por túlio, por exemplo, pode induzir fotoescurecimento em laser de fibra contínua dopado com itérbio por meio da transferência de energia de íons de itérbio (Yb^{3+}) (PERETTI et al, 2010). Além disso, a fotossensibilidade registrada por meio da ação laser operando no visível já foi estudada por M. Nalim (NALIM et al, 2006) em vidros $SbPO_4WO_3$. Em sua análise, ele observou mudanças no coeficiente de absorção em tempo real usando diferentes comprimentos de onda do laser de Ar-ion e avaliou este material como promissor para aplicações em gravação óptica 3D.

Neste trabalho, o efeito fotossensível para o vidro PZABP com o acréscimo de moléculas de Tm_2O_3 e Yb_2O_3 como dopantes foi observado por meio da análise do coeficiente

de absorção em função do tempo. O vidro foi submetido a uma radiação laser cw UV com bombeio em 355 nm e observada a resposta para o comprimento de onda de 355 nm. O arranjo experimental é mostrado na Figura 5.8, em que foi utilizado um monocromador para seleção do comprimento de onda de bombeamento após a passagem pelas amostras, uma fotomultiplicadora para detecção do sinal e um amplificador lock-in para aquisição e digitalização das medidas.

Figura 5.8 - Aparato experimental para a análise de absorção em função do tempo do comprimento de 355 nm sob excitação laser de 355 nm.



Fonte: Autora da tese.

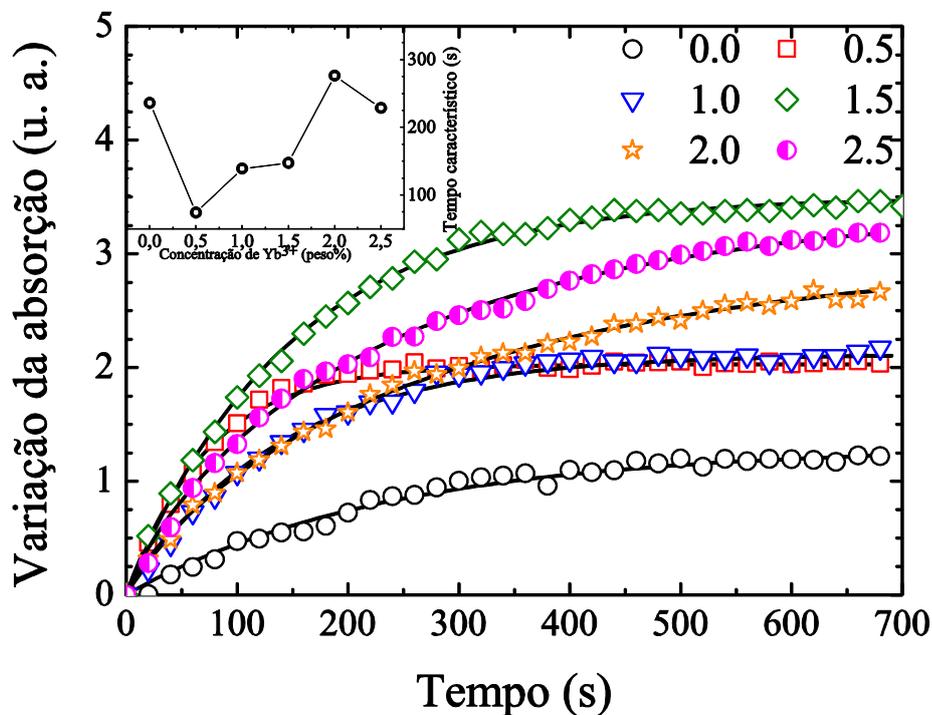
A evolução temporal da variação do coeficiente de absorção para as amostras com aumento da concentração de itérbio são mostrados na figura 5.9. A medida considera a razão entre a medida inicial, $Abs(t_0)$ (absorção no tempo 0 s) e $Abs(t_i)$ que é a série temporal de absorção nos diversos tempos subsequentes t_i , para amostras com espessura l , por meio da seguinte relação:

$$\Delta\alpha = \frac{1}{l} Abs \left(\ln \left(\frac{Abs(t_0)}{Abs(t_i)} \right) \right) \quad (5.1)$$

As medidas foram feitas considerando os parâmetros: potência de bombeamento de aproximadamente 60 mW, ou menor, e laser operando em 355 nm no regime Mode-Locked (120MHz). As medidas aquisiçãoaram dados numa frequência de 2Hz durante 700 segundos de excitação, observando o comprimento de onda de 355 nm. Os resultados evidenciam fortes efeitos de saturação com o tempo. Como observado na figura 5.9, o máximo coeficiente de absorção cujo valor $\sim 3.0 \text{ cm}^{-1}$ para a amostra 1.0Tm1.5Yb; enquanto o menor coeficiente de absorção foi observado na amostra com apenas túlio em sua dopagem, 1.0Tm0.0Yb, cujo valor é da ordem de 1.0 cm^{-1} . Contudo, nesta análise não foi identificada uma correlação

direta entre a concentração de óxido de itérbio e o máximo valor do coeficiente de absorção. Por outro lado, a evolução temporal do efeito de absorção mostra que, para as concentrações mais altas o tempo para atingir a saturação tem uma tendência a ser maior do que o tempo de formação para as menores concentrações. O tempo característico de saturação das curvas do coeficiente de absorção é mostrado no detalhe da Figura 5.9 foi determinado por ajuste de curvas exponenciais tendo o tempo como parâmetro de ajuste. O resultado evidencia que, para amostras dopadas com Yb^{3+} entre 0.5-2.5 em peso%, este tempo variou entre 50 s e 250 s.

Figura 5.9 - Absorção em função do tempo para o comprimento de onda de 355 nm sob excitação laser de 355 nm com 60 mW de potência em função da concentração de Yb^{3+} variando de 0 a 2.5 peso%.



Fonte: Autora da tese.

O ajuste de curva foi feito também utilizando a função logística, conforme descrita por L. J. Reed e J. Berkson (REED e BERKSON, 1928) para descrever a cinética da absorção. Os resultados dos ajustes desta função permitem comparação qualitativa com modelo teórico da cinética de fotoescurecimento (*Photodarkening*) em vidros calcogenetos investigado por S. Ducharme et al (DUCHARME et al, 1990). A forma funcional da função logística adotada descreve vários fenômenos cuja tendência é apresentada por rápidas taxas de aumentos iniciais da variável independente até atingir um máximo e depois tendendo assintoticamente a um valor de saturação. A função logística utilizada é dada por:

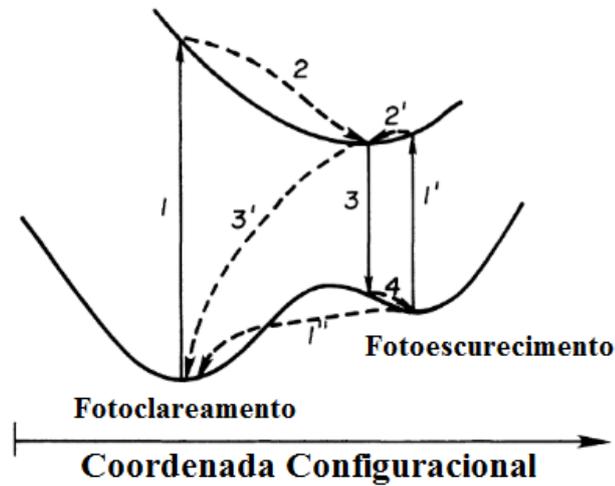
$$y - d = \frac{K}{1 + Ce^{-rt}} \quad (5.2)$$

Neste caso, a evolução temporal da variável y corresponde ao coeficiente de absorção medido. O valor assintótico do coeficiente de absorção (α_∞) descrito na equação 5¹ da referência (DUCHARME et al, 1990) é equivalente ao parâmetro K da equação de ajuste. De acordo com o modelo proposto, este parâmetro está diretamente relacionado à densidade de sítios disponíveis com propriedades de fotoescurecimento (N_s). A quantidade descrita pela constante d deve ser subtraída algebricamente de y ; é essa diferença ($y-d$) que varia logisticamente com t . Em uma situação experimental, pode-se pensar em d como um elemento incorporado a cada determinação observacional de y . Esta variável está associada às perdas intrínsecas do material que são independentes do efeito de fotoescurecimento. Nos dados experimentais estes valores foram subtraídos, por isso foi adotado $d = 0$. O parâmetro r é associado à taxa intrínseca da reação; é de fato K vezes a taxa na qual y está mudando, expressa como uma fração do produto ($y-d$) pela diferença entre K e ($y-d$). C é uma constante de integração, dependendo matematicamente da escolha da origem do eixo, e variando em qualquer experimento com o valor da observação inicial.

O modelo proposto por Ducharme et al (DUCHARME et al, 1990) para descrever o efeito de fotoescurecimento leva em consideração o diagrama de coordenadas configuracional descrito na Figura 5.10 mostrando a variação do estado fundamental e estado excitado do diagrama de energia de um elétron ligado quando o campo cristalino é distorcido. Nesta análise consideramos o processo direto de excitação eletrônica, que consiste na absorção de um fóton, conforme descrito pelo passo 1 na Figura 5.10. Os sítios com propriedades fotossensíveis podem ter diversas origens, pode ser defeitos pré-existentes ou sítios/ligações de átomos ordinários de um vidro ideal. O processo de excitação após a absorção do fóton segue com a relaxação vibracional em uma nova configuração no estado excitado (passo 2), seguida de relaxação eletrônica (passo 3), seguida de relaxação para um metaestado configuracional do defeito (passo 4). O defeito pode ser “apagado” por meio de duas rotas: a excitação eletrônica seguindo os passos 1’, 2’ e 3’; assim como devido a processos puramente térmicos, como o passo 1’”.

¹ $\alpha_\infty = \sigma_d N_s \left(\frac{1 - \sigma_s / \sigma_d}{1 + \sigma_s \eta_d / \sigma_d \eta_s} \right)$

Figura 5.10 - Diagrama de coordenadas configuracional de energia de um elétron ligado quando o campo cristalino é distorcido com a variação do estado fundamental e estado excitado.



Fonte: Adaptada de Ducharme et al, 1990.

A equação de taxa descrevendo esses efeitos de criação, apagamento e relaxação do defeito pode ser descrita por:

$$\frac{\partial N_d(t)}{\partial t} = (N_s - N_d) \sigma_s \eta_s \left(\frac{I}{h\nu} \right) - \sigma_d \eta_d N_d \left(\frac{I}{h\nu} \right) - \Gamma_T N_d \quad (5.3)$$

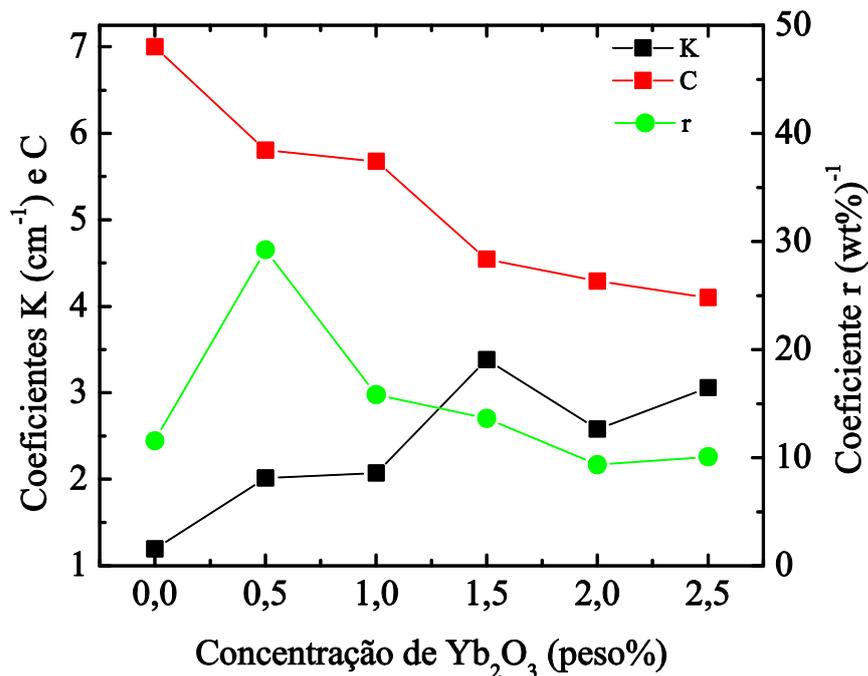
Onde N_s é a densidade do número de sítios fotossensíveis, valor constante e inerente à composição do vidro; N_d é a densidade de sítios sob efeito do fotoescurecimento; $\sigma_{s,d}$ são as seções de choque de absorção das respectivas transições, $\eta_{s,d}$ correspondem às eficiências quânticas, e Γ_T é a taxa de relaxação térmica dos defeitos. Por meio do ajuste destas curvas utilizando o método dos mínimos quadráticos com a equação da Função Logística foram encontrados na Figura 5.11 os valores para os parâmetros K , C e r .

De acordo com o modelo proposto na referência (DUCHARME et al, 1990), a normalização da equação (5.3) permite relacionar o efeito de saturação observada no coeficiente de absorção com os parâmetros da função logística. O parâmetro K pode ser relacionado com a saturação do coeficiente de absorção por meio de

$$K \propto \alpha_\infty = \sigma_d N_s \left(\frac{1 - \sigma_s / \sigma_d}{1 + \sigma_s \eta_d / \sigma_d \eta_s} \right) \quad (5.4)$$

Desta forma, pode-se associar o comportamento do valor medido de K ao aumento na densidade de defeitos (N_s) cuja característica favoreça o surgimento do efeito de fotoescurecimento. O comportamento das demais amostras é visualizado na Figura 5.11. Os quadrados pretos correspondem ao parâmetro K , os círculos verdes o parâmetro r , enquanto a constante C é representada pelos quadrados vermelhos. A redução observada no parâmetro r (círculos verdes da Figura 5.11) está em concordância com o ajuste exponencial mencionado anteriormente, mostrando que há um aumento no intervalo de tempo para atingir o ponto de saturação. Na Figura 5.9 é visto o comportamento temporal da absorção devido ao efeito de fotoescurecimento das amostras com a variação da dopagem de Yb_2O_3 na composição do vidro. O comportamento evidencia o efeito de saturação devido à densidade de sítios fotossensíveis.

Figura 5.11 - Parâmetros K , C e r determinados pelo método de ajuste dos mínimos quadrados da função logística em função da concentração de itérbio, variando de 0 a 2,5 peso%.



Fonte: Autora da tese.

Os resultados encontrados nas seções anteriores com relação ao comprimento de onda de corte e o índice de refração mostram que os íons de itérbios não interferem de forma efetiva nas propriedades ópticas da matriz vítrea. Além disso, foi mostrado na Figura 5.5 que não há variação na energia de Urbach, consequência de não haver produção de novos estados localizados (defeitos). Por outro lado, a Figura 5.6 mostra que a adição de dopantes favorece a

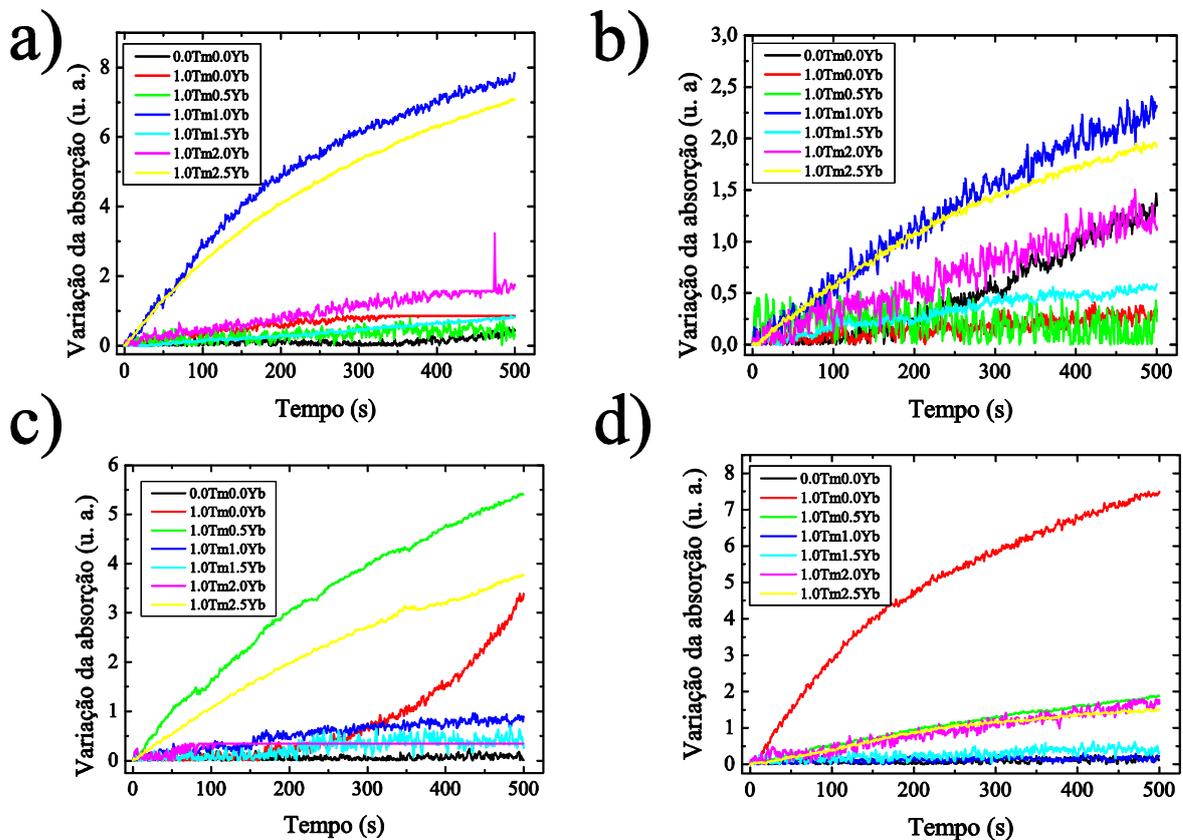
redução dos defeitos devido à hidroxila. Isto justifica o fato de que, apesar de não haver variação do número de defeitos no vidro, há um aumento dos estados localizados que favorecem o efeito de fotoescurecimento. Um fato a ser registrado é que o efeito fotossensível pode ter origem das contribuições do ZnO na matriz vítrea, uma vez que sua ação já mostrou características de fotossensibilidade em filmes finos e cristais (MARKEVICH, 2007).

O aumento das concentrações de Yb mostrou que apesar de todas as amostras exibirem o efeito fotossensível não há uma correlação entre os resultados. Uma investigação feita em 2007 por B. Morasse (MORASSE et al, 2007) das características espectrais e o comportamento temporal do fotoescurecimento na fibra de itérbio para os comprimentos de onda de bombeamento em 977 nm bombeado por laser no infravermelho em 1047 nm observou que a inversão dos íons de itérbio é um parâmetro crítico na ocorrência de fotoescurecimento. Em seu estudo sugeriu que a comparação da luminescência cooperativa da fibra de alto e baixo fotoescurecimento é causada por aglomerados de itérbio que emitem radiação UV. A dependência do fotoescurecimento com a concentração de itérbio também se correlaciona com a geração de radiação UV por aglomerados. Semelhanças nas fibras de itérbio irradiadas diretamente pela luz ultravioleta e pela luz bombeada em 977 nm também apoiaram esta suposição.

Vale salientar ainda que o bombeamento é ressonante com a banda de absorção do Tm^{3+} , correspondente ao comprimento de onda de 356 nm (nível 1D_2), destacado na Figura 5.3a. Já o itérbio não absorve nesta região de excitação, 355 nm, pode apenas ser sensibilizado pelo túlio através da transferência de energia. Como consequência espera-se que haja contribuição significativa da absorção do túlio nesta análise. No estudo de R. Peretti (PERETTI et al, 2010) foi demonstrado experimentalmente que os efeitos de fotoescurecimento podem resultar da presença de íons de Tm^{3+} que são excitados para níveis emissores de UV devido a processos de conversão ascendente em cascata ou ESA. A presença de túlio mesmo em níveis de contaminação em fibra dopada com itérbio contribuiu extensivamente para o fotoescurecimento. Isso é consistente com várias observações relatadas anteriormente sobre a dependência do fotoescurecimento na potência operacional e na concentração de terras raras (JETSCHKE et al, 2007), bem como com o efeito do érbio no fotoescurecimento (MORASSE et al, 2007) e a relação entre a absorção do hospedeiro do vidro em UV e fotoescurecimento (ENGHOLM, and L. NORIN, 2008). Diante disso, uma análise da transferência de energia do túlio para o itérbio por meio do espectro da luminescência será feita na próxima seção para auxiliar na compreensão dos resultados.

Uma segunda análise foi desenvolvida e os resultados encontrados para a intensidade da variação da absorção estão mostrados na Figura 5.12. De modo geral, as curvas indicam comportamento semelhante ao encontrado na Figura 5.9, com aumentos significativos da intensidade no coeficiente de absorção que tendem a um ponto de saturação. Embora seja evidente que, se for feita uma comparação da Figura 5.9 e da Figura 5.12 para cada concentração, não se observa reprodução nos comportamentos das curvas. Nas Figura 5.12a e Figura 5.12b as medidas foram consecutivas com pausa de alguns segundos na excitação. Depois de aproximadamente 24 horas foram realizadas novas medidas expressas nas Figura 5.12c e Figura 5.12d, consecutivas e com pausa da excitação por alguns segundos. Isto pode ser consequência da danificação permanentemente das amostras por meio da ação do laser. Esta suposição pode ser justificada pela menor intensidade do efeito de fotoescurecimento observados.

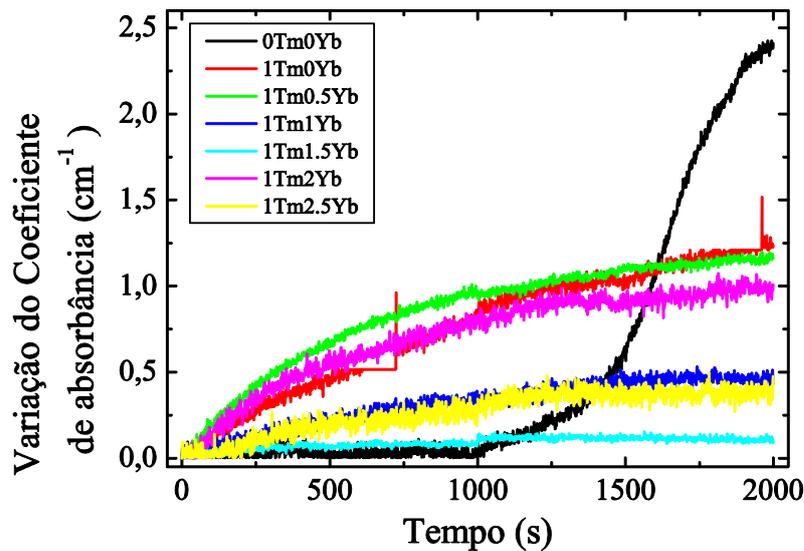
Figura 5.12 - Absorção em função do tempo com o comprimento de onda de 355 nm fixado e sob excitação laser de 355 nm com 60 mW de potência em função da concentração de Yb^{3+} variando de 0 á 2.5 peso%. Na figura, a) e b) ilustram medidas consecutivas com pausa na excitação, após 24 horas foram realizadas novas medidas mostradas em c) e d).



Fonte: Autora da tese.

Para tentar reverter o efeito provocado pelo laser nas amostras, estas foram submetidas à tratamentos térmicos à 300 °C realizados por cerca de 1 h. Deste modo, novas medidas foram realizadas com a mesma excitação de 355 nm, contudo a potência foi elevada para 100 mW. Novamente a fotossensibilidade é registrada por um aumento na intensidade seguido de saturação das curvas em todas as amostras com um comportamento semelhante ao visto nos gráficos anteriores, porém a intensidade dos coeficientes de absorção não foi reproduzida como mostrado na Figura 5.13. Um novo tratamento térmico de 300 °C foi realizado nas amostras por um período de 2h. Ainda assim, a reprodução dos efeitos não foi registrada. Tratamento com temperatura mais elevada, acima da temperatura de transição vítrea (T_g), por exemplo, não faria sentido visto que influenciaria na modificação das propriedades do vidro. Desse modo, não foi possível reverter o efeito fotossensível ocorrido nas amostras devido à excitação laser.

Figura 5.13 - Absorção em função do tempo para o comprimento de onda de 355 nm sob excitação laser de 355 nm em função da concentração de Yb^{3+} variando de 0 á 2.5 peso%.

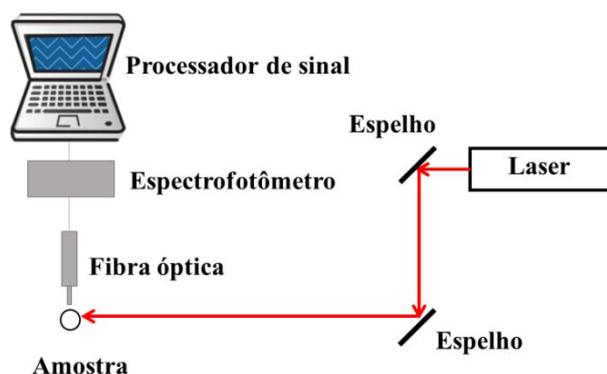


Fonte: Autora da tese.

5.3 Luminescência do Vidro PZABP

As medidas iniciais de luminescência envolveram a excitação do vidro PZABPTm com o laser cw UV bombeando em 355 nm. Este comprimento de onda é responsável pela excitação e emissão dos íons de Tm^{3+} . O aparato experimental está exposto na Figura 5.14. Neste, os elementos utilizados foram dois espelhos, uma fibra óptica para a coleta do sinal para o espectrofotômetro Thorlabs CCS200/M Compact Spectrometer, com resolução de medida entre o ultravioleta e o infravermelho próximo (200-1000 nm).

Figura 5.14 - Aparato experimental para a análise das linhas de emissão do vidro PZABPTmYb sob excitação laser de 355 nm.

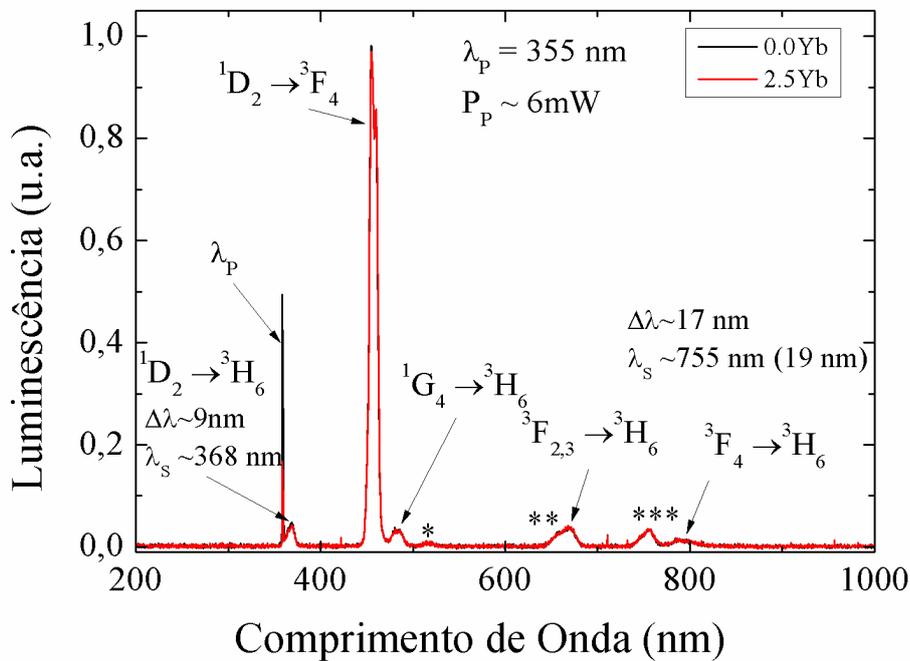


Fonte: Autora da tese.

As linhas de emissão do Tm^{3+} foram bem visíveis para uma potência de 6 mW. As bandas indicadas na Figura 5.15 correspondem a transições radiativas dos íons de túlio. O bombeamento corresponde à absorção do estado fundamental $^3H_6-^1D_2$, e as emissões radiativas são associadas às bandas $^1D_2-^3H_6$ (366 nm), $^1D_2-^3F_4$ (455 nm), $^1G_4-^3H_6$ (480 nm), $^1G_4-^3F_4$ (650 nm), $^3F_{2,3}-^3H_6$ (664 nm) e $^3F_4-^3H_6$ (790 nm). Conforme se observa na Figura 5.15, a dopagem com os íons de itérbio não afetaram a forma de linha das luminescências do túlio. As bandas marcadas com asteriscos (517 nm, 667 nm, 755 nm) foram identificadas como transições referentes aos defeitos criados na matriz envolvendo as moléculas de ZnO. Os estudos de I. V. Markevich et al (MARKEVICH, 2007 e 2016) em centros de fotossensibilidade em cristais ZnO encontraram bandas de luminescência semelhantes, centradas em 500 nm, 620 nm e 720 nm. Em seu trabalho mediu a condutividade sem iluminação e a fotocondutividade do material e detectou uma intensa banda de absorção centrada em 350 nm envolvendo transferência de cargas, uma vez que se encontra dentro da

banda de condução do material. Esta banda se estende entre 330-390 nm. No trabalho de Markevich foi constatado ainda que a banda em 620 nm mostrou o mesmo decaimento temporal da fotocondutividade, enquanto as outras bandas apresentaram tempo de relaxação menor. Foi evidenciado ainda que os cristais de ZnO com bandas em 620 nm mais intensas apresentaram fotosensibilidade mais eficientes. As medidas feitas por ele com a variação de potência de bombeamento não mostraram alterações de intensidades relativas dentro do mesmo espectro e não houve deslocamento do pico de emissão.

Figura 5.15 - Espectro de emissão do PZABPTm na cor preta com 0.0 % de Yb^{3+} peso% e na figura inserida em vermelho com 2.5 peso% de Yb^{3+} . Ambos excitados com laser em 355nm e potência de 6 mW.

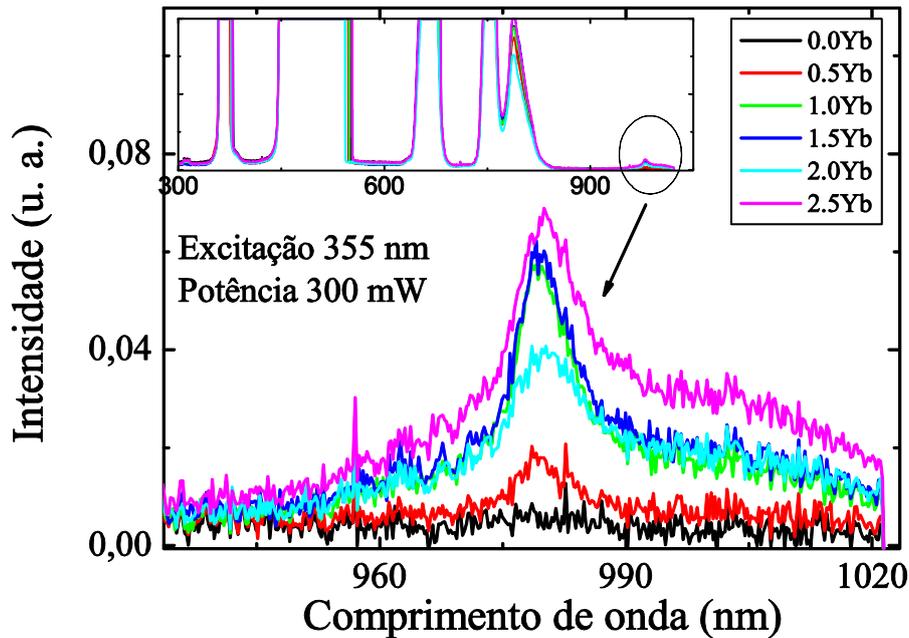


Fonte: Autora da tese.

Com a variação da concentração dos íons de Yb^{3+} no vidro PZABPTm é possível avaliar sua provável emissão em 980 nm (${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$) devido à excitação dos íons de Tm^{3+} em 355 nm. Com a potência de 6 mW não foi possível visualizar a banda característica do itérbio para a concentração 2.5 peso% de Yb^{3+} , resultado verificado no espectro em vermelho na Figura 5.15. Comparando os dois espectros, com 0.0 e 2.5 peso% de Yb^{3+} , praticamente não há diferença na região entre 900 e 1000 nm. A partir de 30 mW de potência a emissão da banda de 980 nm do Yb^{3+} se torna visível com intensidade fraca. Enquanto que a banda de 455 nm do Tm^{3+} satura. Com a potência elevada no nível de saturação em 300 mW foi possível visualizar na Figura 5.16 o espectro com a banda em 980 nm para o Yb^{3+} . Apesar de a intensidade da emissão ainda ser fraca, a banda cresce com o aumento da concentração,

conforme já esperado. Dessa forma, compreende-se que a transferência de energia do Tm^{3+} para Yb^{3+} não é muito eficiente, pois é necessária uma alta potência para visualizá-la comprometendo as bandas de emissão do Tm^{3+} com a saturação.

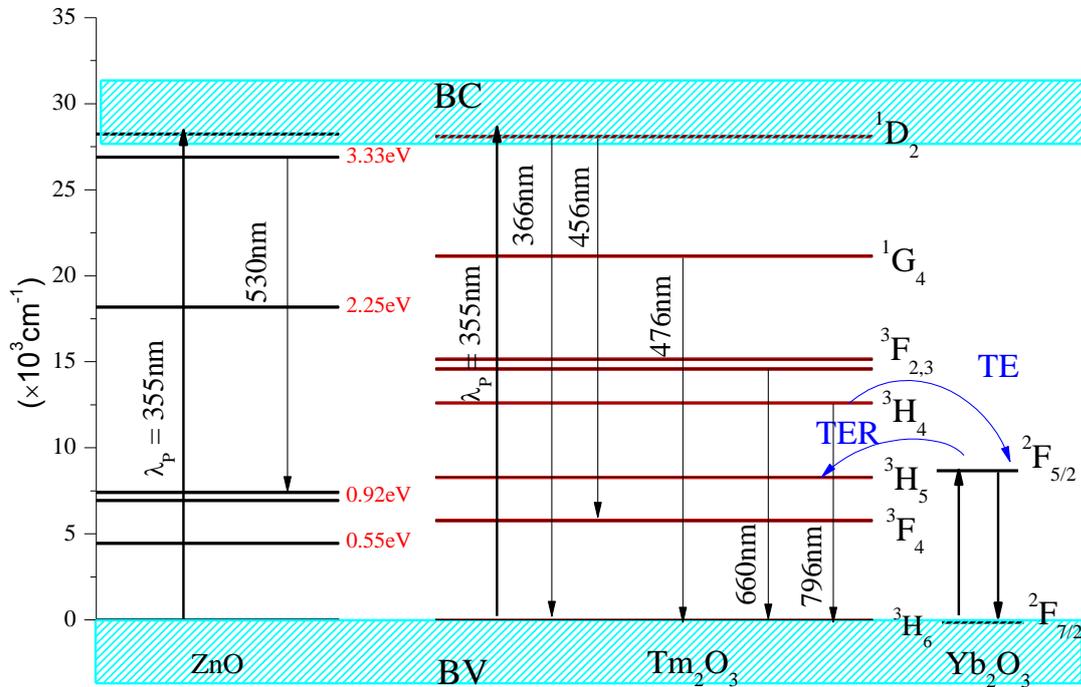
Figura 5.16 - Espectro de emissão do PZABPTm com variação do Yb^{3+} de 0 a 2.5 peso% com laser em 355 nm e potência de excitação 300 mW.



Fonte: Autora da tese.

O diagrama de níveis do ZnO , Tm_2O_3 e Yb_2O_3 está ilustrado na Figura 5.17 mostrando as bandas de emissão identificadas nos espectros de fotoluminescência para o vidro PZABPTmYb. Para a excitação em 355 nm, o ZnO pode emitir em 530 nm como está ilustrado na Figura 5.17. Nesta está representada ainda a transferência de energia (TE) do Tm^{3+} para Yb^{3+} ocorrendo do nível $^3\text{H}_4 \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ possibilitando emissão em 980 nm ($^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$). Uma das razões para a fraca emissão em 980 nm é devido à ressonância dos níveis $^2\text{F}_{5/2}$ e $^3\text{H}_5$. Com isso, há uma probabilidade de ocorrer transferência de energia reversa (TER) do $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^3\text{H}_5$, dificultando a emissão em 980 nm. As demais emissões do Tm^{3+} são ilustradas pelos níveis de energia na Figura 5.17, revelando os decaimentos dos seguintes níveis: em 356 nm ($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$), 455 nm ($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$), 475 nm ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$), 650 nm ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$), 664 nm ($^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6$) e 793 nm ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$).

Figura 5.17 - Diagrama de níveis do ZnO, Tm₂O₃ e Yb₂O₃ com destaque na transferência de energia (TE) do Tm³⁺ para Yb³⁺ e transferência de energia reversa (TER) do Yb³⁺ para o Tm³⁺.

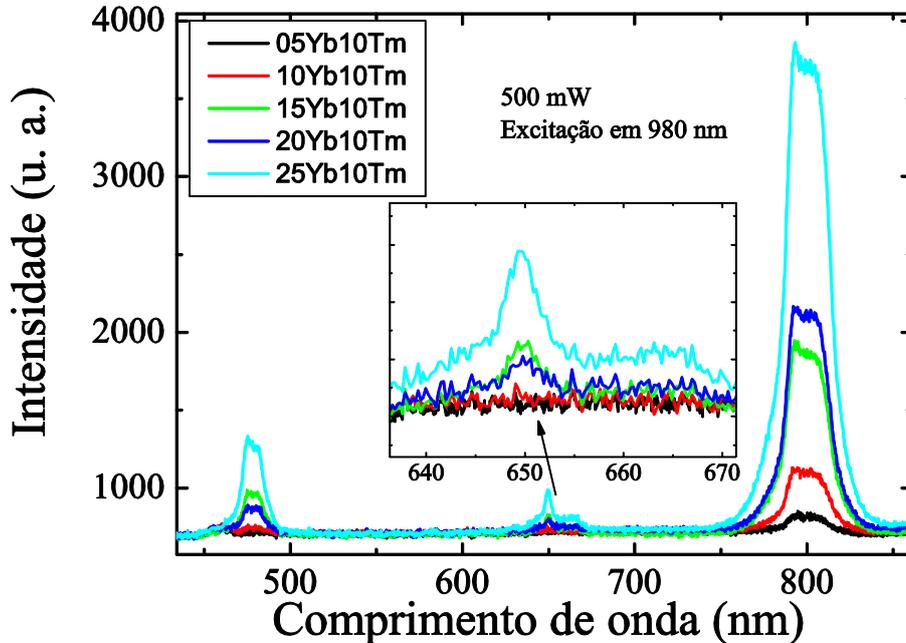


Fonte: Autora da tese.

Embora não tenha sido tão eficiente o Tm³⁺ foi excitado em 355 nm e contribuiu para a emissão do Yb³⁺ em 980 nm. Por outro lado, com excitação em 980 nm há uma boa transferência de energia do Yb³⁺ para o Tm³⁺ mostrada inclusive em trabalhos anteriores utilizando uma vidro semelhante (REGO-FILHO, 2017). O aumento da concentração de Yb³⁺ aumenta a intensidade da emissão do Tm³⁺ em todas as três bandas. A estrutura dos dois níveis de energia do Yb³⁺ providencia uma alta eficiência de absorção da fonte de excitação, com baixo decaimento não radiativo. Desse modo, a eficiência da transferência de energia do Yb³⁺ para o Tm³⁺ pode chegar a 73% de acordo com o que foi estudado nos trabalhos das seguintes referências (LOIKO et al, 2016) e (JACINTO et al, 2007). Tendo conhecimento dessas informações, os vidros PZABPTmYb foram bombeadas por um laser cw em 980 nm sob uma potência de 500 mW. Devido ao processo de conversão ascendente (*upconversion - UC*), consequência da transferência de energia do Yb³⁺ para o Tm³⁺, são visualizadas na Figura 5.18 as bandas do Tm³⁺ em 476 nm (¹G₄ → ³H₆), 650 nm (¹G₄ → ³F₄), 664 nm (³F_{2,3} → ³H₆) e 793 nm (³H₄ → ³H₆). Os níveis de energia da Figura 5.19 mostram como são sugeridos os processos de transferência de energia do Yb³⁺ para o Tm³⁺ que ocorrem na região visível e

do infravermelho próximo. Os resultados encontrados são conhecidos pela literatura, (JACINTO et al, 2007) e (REGO-FILHO, 2017).

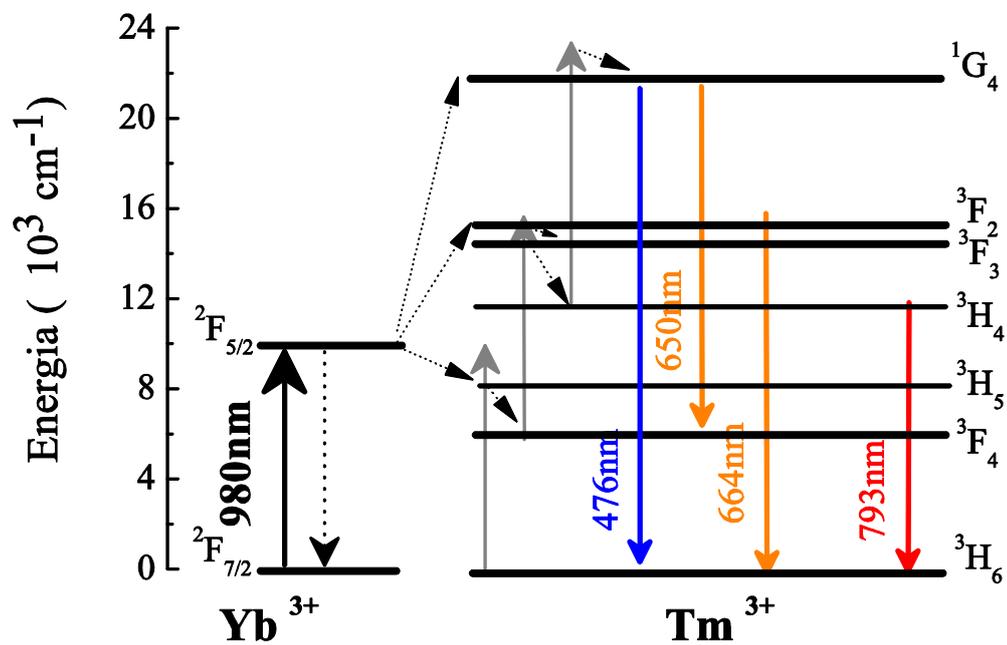
Figura 5.18 - Luminescência UC para a variação de concentração do Yb^{3+} (de 0 a 2.5 peso%) e com Tm^{3+} fixo em 1.0 peso% para um a potência de 500 mW.



Fonte: Autora da tese.

Em suma, estes resultados mostram que a adição dos íons de Yb na composição do vidro PZABPTm afetou as propriedades fotossensíveis do mesmo. Embora os resultados vistos para a energia de Urbach não tenham evidenciado mudanças significativas para defeitos no vidro ao inserir o itérbio. Os demais resultados tanto com excitação em 355 nm como em 980 nm também evidenciaram que o vidro PZABPTmYb apresenta comportamento luminescente dentro do esperado em termos de transferência de energia do Tm para o Yb e vice versa. Apesar disso, o coeficiente de absorção demonstrou variação com limite de saturação quando o vidro foi excitado em 355 nm por um intervalo de tempo de aproximadamente 700 s. Este efeito foi permanente, pois não foi possível recuperar a memória da intensidade com tratamento térmico do vidro.

Figura 5.19 - Linhas de emissão do Yb^{3+} e do Tm^{3+} com destaque na transferência de energia (TE) do Yb^{3+} para o Tm^{3+} .



Fonte: Autora da tese.

6 CONCLUSÕES

A fotossensibilidade presente em vidros fosfato advém da facilidade com que esses vidros podem gerar oxigênios não ligados (NBO) por meio da despolimerização de sua rede com a introdução de alguns metais de transição. O NBO funciona como armadilha para buracos, uma vez que o efeito fotossensível ocorre quando há formação de centros de cores por um elétron ou um buraco aprisionado em um defeito ou impureza no sítio da matriz vítrea. As transições para os estados excitados através da absorção da luz podem ser feitas por esse aprisionamento de cargas, frequentemente no visível ou porções do infravermelho próximo do espectro. Os vidros fosfatos apresentam diversas conformações em suas estruturas básicas cristalinas dependentes das propriedades elétricas de seu entorno.

As propriedades fotossensíveis foram abordadas e comparadas em duas matrizes fosfato, $\text{NaPO}_3 \cdot \text{WO}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{AgNO}_3$ (PWSA) e $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{BaO} \cdot \text{PbO}$ (PZABP). A fotoluminescência temporal foi investigada na matriz PWSA dopada com moléculas de érbio (Er_2O_3). Uma segunda análise do efeito de fotoescurecimento envolveu a absorção temporal no vidro fosfato PZABP co-dopado com moléculas de túlio (Tm_2O_3) e itérbio (Yb_2O_3). Os centros de recombinação responsáveis pela fotossensibilidade nos vidros fosfatos foram estudados com ênfase na influência nos metais de transição WO_3 e ZnO , e nos terras raras nas respectivas matrizes.

No vidro PWSA, o efeito da composição química da matriz sobre sua fotossensibilidade foi estudado. Uma intensa banda de absorção que se estende de 400-1500nm foi observada na matriz $\text{NaPO}_3 \cdot \text{WO}_3$ (PW) devido ao WO_3 com tendência de formação de polarons ($W_x^{5+} W_{1-x}^{6+} O_3$). Esta banda foi reduzida com a adição de Sb_3O_2 , produzindo a matriz $\text{NaPO}_3 \cdot \text{WO}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$ (PWS) através da reação de oxidação $2(W_x^{5+} W_{1-x}^{6+} O_3) + \sum Sb_2^y O_y \xrightarrow{h\nu} 2W^{6+} O_3 + Sb_2^{3+} O_3$ com o antimônio Sb^{5+} reduzido para o Sb^{3+} e os dois elétrons oxidando os dois vizinhos W^{5+} . Este resultado foi confirmado por meio de medidas de EPR em que a diminuição da banda de ressonância atribuída a W^{5+} ocorreu com a adição de antimônio em até 6 % mol. O efeito da inclusão de antimônio mostrou alterações na distribuição eletrônica da matriz reduzindo os valores da energia de *bandgap*. A redução foi de ~2,75 eV para ~1,50 eV com a adição de ~6% mol de Sb_3O_2 . Praticamente não afetando o *bandgap* para maiores dopagens. A formação de estados localizados devido à dopagem foi mostrada pela energia de Urbach com comportamento semelhante ao *bandgap*. Os defeitos,

ou estados localizados, aumentaram de 200 meV para 350 meV com aumento de Sb_3O_2 até 6%mol, mantendo-se estável até a maior dopagem em 20 %mol de Sb_3O_2 . Logo, o comportamento de saturação observado para os estados localizados foi razoável, pois os defeitos contidos na matriz são esperados em apenas pequenas porções da concentração total de WO_3 . Ainda assim, permanecem defeitos na estrutura cristalina com a configuração do tipo (WO_4^{2-}) que são decorrentes de falhas na formação da estrutura cristalina de WO_6 devido a oxigênios não ligados e são opticamente ativos do ponto de vista de efeitos fotossensíveis.

A análise do comportamento temporal da luminescência em ~430 nm mostrou sob a condição de bombeamento em 377 nm que o vidro PW contém grande quantidade de defeitos $(\text{W}_x^{5+} \text{W}_{1-x}^{6+} \text{O}_3)$, apresentando decaimento temporal pronunciado da luminescência. Isto foi atribuído à formação $\text{WO}_3 + e^- \rightarrow (\text{W}_x^{5+} \text{W}_{1-x}^{6+} \text{O}_3)$, além da absorção causada pelos defeitos existentes $\text{W}_A^{5+} + \text{W}_B^{6+} + h\nu_S \rightarrow \text{W}_A^{6+} + \text{W}_B^{5+}$ transferindo cargas entre vizinhos. O comportamento da luminescência para os vidros PWS também foi observado com aumento considerável de sua estabilidade temporal do sinal com redução dos sítios W^{5+} . Os defeitos (WO_4^{2-}) , quando excitados, injetam cargas livres dentro da banda de condução $(\text{WO}_4^{2-}) + h\nu_p \rightarrow (\text{WO}_4^{2-})^* + e^-$ que relaxa ao estado fundamental emitindo radiação em torno de 430 nm, $(\text{WO}_4^{2-})^* + e^- \rightarrow (\text{WO}_4^{2-}) + h\nu_s$, ou pode ser capturada por outros defeitos na sua proximidade. Quando esta carga é capturada, o centro $(\text{WO}_4^{2-})^*$ torna-se armadilha para outras cargas.

Na etapa seguinte foi acrescentado íons de prata à composição do vidro, formando o vidro PWSA com $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-AgNO}_3$. Nesta nova configuração ocorrem interações intensas dos íons com a matriz e como consequência o sinal retomou o decaimento temporal de forma semelhante ao vidro PW. A adição de nitrato de prata na composição da matriz contribuiu para o surgimento de novos defeitos que interferiram na eficiência do processo fotossensível. A transição $^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{S}_0$ é atribuída a uma transição eletrônica de spin permitida na região do ultravioleta (~360 nm), enquanto que $^3\text{D}_J \rightarrow ^1\text{S}_0$ é uma transição eletrônica de spin proibida. Ambos os grupos de tungstênio e os íons de prata são ressonantes com a frequência da fonte de radiação. Os íons excitados de prata têm a possibilidade de relaxar por multi-fônons para o nível $^3\text{D}_J$. Por outro lado, o elétron excitado de tungstênio liberado para a banda de condução da matriz é aprisionado pelo íon de prata por meio da fotoionização de (WO_4^{2-}) que cria centros de buracos $(\text{WO}_4^{2-})^*$ e prata metálica Ag^0 . E ainda pode ocorrer o reaprisionamento do elétron pelo centro de buraco do tungstênio.

Outra abordagem do estudo considerou a dopagem do vidro PWS com íons de érbio $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ (PWSE) de 0,10 a 0,50 mol%. Para a banda de 430 nm o decaimento da curva ocorreu com um percentual de 10,1% para 0,50 mol% de érbio. Quantidade esta, semelhante ao decaimento da luminescência observado na matriz sem dopagem PW. Agora, os defeitos responsáveis pelo decaimento são decorrentes de capturas das cargas criadas pelos centros excitados $(\text{WO}_4^{2-})^* + e^-$ por armadilhas e ainda originários da relaxação dos estados termicamente acoplados do érbio $^4S_{3/2} + ^2H_{11/2}$. Neste caso, a transferência de energia nos vidros PWSE é mais provável de ocorrer por excitação ressonante dos íons de érbio com os defeitos de tungstênio.

Um último estudo envolvendo a adição dos constituintes da primeira matriz foi produzido com a co-dopagem de érbio e prata $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3\text{-AgNO}_3$ (PWSEA). As análises permitiram observar que os defeitos (WO_4^{2-}) e $\text{W}_x^{5+}\text{W}_{1-x}^{6+}\text{O}_3$ podem trocar tanto cargas como energia entre si quando o vidro é bombeado em 377 nm. Com a configuração vítrea PWSEA pode ser acrescentado à transferência de cargas dos defeitos do tungstênio para os íons de prata. E ainda há transferência de energia entre os íons de érbio para os íons de prata. Isso permitiu que o decaimento de 19,03% ocorresse na luminescência em 430 nm durante o período de exposição.

O tratamento térmico de 480°C foi utilizado para efeitos de completude das investigações nos vidros. O vidro PWSA quando submetido ao tratamento térmico com tempo de 15 minutos mostrou a formação de aglomerados de prata Ag_n^0 , fato que mudou suas propriedades ópticas. Com a redução na interação entre os centros opticamente ativos e os aglomerados de prata aumentou a possibilidade de recombinação das cargas e com isto a taxa de redução da luminescência aumentou. Com tratamento térmico, o vidro PWSAE foi submetido a uma maior formação de Ag^0 . Desse modo, as transferências de carga e energia entre o Er^{3+} , Ag^0 , (WO_4^{2-}) e $\text{W}_x^{5+}\text{W}_{1-x}^{6+}\text{O}_3$ proporcionaram um aumento da taxa de decaimento da luminescência na banda de 430 nm. Comparando a redução na luminescência para o tempo de tratamento térmico de 10 min para os vidros PWSA e PWSAE se tem 9,97%, e 25,31 %, respectivamente. Além disso, o efeito da redução da luminescência no vidro PWSAE se torna bem mais expressivo com um tratamento térmico de 60 minutos, com 35 %.

O vidro PZABP é uma matriz que apresenta uma larga janela óptica de absorção com sua região de *band gap* próxima a 270 nm, garantindo ótima transparência na região do visível e infravermelho próximo até 2500 nm. A matriz foi dopada com 1,0 mol% de túlio e

mostrou suas bandas de absorção típicas em 3F_4 (1725 nm), 3H_5 (1210 nm), 3H_4 (793 nm), $^3F_{2,3}$ (686 nm), 1G_4 (473 nm) e 1D_2 (356 nm), além dessas bandas foram identificadas outras cinco bandas que foram atribuídas à matriz. A codopagem com itérbio permitiu a visualização da banda em 980 nm atribuída a este íon terra rara. De início, o modelo de Davis-Mott mostrou que a adição 1,0 mol% de óxido de túlio (Tm_2O_3) reduziu o *band gap* em ~15%. Em contrapartida, a adição das concentrações do óxido de itérbio (Yb_2O_3) de 0,5 a 2,5 mol% praticamente não afeta a energia de *gap* do vidro. Este fato pode ser compreendido através da variação da composição e o efeito da eletronegatividade dos dopantes, pois os átomos de Yb não afetam a rede em termos de configuração eletrônica. A região de absorção atribuída aos modos vibracionais dos radicais hidroxila (-OH) mostrou uma redução na quantidade de radicais conforme aumento da concentração dos dopantes. A densidade do vidro com valor $(3,37 \pm 0,02)$ g/cm³ mostrou-se inalterada devido à dopagem dos íons terras raras, a variação foi inferior a 2%, que está abaixo dos erros de medidas típicos. Isso sugere que os possíveis defeitos causados pelos dopantes foram compensados pela redução de OH.

O coeficiente de absorção $\Delta\alpha$ foi medido em função do tempo para a variação das concentrações de Yb. O vidro foi submetido a uma radiação laser cw UV com bombeio em 355 nm e observado a resposta para o comprimento de onda de 355 nm. Este bombeamento é ressonante com a absorção do estado fundamental do Tm correspondente à $^3H_6 - ^1D_2$ em 366nm e estava no limite inferior da banda de condução do material. A análise da evolução temporal da absorção devido aos centros fotossensíveis apontou que o itérbio contribui para o aumento do coeficiente de absorção. Este variou de $\sim 1-3$ cm⁻¹ para a faixa de dopagem de 0-2,5 mol% de itérbio. Os resultados evidenciaram o efeito fotossensível pela saturação das curvas em todas as amostras com o intervalo de tempo estabelecido. Contudo não há uma relação direta do acréscimo de itérbio com o aumento no coeficiente de absorção. É perceptível nas curvas para concentrações altas que o tempo para atingir a saturação parece ser maior do que para as menores concentrações. A função logística foi utilizada para descrever a evolução da absorção com base no modelo teórico da cinética de fotoescurecimento (*Photodarkening*). De acordo com o modelo, a saturação observada no coeficiente de absorção pode ser relacionada principalmente ao aumento na densidade de sítios disponíveis com propriedades de fotoescurecimento (densidade de defeitos), o que leva a um tempo maior para atingir o ponto de saturação nas maiores concentrações. Os resultados revelaram que os defeitos criados pelo processo de bombeamento eram parcialmente

irreversíveis. Mesmo após tratamento térmico nas amostras, estas não reproduziram os resultados iniciais.

A análise espectroscópica para a matriz PZABP com os dopantes Tm e Yb não apresentou alteração, pois as bandas características desses íons mantiveram sua emissão nos respectivos comprimentos de onda. Os dados foram coletados utilizando bombeamento em 355 nm e as amostras fluoresceram nos comprimentos de onda em que há emissão do Tm: 366 nm ($^1D_2 \rightarrow ^3H_6$), 450 nm ($^1D_2 \rightarrow ^3F_4$), 480 nm ($^1G_4 \rightarrow ^3H_6$), $^3F_{2,3}$ em ~ 650 nm e $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ (790 nm). Algumas bandas com picos nos comprimentos de onda de 517 nm, 667 nm, 755 nm foram identificadas como transições referentes aos defeitos criados na matriz devido ao ZnO. Os resultados para bombeamento em 980 nm correspondente à absorção do Yb ($^2F_{5/2} - ^2F_{7/2}$) constataram as bandas do Tm³⁺ em 476 nm ($^1G_4 \rightarrow ^3H_6$), 650 nm ($^1G_4 \rightarrow ^3F_4$), 664 nm ($^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$) e 793 nm ($^3H_4 \rightarrow ^3H_6$).

As duas matrizes PWSA e PZABP mostraram o efeito fotossensível quando analisadas por meio das técnicas espectroscópicas de fotoluminescência e absorção. A matriz PWSA mostrou o efeito fotocromático por meio da interação dos componentes do vidro com os defeitos (WO_4^{2-}) ao ser exposta a excitação de 377 nm de uma lâmpada de xenônio. A variação dos componentes da matriz PWSA permitiu estabelecer uma relação do aumento no número de defeitos e por consequência aumento da visualização do efeito fotossensível. Para a matriz PZABP, o efeito fotossensível foi observado com a excitação laser em 355 nm. A dopagem de Yb não mostrou alteração mensurável na estrutura do vidro quando medido pela variação da energia de gap, da energia de Urbach e da densidade. Por outro lado, a adição de itérbio mostrou redução na banda correspondente à absorção do radical hidroxila (-OH). Isto reflete redução de defeitos oriundos aos oxigênios não ligados presentes na matriz.

Alguns fatores podem justificar a comparação dos resultados encontrados para os dois vidros estudados em relação às qualidades fotossensíveis. O primeiro deles está relacionado à diferença de resposta das duas matrizes devido à fonte de excitação. O bombeamento em PWSA foi realizado em 377 nm e essa região está na banda de condução do vidro, ou seja, região de alta absorção. Com isso, a captura dos elétrons pelos defeitos é mais eficiente tendo em vista que a própria matriz possui um número considerável de defeitos (WO_4^{2-}). A excitação na matriz PZABP ocorre na região do *gap* de energia, dessa forma há menor absorção se comparada com a matriz PWSA. Isso não favorece o armadilhamento dos elétrons pelos defeitos de rede.

Apesar de serem duas matrizes a base de fósforo, a denominação dessa matriz é muito abrangente, pois a variação possível da célula básica P_2O_5 é fortemente influenciada pelo campo cristalino de seu entorno (são as variações $Q^{(0)}$ - $Q^{(3)}$). Os vidros PWSA e PZABP possuem composições distintas e sofrem influência direta nas ligações das cadeias de fosfato PO_4 . A formação vítrea se dá por um ultrafosfato ($Q^{(3)}$) para a matriz PZABP e um metafosfato ($Q^{(2)}$) para o vidro PWSA. Isso permite diferenças na despolimerização da rede de fosfato que influencia na formação dos oxigênios não ligados (NBOs) que estão intimamente relacionados ao perfil fotossensível.

Um fato observado nas matrizes é a diferença de configuração eletrônica entre os dois elementos responsáveis pelos efeitos fotossensíveis. O tungstênio tem uma distribuição que contém a camada 4f (dos terras raras), que induz de modo mais efetivo nas trocas energéticas e de cargas com o íon terra rara érbio no estudo realizado. Enquanto o zinco não tem distribuição eletrônica chegando à camada 4f, o que pode ter influência na interação com o túlio e o itérbio.

Outra questão importante é o comportamento do efeito fotossensível que ocorre nas matrizes com a introdução dos íons terras raras. A matriz PWSA foi dopada com érbio que absorve e emite luz na região de excitação do vidro, 377 nm. Dessa maneira, uma variação na concentração dos íons Er^{3+} afeta diretamente a produção de centros de defeitos no vidro. Foi evidenciado aumento do efeito fotossensível com o aumento da concentração de érbio, por exemplo. Já na matriz PZABP foi introduzido os íons de Tm^{3+} e Yb^{3+} . A excitação de 355 nm está na região em que o túlio é ressonante com a transição do estado fundamental $^3H_6 \rightarrow ^1D_2$. A concentração de itérbio foi variada na matriz, porém seu aumento não possibilitou uma correlação do efeito fotossensível do vidro. Esse resultado pode ter relação com a transferência de energia não eficiente do Tm para o Yb vista através dos espectros de luminescência com excitação em 355 nm que evidencia baixa intensidade para a banda em 980 nm do Yb.

A pesquisa permitiu concluir que os dois vidros abordados exibiram respostas específicas às propriedades fotossensíveis. O vidro PWSA desempenhou caráter reversível e reprodutível pela análise de tratamento térmico. E a variação dos elementos composicionais da matriz foi de fundamental importância no entendimento da fotossensibilidade. Em contrapartida, o vidro PZABP não apresentou reversibilidade nem reprodutibilidade do efeito por meio de tratamento térmico. Mesmo assim, houve um sutil fotoescurecimento promovido pela variação dos dopantes Tm e Yb. As contribuições do estudo desenvolvido neste trabalho

podem ser inseridas na produção de dispositivos fotônicos para aplicação laser, guias de onda, janelas inteligentes e como meios promissores para armazenamento tridimensional de dados.

Para os próximos trabalhos da pesquisa envolvendo os vidros PWSA e PZABP será investigada com mais detalhes a modificação nas características da absorção do ultravioleta e visível com a composição química do vidro. Uma alternativa é preparar a matriz PZABP variando a concentração de óxido de zinco. Nos vidros PWSA alterar a concentração de óxido de tungstênio, com amostras em maiores dimensões para análise dos defeitos. Por outro lado, os metais de transição WO_3 e ZnO serão estudados em uma única matriz fosfato dopada com terras raras para uma abordagem mais minuciosa da resposta fotossensível em regime de colaboração desses metais. Outro enfoque na resposta dos efeitos de fotoescurecimento pela adição do túlio nos vidros fosfatos será dado com mais cautela através da variação em sua concentração na matriz. Além do mais, a influência da temperatura nas propriedades de fotossensibilidade será objeto de estudo como complemento das investigações.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABOU NEEL, E. A. E KNOWLES J. C. **Biocompatibility and other properties of phosphate-based glasses for medical applications.** University College London, UK, 156-182, 2009.
- AHMAD, H.; LEE, C. S. J.; ISMAIL, M. A.; ALI, Z. A.; REDUAN, S. A.; RUSLAN, N. A.; ISMAIL, M. F.; HARUN, S. W. Zinc oxide (ZnO) nanoparticles as saturable absorber in passively Q-switched fiber laser. **Optics Communications** 381. 72–76, 2016.
- ALEXANDROV, A. S.; MOTT, N. F. Bipolarons. **Reports on Progress in Physics.** 57, 12, 197-1288, 1994.
- ALLRED, A. L. Electronegativity values from thermochemical data. **J. Inorg. Nucl. Chem.** 17, 215-221, 1961.
- ATAALLA, M.; AFIFY, A. S.; HASSAN, M.; ABDALLAH, M.; MILANOVA, M.; ABOUL-ENEIN, H. Y.; MOHAMED, A.; Tungsten-based glasses for photochromic, electrochromic, gas sensors, and related applications: A review . **J. Non-Cryst. Solids** 491, 43, 2018.
- BAE, CHANG-HYUCK; LIM, KI-SOO. Enhanced Blue Emission in Er³⁺/Yb³⁺ Doped Glass-ceramics Containing Ag Nanoparticles and ZnO Nanocrystals, **Current Optics and Photonics**, 3, 2, 135-142, 2019.
- BLASSE, G.; BRIL, A.; Luminescence of Tungsten-Activated Tellurates. **Journal Of Solid State Chemistry** 2,291-294 (1970)
- BLASSE, G.; Luminescence of the Tungstate group in Scheelite and Fergusonite. **Philips Res. Repts** 25,231-236, 1970.
- BOETTI, N. G.; PUGLIESE, D.; CECI-GINISTRELLI, E.; LOUSTEAU, J.; JANNER, D.; MILANESE, D. Highly Doped Phosphate Glass Fibers for Compact Lasers and Amplifiers: A Review. **Appl. Sci.** 7, 1295, 2017.
- BORRELLI, N. F. Photosensitive glass and glass-ceramics. **Corning Inc.**, Corning, New York, 2017.
- BORSELLA, E.; BATTAGLIN, G.; GARCIA, M. A.; GONELLA, F.; MAZZOLDI, P.; POLLONI, R.; QUARANTA, A. Structural incorporation of silver in soda-lime glass by the ion-exchange process: a photoluminescence spectroscopy study, **Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process.**, 71 125-132, 2000.
- BRAUER, D. S.; RÜSSEL C. Solubility of glasses in the system P₂O₅-CaO-MgO-Na₂O-TiO₂: experimental and modeling using artificial neural networks. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 353, 3, 263-270, 2007.
- BROW, R. K. Review: the structure of simple phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids** 263–264, 1–28, 2000.

CH. BASAVAPOORNIMA, LINGANNA, K.; KESAVULU, C. R.; JU, S.; KIM, B. H.; HAN, W. -T.; JAYASANKAR, C. K. Spectroscopic and pump power dependent upconversion studies of Er³⁺-doped lead phosphate glasses for photonic applications. **Journal of Alloys and Compounds**. 699, 959-968, 2016.

CHEN, Y.; CHEN, G.; LIU, X.; YUAN, C.; ZHOU, C. Tunable luminescence mediated by energy transfer in Tm³⁺/Dy³⁺ co-doped phosphate glasses under UV excitation. **Optical Materials** 73 535 e 540, 2017.

CHEN, Y.; LIU, X.; CHEN, G.; YANG, T.; YUAN, C.; ZHOU, C.; XU, J. W. Up-conversion luminescence and temperature sensing characteristics of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped phosphate glasses. **J Mater Sci: Mater Electron**, 28, 15657-15662, 2017.

CHENU, S. et al. Characterization of NaPO₃-SnO-WO₃ glasses prepared by microwave heating. **Journal of Materials Science**, 45, 6505-6510, 2010.

DALLACASA, V.; MANFREDI, M.; SCHIANCHI, G. The Coloration Mechanisms Of Amorphous WO₃ Thin-Films, **Thin Solid Films**, 91, 1-8, 1982.

DAVIS, E. A.; MOTT, N. F. Conduction in Non-crystalline Systems: Conductivity, Optical Absorption and Photoconductivity in Amorphous Semiconductors. **Philosophical Magazine**, 22:179, 903-922, 1970.

DE ARAUJO, C. C.; STROJEK, W.; ZHANG, L.; ECKERT, H.; POIRIER, G.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADDEQ Y. Structural studies of NaPO₃-WO₃ glasses by solid state NMR and Raman spectroscopy. **J. Mater. Chem.** 16, 3277-3284, 2006.

Deb, S. K. Opportunities and challenges in science and technology of WO₃ for electrochromic and related applications, **Sol. Energy Mater. Sol. Cells**, 92, 245-258, 2008.

DE GIOVANNI RODRIGUES, A. E GALZERANI, J. C. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, 34, 4, 4309.1- 4309.9, 2012.

DEOPA, N.; SAHU, M. K.; KAUR, S.; PRASAD, A.; SWAPNA, K.; KUMAR, V.; PUNIA, R.; RAO, A. S. Enhanced visible green and 1.5 μm radiative emission of Er³⁺ ions in Li₂O-PbOAl₂O₃-B₂O₃ glasses for photonic applications. **Journal of Rare Earths**, 2020.

DESSEIGNE, M.; DIRANY, N.; CHEVALLIER, V.; ARAB, M. Shape dependence of photosensitive properties of WO₃ oxide for photocatalysis under solar light irradiation. **Applied Surface Science**, 483, 313-323, 2019.

DEVREESE, J. T. Polarons. Universiteit Antwerpen, Belgium, and Technische Universiteit Eindhoven, **The Netherlands Encyclopedia of Applied Physics, Wiley-VCH Publishers, Inc.** 14, 383 – 409, 1996.

DMITRYUK, A.; PARMZINA, S.; PERMINOV, A.; SOLOV'eva, N.; TIMOFEEV, N. The influence of glass composition on the properties of silver-doped radiophotoluminescent phosphate glasses. **J Non-Cryst Solids**. 202 (1-2):173-7, 1996.

DOSTOVALOV, A. V.; WOLF, A. A.; PARYGIN, A. V.; SKVORTSOV, M. I.; RASPOPIN, K. S.; BABIN, S. A. **Point-by-point Inscription of Phase-shifted Fiber Bragg**

Gratings by Femtosecond IR Radiation in Passive and Active Rare-earth Doped Optical Fibers. Progress In Electromagnetics Research Symposium — Spring (PIERS), St Petersburg, Russia, 22–25, 2017.

DOUSTI, M. R.; POIRIER, G. Y.; AMJAD, R. J.; CAMARGO, A. S. S. de. Luminescence quenching versus enhancement in $\text{WO}_3\text{-NaPO}_3$ glasses doped with trivalent rare Earth and containing silver nanoparticles, **Optical Materials**. 60, 331-340, 2016.

DOUSTI, M. R.; POIRIER, G. Y.; CAMARGO, A. S. S. de. Tungsten sodium phosphate glasses doped with trivalent rare earth ions (Eu^{3+} , Tb^{3+} , Nd^{3+} and Er^{3+}) for visible and near-infrared applications. **Journal of Non-Crystalline Solids** 530, 119838, 2020.

DUCHARME, S.; HAUTALA, J.; TAYLOR, P. C. Photodarkening profiles and kinetics in chalcogenide glasses. **Physical Review B**. Vol 41, N° 17, 1990.

EBENDORFF-HEIDEPRIEM, H.; EHRT, D. Effect of Tb^{3+} ions on X-ray-induced defect formation in phosphate containing glasses. **Opt Mater**. 18:419–30, 2002.

EL-BATAL, F. H.; ABO-NAF, S. M.; EZZLDIN, F. M. Spectroscopic studies of gamma-irradiated transition metals-doped soda lime phosphate glass. **Indian J Pure Ap Phy**. 43:579–90, 2005.

ERSHOV, B. G.; HELGLEIN, A. Time-Resolved Investigation of Early Processes in the Reduction of Ag^+ on Polyacrylate in Aqueous Solution. **J. Phys. Chem. B**, 102, 10667-10671, 1998.

ESPIAU DE LAMAESTRE, R.; BÉA, H.; BERNAS, H.; BELLONI, J.; MARIGNIER, J. L. Irradiation-induced Ag nanocluster nucleation in silicate glasses: Analogy with photography. **Physical Review B** 76, 205431, 2007.

FERIA AYTA, W. E. **Método de Armadilhas e Centros de Recombinação Interativos de Termoluminescência Face a Condições Teóricas e Dados Experimentais.** Tese (doutoramento). Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Departamento de Física Nuclear. São Paulo, 2000.

FERNANDES, N. I. et al. Thermo and photochromic properties of $\text{Na}_2\text{O-WO}_3\text{-SbPO}_4$ glasses. **Solid State Ionics**, 181, 1125–1130, 2010.

FERRARA, M. A.; SIRLETO, L. Integrated Raman Laser: A Review of the Last Two Decades. **Micromachines**, 11, 330, 2020.

FREITAS, A. M.; BELL, M. J. V.; ANJOS, V.; PINHEIRO, A. S.; DANTAS, N. O. Thermal analyzes of phosphate glasses doped with Yb^{3+} and ZnTe nanocrystals. **Journal of Luminescence**, 169 A, 353-358, 2016.

FRANCO, D. F.; FARES, H.; DE SOUZA, A. E.; SANTAGNELI, S. H.; NALIN, M. Glass formation and the structural study of the $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-SbPO}_4\text{-WO}_3$ system. **Eclética Química Journal**, 42, 51-59, 2017.

GARCIA, M. A. Surface Plasmons In Metallic Nanoparticles: Fundamentals And Applications Journal of Physics D: **Applied Physics**. 44, 283001, 20, 2011.

GAO, Y.; REN, Y.; ZHAO, G. Preparation of photosensitive sol and patterned tungsten oxide films by using 2,2-dipyridyl as a chemical modifier. *J Sol-Gel Sci Technol.* 82:569–573, 2017.

GLEBOV, L. B. *Opt. Mater.* 25 (4), 413, 2004.

GLEBOV, L. B.; NIKONOROV, N. V.; PANYSHEVA, E. I.; PETROVSKII, G. T.; SAVVIN, V. V.; TUNIMANOVA, I. V.; et al. New ways to use photosensitive glasses for recording volume phase holograms. *Opt Spectrosc.* 73:237–41, 1992.

GRANQVIST, C. G. **Handbook of inorganic electrochromic materials.** (Elsevier, Amsterdam ; New York, 1995), pp.xvi.

HAN, Q.; YAN, W.; YAO, Y. CHEN, Y.; LIU, T. Optimal design of Er/Yb co-doped fiber amplifiers with an Yb-band fiber Bragg grating. *Photon. Res.* 4, 2, 53-56, 2016.

HARB, M.; RABILLOUD, F.; SIMON, D.; RYDLO, A.; LECOULTRE, S.; CONUS, F.; RODRIGUES, V.; FÉLIX, C. Optical absorption of small silver clusters: Ag_n , ($n=4-22$) *J. Chem. Phys.* 129, 194108, 2008.

HAYAKAWA, T.; SELVAN, S. T.; NOGAMI, M. Field enhancement effect of small Ag particles on the fluorescence from Eu^{3+} -doped SiO_2 glass. *Applied Physics Letters.* v. 74, p. 11-15, 1999.

HIRONO, T. EYAMADA, T. J. *Appl. Phys.* 55 (3), 781, 1984.

HÜLSENBERG, D.; HARNISCH, A.; BISMARCK, A. **Microstructuring of Glasses.** Springer, 2008.

JACINTO, C.; VERMELHO, M. V. D. ARAÚJO, M. T.; UDO, P. T. ASTRATH, N. C. G.; BENTO, A. C.; CATUNDA, T.; BAESSO M. I. Thermal lens study of energy transfer in Yb^{3+}/Tm^{3+} -co-doped glasses. *Opt. Express* 15, 9232-9238, 2007.

KAO, K. C. **Dielectric phenomena in solids: with emphasis on physical concepts of electronic processes.** Elsevier Academic Press, USA, 2004.

KARTHIKEYAN, P.; SUTHANTHIRAKUMAR, P E MARIMUTHU, K. Optical Properties of Dy^{3+} Doped Zinc Boro-Phosphate Glasses for Photonic Applications. *ICAM-2017*, 3, 11, 2017.

KESAVULU, C. R.; SREEDHAR, V. B.; JAYASANKAR, C. K.; JANG, K.; SHIN, D.; YI, S. S. Structural, thermal and spectroscopic properties of highly Er^{3+} -doped novel oxyfluoride glasses for photonic application. *Materials Research Bulletin* 51 336–344, 2014.

KESAVULU, C. R.; SILVA, A. C. A.; DOUSTI, M. R.; DANTAS, N. O.; CAMARGO, A. S. S.; CATUNDA, T. Concentration effect on the spectroscopic behavior of Tb^{3+} ions in zinc phosphate glasses. *Journal of Luminescence* 165, 77–84, 2015.

KLEPERIS, J. J.; CIKMACH, P. D.; LUSIS, A. R. Color-Centers in Amorphous Tungsten Trioxide Thin-Films, *Phys. Status Solidi A-Apl. Res.*, 83, 291-297, 1984.

KORZHICK, M. V.; PAVLENKO, V. B.; TIMOSCHENKO, T. N.; KATCHANOV, V. A.; SINGOVSKII, A. V.; ANNENKOV, A. N.; LIGUN, V. A.; SOLSKII, I. M.; PEIGNEUX, J. P. Spectroscopy and origin of radiation centers and scintillation in PbWO_4 single crystals, **Phys. Status Solid Appl. Res.** 154, 779–788, 1996.

KREIBIG, U. Small Silver Particles in Photosensitive Glass: Their Nucleation and Growth. **Appl. Phys.** 10, 255–264, 1976.

LEE, Y. W.; SINHA, S.; DIGONNET, M. J. F.; BYER, R. L.; JIANG, S. Measurement of high photodarkening resistance in heavily Yb^{3+} -doped phosphate fibres. **Electron Lett.** 44:14–6, 2008.

LELAND, J. K.; BARD, A. J. Preparation and electronic properties of monolayer tungsten oxide on silica particles. **Chem. Phys. Lett.** 139, 453–456, 1987.

LINNE, M. A. **Spectroscopic Measurement: An Introduction to the Fundamentals.** Lund Institute of Technology. Lund, Sweden. Elsevier Science. 2002.

LOIKO, P. A.; RACHKOVSKAYA, G. E.; ZAKHAREVICH, G. B.; STOPTSOV, N. A.; YUMASHEV, K. V. Luminescence of Oxyfluoride glasses containing Yb^{3+} - RE^{3+} ions, **Glass Ceram** 73, 9–13, 2016.

LORANGER, S. TEHRANCHI, A. WINFUL, H.; KASHYAP, R. Realization and optimization of phase-shifted distributed feedback fiber Bragg grating Raman lasers. **Optica.** 5, 3, 295–302, 2018.

LUO, Q.; QIAO, X.; FAN, X.; ZHANG, X. Near-infrared emission of Yb^{3+} through energy transfer from ZnO to Yb^{3+} in glass ceramic containing ZnO nanocrystals. **Optics Letters.** 36, 15, 2011.

MARKEVICH, I. V.; KUSHNIRENKO, V. I.; BORKOVSKA, L. V.; BULAKH, B. M.; SHEINKMAN, M. K.; PROKOPENKO, I. V. Centers of photosensitivity in ZnO. **Solid State Communications** 144, 236–239, 2007.

MATTARELLI, M.; MONTAGNA, M.; MOSER, E.; VISHNUBHATLA, K.; ARMELLINI, C.; CHIASERA, A.; FERRARI, M. SPERANZA, G.; BRENCI, M.; NUNZI CONI, G.; RIGHINI, G. C. Silver to erbium energy transfer in phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids** 353. 2007 498–501, 2007.

MATTARELLI, M.; MONTAGNA, M.; VISHNUBHATLA, K.; CHIASERA, A.; FERRARI, M.; RIGHINI, G. C. Mechanisms of Ag to Er energy transfer in silicate glasses: A photoluminescence study. **Physical Review B** 75, 125102, 2007.

MAUREL, C.; CARDINAL, T.; BELLEC, M.; CANIONI, L.; BOUSQUET, B.; TREGUER, M. et al. Luminescence properties of silver zinc phosphate glasses following different irradiations. **J Lumin.** 129:1514–8, 2009.

MERCIER, C.; PALAVIT, G.; MONTAGNE, L.; FOLLET-HOUTTEMANE, C. A survey of transition-metal-containing phosphate glasses. **C. R. Chimie** 5, 693–703, 2002.

MÖNCKE, D.; EHRT, D. Photoionization of As, Sb, Sn, and Pb in metaphosphate glasses. **J Non-Cryst Solids**; 345:319–22, 2004.

MÖNCKE, D.; EHRT, D. Radiation-induced defects in CoO- and NiO-doped fluoride, phosphate, silicate and borosilicate glasses. **Glass Sci Technol.** 75(5): 243, 2002.

MÖNCKE, D.; REIBSTEIN, S.; SCHUMACHER, D.; WONDRACZEK, L. Irradiation-induced defects in ionic sulfophosphate glasses. **J Non-Cryst Solids.** 383:33–7, 2014.

MÖNCKE, D. Photo-ionization of 3d-ions in fluoride-phosphate glasses, *Int. J. Appl. Glas. Sci.* 6, 249–267, 2015.

MOOSMULLER, H.; CHAKRABARTY1, R. K.; EHLERS, K. M.; ARNOTT, W. P. Absorption Ångström coefficient, brown carbon, and aerosols: Basic concepts, bulk matter, and spherical particles, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 1217–1225, 2011.

MORRELL, B.; OKADA, G.; VAHEDI, S.; KOUGHIA, C.; EDGAR, A.; VAROY, C. et al. Optically erasable samarium-doped fluorophosphate glasses for high-dose measurements in microbeam radiation therapy. **J Appl Phys.** 115(6):063107, 2014.

MOTT, N. F.; ALLQAIER, R. S. Localized States in Disordered Lattices. **Phys. Stat. Sol.** 21, 343, 1967.

MURASHOV, A. A.; SIDOROV, A. I.; STOLIARCHUK, M. V. Effect of nanosecond UV laser irradiation on luminescence and absorption in silver- and copper-containing phosphate glasses. **Quantum Electron.** 48(3):263–7, 2018.

NALIM, M.; SIDNEY J. L.; RIBEIRO, D. M.; GONÇALVES, R. R.; POIRIER, G.; CASSANGES, F. C.; DE MATOS, C. J. S.; MENDONÇA, C. R.; DE BONI, L.; MISOGUTI, L.; MALTA, O.; LEDEMI, Y.; MESSADDEQG, S.; MESSADDEQ, Y. *Materiais Vítreatos e Luz: Parte 1*, **Quim. Nova**, 39, 3, 328-339, 2016.

NALIM, M.; POIRIER, G.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADDEQ, Y.; CARVALHO, E. J.; CESCATO, L.; Characterization of the reversible photoinduzid optical changes in Sb-based glasses, **Journal of Non-Crystalline Solids** 352, 3535-3539, 2006.

NIKONOROV, N. V.; IVANOV, S. A.; KOZLOVA D. A.; PICHUGIN I. S. Effect of rare-earth-dopants on Bragg gratings recording in PTR glasses. **Proc. of SPIE** Vol. 10233 102330P-1, 2017.

NOSENKO, A.; KOSTYK, L.; KOSLOVS'KA, L. Some peculiarities of the luminescence of the lead tungstate crystals. **Journal of Luminescence** 90, 49-53, 2000.

PARDO, R.; ZAYAT, M.; LEVY, D. Photochromic organic-inorganic hybrid materials, **Chemical Society Reviews**, 40, 672-687, 2011.

PARK, S.; JANG, K. W.; KIM, S.; KIM, I.; SEO, H. X-ray-induced reduction of Sm³⁺-doped SrB6O10 and its room temperature optical hole burning. **J Phys Condens Mat.** 18(4):1267–74, 2006.

PATEL, M.; KIM, H-S.; KIM, J.; YUN, J-H.; KIM, S. J.; CHOI, E. H.; PARK, H-H. Excitonic metal oxide heterojunction (NiO/ZnO) solar cells for alltransparent module integration. **Solar Energy Materials and Solar Cells** 170, 246–253, 2017.

PEIWEI LV; LIN, L.; ZHENG, W.; ZHENG, M.; LAI, F. Photosensitivity of ZnO/Cu₂O thin film heterojunction. **Optik** 124, 2654-2657, 2013.

PERETTI, R.; JURDYC, A-M; JACQUIER, B.; GONNET, C.; PASTOURET, A.; BUROV, E.; CAVANI, O. How do traces of thulium explain photodarkening in Yb doped fibers? **Optics Express** 204552010. 18, 19, 2010.

PETIT, L. Radiation effects on phosphate glasses: Review. **Int J Appl Glass Sci.** 2020;11:511–521, 2020.

PINHEIRO, A. S.; FREITAS, A. M.; SILVA, G. H.; BELL, M. J. V.; ANJOS, V.; CARMO, A. P.; DANTAS, N. O. Laser performance parameters of Yb³⁺ doped UV-transparent phosphate glasses. **Chemical Physics Letters**, 592, 164–169, 2014.

POIRIER, G.; CASTRO, F. Local order around tungsten atoms in tungstate fluorophosphate glasses by X-ray absorption spectroscopy. **J. Non-Cryst. Solids** 351, 3644–3648, 2005.

POIRIER, G.; DE ARAUJO, C. B. V. Tungstate fluorophosphate glasses as optical limiters. **J. Appl. Phys** 91, 10221-10223, 2002.

POIRIER, G.; POULAIN, M. New tungstate fluorophosphate glasses. **J. Non-Cryst. Solids.** 351, 293–298, 2005.

POIRIER, G. **Nouveaux verres à base d'oxyde de tungstène.** 2003. 172 f. Thèse (Doctorat en Chimie) – L'Université de Rennes, Rennes, 2003.

POIRIER, G.; ARAÚJO, C. B. DE; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L.; POULAIN, M.; Tungstate fluorophosphate glasses as optical limiters. **Journal of Applied Physics** 91, 10221, 2002.

POIRIER, G.; CASSANJES, F. C.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L.; MICHALOWICZ, A.; POULAIN M.; Local order around tungsten atoms in tungstate fluorophosphate glasses by X-ray absorption spectroscopy. **Journal of Non-Crystalline Solids** 351, 3644–3648, 2005.

POIRIER, G.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L.; POULAIN, M. Structural study of tungstate fluorophosphate glasses by Raman and X-ray absorption spectroscopy. **J. Solid State Chem.**, v. 178, p. 1533-1538, 2005.

POIRIER, G.; NALIN, M. E MESSADDEQ, L. C. Y.; RIBEIRO, S. J. L. Bulk photochromism in a tungstate-phosphate glass: A new optical memory material?. The Journal of **Chemical Physics** 125, 161101. 2006.

POIRIER, G.; NALIN, M. E MESSADDEQ, L. C. Y.; RIBEIRO, S. J. L. Photocromic properties of tungstate-based glasses. **Solid State Ionics.** 178, 871- 875 , 2007.

POIRIER, G.; NALIN, M.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L.. **Composições vítreas fotossensíveis, processo para a fabricação de uma composição vítrea fotossensível, processos de gravação e desgravação de dados, uso de ditas composições e materiais vítreos.** FAPESP (Brasil). BR PI0502711-0, 12 jul. 2005, 27 fev. 2007.

POIRIER, G.; NALIN, M.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADDEQ, Y.; Oxide Glasses for Holographic Date Estorage. **Glasses for Photonic Technologies.** 86-90, 2007.

POIRIER, G.; OTTOBONI, F. S.; CASSANJES, F. C.; REMONTE, A.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Redox behavior of molybdenum and tungsten in phosphate glasses. **J. Phys. Chem. B**, 112, 4481 - 4487, 2008.

POIRIER, G.; POULAIN, M.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L.; New tungstate fluorophosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids** 351, 293–298, 2005.

RADA, M.; RADA, S.; CULEA, E. Structural properties of the tungsten–lead–borate glasses before and after laser irradiation. **Journal of Non-Crystalline Solids** 357 2024–2028, 2011.

RAHIMIAN, H.; MOKHTARI, H.; SHIRMARDI, S. P. Improvement of Eu^{3+} emissions in oxyfluoride glass and nano glass-ceramic by electron beam irradiation. **J Lumin.** 187:535–9, 2017.

RAMACHARI, D.; MOORTHY, L. R.; JAYASANKA, C. K. Gain properties and concentration quenching of Er^{3+} -doped niobium oxyfluorosilicate glasses for photonic applications. **Optical Materials** 36. 823–828, 2014.

RAO, B. V.; CHALAPATHI, G. V.; KUMAR, R. J. Investigations on Eu^{3+} Doped Zinc Phosphate Glasses for Photonic Applications. **Int J Cur Res Rev**, 9, 13, 19-23, 2017.

REED, L. J.; BERKSON J. The application of the logistic function to experimental data. **J. Phys. Chem.** 33, 5, 760–779, 1929.

REGO-FILHO, F. G.; DANTAS, N. O.; SILVA, A. C. A.; VERMELHO, M. V. D.; JACINTO, C.; GOUVEIA-NETO, A. S. IR-to visible frequency upconversion in $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ -co-doped phosphate glass. **Optical Materials**, 73, 1-6, 2017.

SABOOR, A.; SHAH, S. M.; HUSSAIN, H. Band gap tuning and applications of ZnO nanorods in hybrid solar cell: Ag-doped versus Nd-doped ZnO nanorods. **Materials Science in Semiconductor Processing** 93, 215–225, 2019.

SAJJAD, A. K. L.; SAJJAD, S.; IQBAL, A.; RYMA, N-ul-A. ZnO/ WO_3 nanostructure as an efficient visible light catalyst. **Ceramics International**, 2018.

SALJE, E. K. H. Polarons and bipolarons in tungsten oxide, WO_{3-x} . **Eur. J. Solid State Inorg. Chem.** L 31, 805, 1994.

SAYER, M.; MANSINGH, A. Transport Properties of Semiconducting Phosphate Glasses. **Physical Review B**, 6. 1972.

SILVA, A. S.; SILVA S. W.; MORAIS, P. C.; DANTAS, N. O. Solubility limit of Mn^{2+} ions in $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ nanocrystals grown within an ultraviolet-transparent glass template. **J Nanopart Res**, 2016.

SIMON, J. C. Semiconductor Laser Amplifier for Single Mode Optical Fiber Communications. **J. Opt. Coramun.** 4, 2, 51-62, 1983.

SKOOG, D. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5^a ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SREEDHAR, V. B.; VENKATA KRISHNAIAH, K.; NAYAB RASOOL, S. K.; VENKATRAMU,V.; JAYASANKAR, C. K. Raman and photoluminescence studies of

europium doped zincfluorophosphate glasses for photonic applications. **Journal of Non-Crystalline Solids** 505, 115–121, 2019.

STOOKEY, S. D. Photosensitive glass. **Industrial and Engineering Chemistry**. 41, 4. 1949.

STUDART, N. Feynman e os pólarons. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, 40, 4, 4213, 2018.

STUDENYAK, I.; KRANJČEC, M.; KURIK, M. Urbach Rule in Solid State Physics. **International Journal of Optics and Applications**, 4(3): 76-83, 2014.

SUDARSAN, V.; KULSHRESHTHA, S. K.. **Journal of Non-Cryst. Solids** 286 (1-2), 99, 2001.

TALBOT, L.; BOILARD, T.; BERNIER, M. Fiber laser pump reflector based on volume Bragg grating. **IEEE**, 978-1-7281-0469-0/19, 2019.

TEKIN, T.; PITWON, R.; HAKANSSON, A.; PLEROS, N. Optical Interconnects for Data Centers, **Elsevier Ltd**. 2017.

THOMAS, D.; AUGUSTINE, S.; SADASIVUNI, K. K.; CABIBIHAN, J-J. Effect of synthesis condiction on ZnO thin film photosensitivity via mSILAR technique. **IEEE Internatinal conference on Nanotechnology Pittsburgh, USA**, 2017.

TRIPATHY, N.; KIM, D-H. Metal oxide modified ZnO nanomaterials for biosensor applications. **Nano Convergence**, 2018.

URBACH, F. The long-waveguide edge of photographic sensitivity and the electronic absorption of solids. **Phys. Rev.**, 92, 1324, 1953.

VIJAY, R.; PAVIĆ, L.; ŠANTIĆ, A.; MOGUŠ-MILANKOVIĆ, A.; BABU, P. R.; RAO, D. K.; KUMAR, V. R.; VEERAI AH, N. Influence of tungsten ion valence states on electrical characteristics of quaternary lithium-antimony-lead-germanate glasses. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. 107, 108–117, 2017.

VIJ, D. R. **Luminescence of solids**. Kurukshetra University, Kurukshetra, India, 1998.

WALSH, B. M. **Judd-Ofelt Theory: principles and practices**, Advances for Lasers and Sensing, Springer, 403-433, 2006.

WANG, M.-S; XU, G.; ZHANG, Z.-J.; GUO, G.-C. Inorganic-organic hybrid photochromic materials, **Chem. Commun.**, 46 361-376, 2010.

WANG, S.; FAN, W.; LIU, Z.; YU, A.; JIANG, X. Advances on tungsten oxide based photochromic materials: strategies to improve their photochromic properties. **J. Mater. Chem. C**, 6, 191, 2018.

WATANABE, Y.; INOUE, M.; TSUCHIYA, T. Intensity-dependent photobleaching through bulk oxide glass containing silver particles. **Journal of Applied Physics** 84, 6457 , 1998.

WATANABE, Y.; KIKUCHI, Y.; IMANISHI, K.; TSUCHIYA, T. Visible coloration in oxide glasses induced by two-photon absorption. **Materials Science and Engineering B54**, 1998.

WATANABE, Y.; NAMIKAWA, G.; ONUKI, T.; NISHIO, K.; TSUCHIYA, T. Photosensitivity in phosphate glass doped with Ag^+ upon exposure to near-ultraviolet femtosecond laser pulses. **Appl. Phys. Lett.** 78, 2125, 2001.

XIAO, Y. B.; JI, Y.; LIU, J. L.; WANG, W. C. Nd^{3+} -doped mixed-anion fluoro-sulphate phosphate glass for 1.06 μm solidstate laser. **Journal of Non-Crystalline Solids** 522 119586, 2019.

YAMANE, M.; ASAHARA, Y. **Glasses for Photonics**. The Edinburgh Building, Cambridge CB2 2RU, UK, 2004.

ZHANG, Z.; CAO, J.; XUE, Y. TAN, L.; XU, S.; YANG, Z.; PENG, M. Tunable luminescence from bismuth-doped phosphate laser glass by engineering photonic glass structure. **J Am Ceram Soc.** 1–7, 2017.

ZANG, Z.; ZENG, X.; DU, J.; WANG, M.; TANG, X. Femtosecond laser direct writing of microholes on roughened ZnO for output power enhancement of InGaN light-emitting diodes. **Optics Letters** 41, 15, 3463-3466, 2016.

ZERVOS, M.; KARIP, C.; OTHONOS, A. Zn_3N_2 nanowires: growth, properties and oxidation. **Nanoscale Research Letters** 8, 221, 2013.

ZHU, L.; W. ZENG, Room-temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor: A review. **Sensors and Actuators A**, 2017.

ZOU, Y. S.; ZHANG, Y. C.; LOU, D.; WANG, H. P.; GU, L.; DONG, Y. H.; DOU, K.; SONG, X. F.; ZENG H. B. Structural and optical properties of WO_3 films deposited by pulsed laser deposition. **Journal of Alloys and Compounds** 583 465–470, 2014.