

Estudo de materiais luminescentes do sistema aluminossilicato de cálcio dopados com íons terras raras (Eu - Tb) para aplicações na Fotônica.

Elaine Soares Pessanha Medina

Universidade Estadual do Norte Fluminense
Darcy Ribeiro - UENF

Campos dos Goytacazes
Junho - 2019

Estudo de materiais luminescentes do sistema
aluminossilicato de cálcio dopados com íons terras raras (Eu -
Tb) para aplicações na Fotônica.

Elaine Soares Pessanha Medina

Tese apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Ciências Naturais.

Orientador:

Prof. Dr. Juraci Aparecido Sampaio

Campos dos Goytacazes

Junho - 2019

FICHA CATALOGRÁFICA

UENF - Bibliotecas

Elaborada com os dados fornecidos pela autora.

M491

Medina, Elaine Soares Pessanha.

Estudo de materiais luminescentes do sistema aluminossilicato de cálcio dopados com íons terras raras (Eu - Tb) para aplicações na Fotônica / Elaine Soares Pessanha Medina. - Campos dos Goytacazes, RJ, 2019.

150 f. : il.

Inclui bibliografia.

Tese (Doutorado em Ciências Naturais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Centro de Ciência e Tecnologia, 2019.

Orientador: Juraci Aparecido Sampaio.

1. Estudo de vidros e materiais cristalinos do sistema aluminossilicato de cálcio dopados com íons Terras Raras. I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. II. Título.

CDD - 500

Estudo de materiais luminescentes do sistema aluminossilicato
de cálcio dopados com íons terras raras (Eu - Tb) para
aplicações na Fotônica.

Elaine Soares Pessanha Medina

Aprovada em 10 de Junho de 2019.

Comissão Examinadora:



Prof. Dr. Juraci Aparecido Sampaio – UENF
(Orientador)



Prof. Dr. Fábio Fagundes Leal – Instituto Federal
Fluminense - IFF



Prof. Dr. Roberto Weider de Assis Franco – UENF



Prof. Dr. Max Erik Soffner – UENF

Dedico este trabalho ao meu
filho Mateus, que chegaste
como um furacão no meio do
doutorado, mas deixastes a
alma em paz e o coração cheio

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Deus que nunca me desamparou mesmo nos momentos de depressão, angústia e desespero. À minha família que sempre me apoiou. Ao Professor Dr. Juraci Aparecido Sampaio pela orientação e confiança ao longo do trabalho. À todos os professores do LCFis que ao longo dos anos contribuíram para a minha formação, desde a graduação. Aos técnicos do LCFis, em especial ao Luiz pela disponibilidade em sempre ajudar, e pelas ótimas conversas sempre com muito carinho comigo e para com todos. Ao técnico do LCQui, Marcelo Matias, pelas medidas de transmitância ótica e Absorbância. Ao meu marido, Leonardo, por todo amor e compreensão no momento de angústia e depressão, e principalmengte por não ter desistido da minha vida no momento mais difícil que passei ao longo dessa tese. Sem ele não estaria aqui para concluir esse trabalho. À todos os colegas do PPGCN em especial a Ellen e a Geysa, obrigada pelo carinho que sempre tiveram comigo e pelas conversas, compreensão e pelos momentos de descontração que me fizeram sorrir nos dias mais tristes. À Capes, Faperj e UENF pelo apoio financeiro. À UENF, Universidade que tive o prazer de estudar neste últimos dez anos e que sou grata pelas oportunidades recebidas. Enfim, a todos que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização desta tese.

Se eu fui capaz de ver mais
longe é porque estava de pé
nos ombros de gigantes

Isaac Newton

Resumo

Nesta tese, vidros e fósforos do sistema aluminossilicatos de cálcio: $33\text{CaO} - 29-x-y\text{Al}_2\text{O}_3 - 34\text{SiO}_2 - 4\text{MgO} - x\text{Eu}_2\text{O}_3 - y\text{Tb}_2\text{O}_3$, com x e y variando de 0 a 2,5% em peso, foram preparados através da técnica convencional de fusão seguida de um resfriamento rápido ao ar e método de combustão, respectivamente. É descrito o método de preparação das amostras juntamente com suas técnicas de caracterização. As amostras vítreas apresentaram cerca de 75 % de transparência na região espectral de 400 nm até 1000 nm. Além de, uma banda de absorção intensa em aproximadamente 2,8 μm e 3,5 μm atribuídas ao grupo OH que é observada em sua curva de transmitância. Os difratogramas de raios-X revelaram o estado vítreo das amostras de vidro, enquanto que os pó de fósforo apresentaram picos cristalinos de alta intensidade, sendo a fase $\text{Ca}_2(\text{Al}_2\text{SiO}_7)$ a principal fase cristalina. Os vidros dopados com Eu^{3+} apresentaram as emissões características devido às transições do európio $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4). A emissão mais intensa em 614 nm. Além disso, os vidros dopados com Tb^{3+} apresentaram sete bandas de emissão características do térbio devido às transições $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$ e $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 1, 2, 3, 4, 5$ e 6). A emissão na região verde torna-se mais intensa quando Tb^{3+} é adicionado à composição do vidro em detrimento da emissão azul. Os vidros co-dopados, $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$, apresentaram emissão próxima à luz branca, o que foi atribuído à transferência de energia dos íons de európio para os íons de térbio. Ao variar o teor da dopagem do európio, é possível ajustar a emissão de cor da amostra. Os Fósforos dopados com Eu^{3+} apresentaram bandas de emissão semelhantes às amostras de vidro, onde a emissão global está localizada na região vermelha do diagrama de cromaticidade. Por outro lado, dependendo do tratamento térmico, os fósforos dopados com Tb^{3+} apresentaram emissão em 543 nm devido à transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, e emissão em 486 nm devido à transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$, antes e após a calcinação, respectivamente. Estes resultados sugerem que os vidros dopados com Tb^{3+} , e os vidros co-dopados $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ são candidatos promissores para aplicações de luz branca.

Abstract

In this thesis, glasses and phosphors based on calcium aluminosilicates: $33\text{CaO} - 29-x-y\text{Al}_2\text{O}_3 - 34\text{SiO}_2 - 4\text{MgO} - x\text{Eu}_2\text{O}_3 - y\text{Tb}_2\text{O}_3$, with x and y varying from 0 to 2.5 wt.% have been prepared via conventional air melting-quenching technique and combustion method, respectively. It is described the sample preparation method along with their characterization techniques. The glass samples presented about 75% of transparency in the 400 nm up to 1000 nm spectral region. Besides, an intense absorption band about $2.8 \mu\text{m}$ to $3.5 \mu\text{m}$ due to OH group is observed in their transmittance curve. X-ray diffraction patterns revealed the vitreous state of glass samples whereas the phosphors powders presented high intensity peaks, as $\text{Ca}_2(\text{Al}_2\text{SiO}_7)$ the main crystalline phase. The Eu^{3+} doped glass samples presented the characteristic emission due to $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ and 4) europium transitions. The most intense emission occurs at 614 nm. Furthermore, the Tb^{3+} doped glasses present seven common emission bands due to $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$ e $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 1, 2, 3, 4, 5$ and 6) of terbium. The Emission in the green region becomes more intense as Tb^{3+} is added to the glass composition to the detriment of blue emission. The co-doped $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ glass samples presented emission close to white light, which it was attributed to the energy transfer from europium to terbium ions. By varying the europium doping content it is possible to tune the color emission of the sample. The Eu^{3+} doped phosphors presented emission bands similar to glass samples, where the global emission is located in the red region of chromatic diagram. On the other hand, depending on heat treatment, Tb^{3+} doped phosphors presented emission at 543 nm due to $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, and emission at 486 nm due to $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$, respectively, before and after calcination. These results suggest that Tb^{3+} doped glasses, and $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ co-doped glasses are promising candidates for white light applications.

Sumário

Resumo	vii
Abstract	viii
Lista de tabelas	xi
Lista de ilustrações	xiii
Lista de abreviaturas e siglas	xviii
Lista de símbolos	xx
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	8
2.1 Vidros	8
2.1.1 Definição de Vidro	9
2.1.1.1 Vidros Óxidos	10
2.1.1.2 Breve histórico do Sistema Aluminossilicato de Cálcio	12
2.2 Colorimetria	17
2.3 Os íons Terras Raras (TR)	20
2.3.1 Configuração eletrônica dos íons TR	21
2.3.2 O terra rara európio	22
2.3.3 O terra rara térbio	23
2.4 Fotônica	25
2.5 Luminescência	25
2.5.1 Tempo de Vida de Fluorescência	29
2.5.2 Transferência de Energia	30
2.6 O processo sol-gel	33
3 Materiais e Métodos	39
3.1 Preparação das amostras	39
3.1.1 Preparo dos Vidros	39
3.1.2 Preparo dos fósforos	42
3.2 Técnicas de Análise das amostras	43

3.2.1	Densidade de Massa	43
3.2.2	Difração de Raios X (DRX)	45
3.2.3	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR).	46
3.2.4	Espectrofotometria	46
3.2.4.1	Transmitância Ótica na região do Ultravioleta (UV)-Visível (Vis) e Infravermelho próximo (IR)	46
3.2.5	Índice de Refração	48
3.2.6	Arranjo Experimental de Espectroscopia de Fluorescência	48
4	Resultados e discussão	51
4.1	Propriedades estrutural e ótica dos vidros base, CAS:Eu ³⁺ e CAS:Tb ³⁺	51
4.2	Fotoluminescência dos vidros CAS:Eu ³⁺	60
4.2.1	Diagrama de Cromaticidade - CIE	63
4.3	Fotoluminescência dos vidros CAS:Tb ³⁺	64
4.3.1	Diagrama de cromaticidade - CIE	66
4.3.2	Tempo de vida de Fluorescência dos vidros CAS:Tb ³⁺	68
4.4	Propriedades estrutural e ótica dos vidros co-dopados - CAS:Tb ³⁺ /Eu ³⁺	69
4.5	Fotoluminescência dos vidros CAS:Tb ³⁺ /Eu ³⁺	71
4.5.1	Diagrama de cromaticidade - CIE	76
4.5.2	Tempo de vida de Fluorescência dos vidros CAS:Tb ³⁺ /Eu ³⁺	79
4.6	Fósforos dopados com Eu ³⁺ e Tb ³⁺	81
4.7	Fotoluminescência dos Fósforos FCAS:Eu ³⁺	89
4.7.1	Diagrama de cromaticidade - CIE	91
4.8	Fotoluminescência dos Fósforos FCAS:Tb ³⁺	93
4.8.1	Diagrama de cromaticidade - CIE	95
5	Conclusão e Perspectivas Futuras	98
5.1	Conclusões	98
5.2	Perspectivas Futuras	100
	Referências	102

Lista de tabelas

Tabela 2.1	– Definições de vidro utilizadas na década de 90	10
Tabela 2.2	– Principais componentes óxidos; formadores, modificadores e intermediários para produção de vidros óxidos (SUN, 1947)	11
Tabela 2.3	– Análise estrutural dos vidros aluminossilicato de cálcio.	13
Tabela 2.4	– Vidros aluminossilicato de cálcio livres de radicais OH ⁻ dopados com íons TR ou metais de transição.	14
Tabela 2.5	– Estudos da influência da sílica nos vidros aluminossilicato de cálcio.	16
Tabela 2.6	– Possíveis níveis de absorção do terra rara európio (JACQUIER, 1997)	22
Tabela 2.7	– Possíveis níveis de absorção do terra rara térbio (JACQUIER, 1997)	24
Tabela 2.8	– Relação dos elementos químicos com a sua valência e função na reação no Método de Combustão.	38
Tabela 3.1	– Composição das amostras vitreas dopadas e co-dopadas produzidas (% em massa)	40
Tabela 3.2	– Composição dos fósforos produzidos (% em massa)	42
Tabela 4.1	– Tabela com os viores de densidade, razão Al/Ca, do número médio de cátions (\bar{n}_M), o número médio de oxigênios (\bar{n}_0), o peso molar do vidro (\bar{W}_g), o volume molar do vidro (V_M) e o volume molar de oxigênios (V_{1g}).	52
Tabela 4.2	– Índice de refração dos vidros para os seguintes comprimentos de onda: 486 nm, 546 nm, 589 nm, 656 nm e 900 nm. Sendo n_i o índice de refração para o comprimento de onda i (nm).	55
Tabela 4.3	– Coordenadas x e y do diagrama de cromaticidade CIE, temperatura de cor correlacionada (CCT) e razão R/O (614/591) dos vidros CAS:Eu ³⁺	64
Tabela 4.4	– Coordenadas x e y do diagrama de cromaticidade CIE dos vidros CAS:Tb ³⁺	68
Tabela 4.5	– Tempo de vida medido experimentalmente (τ_{exp}) sob $\lambda_{exc} = 366$ nm monitorando a emissão em 543 nm e comparação ao tempos de vida de vidros com outra composição dopado com Tb ³⁺	68
Tabela 4.6	– Coordenadas x e y do diagrama de cromaticidade CIE e temperatura de cor correlacionada (CCT) dos vidros CAS:Tb ³⁺ /Eu ³⁺ quando excitados em 385 nm.	77

Tabela 4.7 – Coordenadas x e y do diagrama de cromaticidade CIE e temperatura de cor correlacionada (CCT) dos vidros CAS:Tb ³⁺ /Eu ³⁺ quando excitados em 366 nm.	78
Tabela 4.8 – Tempo de vida medido experimentalmente (τ_{exp}) sob λ_{exc} monitorando a emissão em 543 nm e eficiência de transferência de energia $\eta_{Tb \rightarrow Eu}$	80
Tabela 4.9 – Coordenadas x e y do diagrama de cromaticidade CIE dos fósforos dopados com Eu ³⁺ quando excitados em 385 nm.	91
Tabela 4.10 – Coordenadas x e y do diagrama de cromaticidade CIE dos fósforos dopados com Eu ³⁺ , calcinados, quando excitados em 385 nm.	93
Tabela 4.11 – Coordenadas x e y do diagrama de cromaticidade CIE dos fósforos dopados com Tb ³⁺ quando excitados em 366 nm.	95
Tabela 4.12 – Coordenadas x e y do diagrama de cromaticidade CIE dos fósforos dopados com Tb ³⁺ , calcinados, quando excitados em 366 nm.	97

Lista de ilustrações

Figura 1.1 – Três abordagens de emissão de luz branca a partir de: a) LEDs emitindo no azul, verde e vermelho, b) LED emitindo no azul e fósforo amarelo e c) LED emitindo no UV próximo combinado com fósforos emitindo no vermelho, verde e azul (JINKYU, 2013).	3
Figura 1.2 – Emissão luminescente na região do vermelho de uma amostra do sistema aluminossilicato de cálcio dopada com 2.5%, em massa, de Eu_2O_3 , preparada via sol-gel tipo Pechini. Amostra preparadas pelo grupo de preparação e caracterização de amostras da UENF em 2013 (PESSANHA, 2014).	5
Figura 2.1 – Representação bi-dimensional da estrutura de um vidro silicato de sódio (WARREN, 1941).	12
Figura 2.2 – Diagrama de cromaticidade (CIE, 1931).	18
Figura 2.3 – Funções de combinação de cores em termos de $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ e $\bar{z}(\lambda)$ (CIE, 1931).	18
Figura 2.4 – Diagrama com os níveis de energia do Eu^{2+} e Eu^{3+}	23
Figura 2.5 – Diagrama dos níveis de energia do Tércio.	24
Figura 2.6 – Diagrama de Jablonski, mostrando os processos físicos que podem ocorrer após uma molécula ou íon absorver um fóton com energia na faixa do ultravioleta ou visível. S_0 é o estado eletrônico fundamental, S_1 , e T_1 são os estados excitados singlete e tripleto de menor energia, respectivamente. S_2 é um segundo estado excitado singlete. As setas retas representam os processos envolvendo fótons, e as setas onduladas são as transições não-radiativas (SOTOMAYOR et al., 2008).	27
Figura 2.7 – Diagrama esquemático dos processos de transferência de energia. I - transferência radiativa, II - transferência não radiativa e III - transferência não radiativa assistida por fônons.	32
Figura 2.8 – Esquema demonstrando as etapas de preparação de amostras pelo método de combustão.	36
Figura 3.1 – Curva de aquecimento utilizada na preparação das amostras vítreas.	40
Figura 3.2 – Fluxograma mostrando o processo de preparo das amostras por fusão ao ar.	41

Figura 3.3 – Esquema da montagem experimental de Espectroscopia de Fotoluminescência.	49
Figura 3.4 – Esquema de uma montagem experimental de Espectroscopia de Fotoluminescência Resolvida no Tempo.	49
Figura 4.1 – Amostras vítreas da matriz CAS base e dopadas com Eu^{3+} e Tb^{3+} . . .	51
Figura 4.2 – Comportamento da densidade dos vidros base e CAS: Eu^{3+} em função da concentração de dopante.	52
Figura 4.3 – Comportamento da densidade dos vidros base e CAS: Tb^{3+} em função da concentração de dopante.	53
Figura 4.4 – Difrátogramas dos vidros base e dopados com Eu^{3+}	54
Figura 4.5 – Difrátogramas dos vidros base e dopados com Tb^{3+}	54
Figura 4.6 – Curvas de Transmitância na região do Infravermelho (IV) para os vidros CAS base e dopados com Eu_2O_3 com espessuras entre 1,0 e 1,5 mm.	56
Figura 4.7 – Curvas de Transmitância na região do Infravermelho (IV) para os vidros CAS base e dopados com Tb_2O_3 com espessuras entre 1,0 e 1,5 mm.	56
Figura 4.8 – (a) Curvas de Transmitância na região do UV-Vis para os vidros base e CAS: Eu^{3+} com espessuras entre 1,0 e 1,5 mm. (b) Bandas de absorção características do Eu^{3+} apresentadas nas curvas de transmitância no Uv-Vis.	57
Figura 4.9 – Coeficiente de Absorção do vidro dopado com 2,5 % em massa de Eu_2O_3 .	57
Figura 4.10 – (a) Curvas de Transmitância na região do UV-Vis para os vidros base e CAS: Tb^{3+} com espessuras entre 1,0 e 1,5 mm. (b) Bandas de absorção características do Tb^{3+} apresentadas nas curvas de transmitância no Uv-Vis.	58
Figura 4.11 – Coeficiente de Absorção do vidro dopado com 2,5 % em massa de Tb_2O_3 .	59
Figura 4.12 – (a) Curvas de FTIR do vidros base e CAS: Eu^{3+} . (b)Curvas de FTIR dos vidros base e CAS: Tb^{3+}	60
Figura 4.13 – Espectros de Luminescência das amostras dopadas com Eu_2O_3 quando excitadas por uma lâmpada de xenônio com comprimento de onda de excitação de 380 nm. A foto mostra uma das amostras dopadas quando excitada pela luz ultravioleta da lâmpada.	61
Figura 4.14 – Integral da área das emissões de luminescência para o íon Eu^{3+} em função dos números de íons por cm^3	62
Figura 4.15 – Representação do diagrama de níveis de energia simplificado do Eu^{3+} na matriz dos vidros CAS.	62

Figura 4.16 – Diagrama de cromaticidade, CIE 2015, no qual é mostrado as regiões de emissões das amostras dopadas com Eu_2O_3	63
Figura 4.17 – Espectros de Luminescência das amostras dopadas com Tb_2O_3 quando excitadas por uma lâmpada de xenônio com comprimento de onda de excitação de 366 nm. A foto mostra uma das amostras dopadas quando excitada pela luz ultravioleta da lâmpada.	65
Figura 4.18 – Espectros de Luminescência das amostras dopadas com Tb_2O_3 quando excitadas por uma lâmpada de xenônio com comprimento de onda de excitação de 366 nm, na região compreendida entre 400 e 450 nm, evidenciando as emissões na região do UV-azul devido as transições $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_5$ e $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_4$	65
Figura 4.19 – Integral da área das emissões de luminescência para o íon Tb^{3+} em função dos números de íons por cm^3	66
Figura 4.20 – Representação do diagrama de níveis de energia simplificado do Tb^{3+} na matriz dos vidros CAS.	66
Figura 4.21 – Diagrama de cromaticidade, CIE 2015, no qual é mostrado as regiões de emissões das amostras dopadas com Tb_2O_3	67
Figura 4.22 – Perfil de tempo de decaimento para a emissões em 543 nm do térbio na matriz vítrea CAS excitado a 366 nm.	69
Figura 4.23 – Difrátogramas da série de vidro CAS: $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$	70
Figura 4.24 – (a) Curvas de Transmitância na região do UV-Vis para os vidros CAS: $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ com espessuras de $\sim 1,5$ mm. (b) Bandas de absorção características do Eu^{3+} apresentadas nas curvas de transmitância no Uv-Vis.	70
Figura 4.25 – Curvas de Transmitância na região do Infravermelho (IR) para os vidros CAS: $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ com espessuras de $\sim 1,5$ mm.	71
Figura 4.26 – Espectros de Luminescência das amostras CAS:1,0Tb:0,25Eu quando excitadas por uma lâmpada de xenônio com comprimento de onda de excitação de 366 nm e 385 nm.	72
Figura 4.27 – Espectros de Luminescência das amostras CAS:1,0Tb:0,5Eu quando excitadas por uma lâmpada de xenônio com comprimento de onda de excitação de 366 nm e 385 nm.	72
Figura 4.28 – Espectros de Luminescência das amostras CAS:1,0Tb:0,75Eu quando excitadas por uma lâmpada de xenônio com comprimento de onda de excitação de 366 nm e 385 nm.	73
Figura 4.29 – Espectros de Luminescência das amostras CAS:1,0Tb:1,0Eu quando excitadas por uma lâmpada de xenônio com comprimento de onda de excitação de 366 nm e 385 nm.	73

Figura 4.30 – Espectros de Luminescência das série de amostras CAS:Tb ³⁺ /Eu ³⁺ quando excitadas por uma lâmpada de xenônio com comprimento de onda de excitação de 385 nm.	74
Figura 4.31 – Espectros de Luminescência das série de amostras CAS:Tb ³⁺ /Eu ³⁺ quando excitadas por uma lâmpada de xenônio com comprimento de onda de excitação de 366 nm. A inserção mostra a razão Tb ³⁺ /Eu ³⁺ (614 nm / 545 nm) das intensidades de emissão integrada em função da concentração de Eu ³⁺ nos vidros CAS:Tb ³⁺ /Eu ³⁺	75
Figura 4.32 – Cor da luz emitida pela amostra CAS:0,18Tb:0,19Eu, vista a olho nu, quando excitada em (A) 366 nm e (B) 385 nm.	75
Figura 4.33 – Diagrama de cromaticidade, CIE 2015, no qual é mostrado as regiões de emissões dos vidros co-dopados Tb ³⁺ /Eu ³⁺ com excitação em 385 nm.	76
Figura 4.34 – Temperatura de cor das lâmpadas.	77
Figura 4.35 – Diagrama de cromaticidade no qual é mostrado as regiões de emissões dos vidros co-dopados Tb ³⁺ /Eu ³⁺ com excitação em 366 nm.	78
Figura 4.36 – Perfil de tempo de decaimento para a emissões em 543 nm do vidro CAS:1,0Tb:0,25Eu excitado a 366 nm.	79
Figura 4.37 – Diagramas de nível de energia do Tb ³⁺ e Eu ³⁺ , e possível rotal de TE entre eles. As setas pretas representam as transições de absorção e emissão dos íons terras raras, as setas tracejadas na cor azul e vermelha representam as relaxações não-radiativas, a seta rosa representa a rota de TE entre Tb ³⁺ e Eu ³⁺	80
Figura 4.38 – Difratomogramas da matriz base do fósforo preparado via combustão com temperatura de ignição de 550°C, fósforo calcinado a 1000°C por um período de 1 hora e vidro cristalizado a 1000°C por 3 horas.	82
Figura 4.39 – Imagens das etapas de preparo dos fósforos pelo método de combustão.	83
Figura 4.40 – Espectros de FTIR do fósforo base antes e após calcinação a 1000 ° por 24 horas.	84
Figura 4.41 – Espectros de FTIR do fósforo FCAS:0,48Eu antes e após calcinação a 1000 ° por 24 horas.	84
Figura 4.42 – Espectros de FTIR do fósforo FCAS:0,45Tb antes e após calcinação a 1000 ° por 24 horas.	85
Figura 4.43 – Difratomogramas do fósforo base antes e após calcinação a 1000 ° por 24 horas, com as respectivas fases cristalinas identificadas.	85
Figura 4.44 – Difratomogramas dos fósforos FCAS:0,5Eu e FCAS:2,5Eu antes e após calcinação a 1000 ° por 24 horas, com as respectivas fases cristalinas identificadas.	86

Figura 4.45 – Difractogramas dos fósforos FCAS:0,5Tb e FCAS:2,5Tb antes e após calcinação a 1000 ° por 24 horas, com as respectivas fases cristalinas identificadas.	87
Figura 4.46 – (a) Difractograma do fósforo FCAS:0,5Eu. (b) Difractograma do fósforo FCAS:2,5Tb.	87
Figura 4.47 – Difractogramas dos fósforos base, FCAS:0,5Eu, FCAS:2,5Eu, FCAS:0,5Tb e FCAS:2,5Tb logo após a combustão.	88
Figura 4.48 – Difractogramas dos fósforos base, FCAS:0,5Eu, FCAS:2,5Eu, FCAS:0,5Tb e FCAS:2,5Tb após calcinação a 1000 ° por 24 horas.	88
Figura 4.49 – Espectros de luminescência da série de pastilhas de fósforos dopados com Eu^{3+} antes da calcinação.	89
Figura 4.50 – Espectros de luminescência da série de pastilhas de fósforos dopados com Eu^{3+} após calcinação a 1000 ° por 24 horas.	90
Figura 4.51 – Espectros de luminescência das pastilhas de fósforos FCAS:2,5Eu calcinado e não calcinado.	90
Figura 4.52 – Comparação dos espectros dos vidros e dos fósforos dopados com 2,5 % em massa de Eu_2O_3	91
Figura 4.53 – Diagrama de cromaticidade, CIE 2015, no qual é mostrado as regiões de emissões das pastilhas dos fósforos dopados Eu^{3+} antes da calcinação com excitação em 385 nm.	92
Figura 4.54 – Diagrama de cromaticidade, CIE 2015, no qual é mostrado as regiões de emissões das pastilhas dos fósforos dopados Eu^{3+} após calcinação a 1000 °C por 24 horas quando excitados em 385 nm.	92
Figura 4.55 – Espectros de luminescência da série de pastilhas de fósforos dopados com Tb^{3+} antes da calcinação.	93
Figura 4.56 – Espectros de luminescência da série de pastilhas de fósforos dopados com Tb^{3+} após calcinação a 1000 ° por 24 horas.	94
Figura 4.57 – Comparação dos espectros dos vidros e dos fósforos dopados com 2,5 % em massa de Tb_2O_3	94
Figura 4.58 – Cor da luz emitida pela pastilha do fósforo FCAS:1,0Tb, vista a olho nu, à frente da lâmpada de xenônio operando em 366 nm, antes da calcinação.	95
Figura 4.59 – Diagrama de cromaticidade no qual é mostrado as regiões de emissões das pastilhas dos fósforos dopados Tb^{3+} quando excitados em 366 nm.	96
Figura 4.60 – Diagrama de cromaticidade no qual é mostrado as regiões de emissões das pastilhas dos fósforos dopados Tb^{3+} após calcinação a 1000 °C por 24 horas quando excitados em 366 nm.	96

Lista de abreviaturas e siglas

AEE	Absorção de Estado Excitado
CAS	Aluminossilicato de Cálcio com alta concentração de sílica
CAS:Eu ³⁺	Vidros Aluminossilicato de Cálcio com alta concentração de sílica dopados com európio
CAS:Tb ³⁺	Vidros Aluminossilicato de Cálcio com alta concentração de sílica dopados com térbio
CAS:Tb ³⁺ /Eu ³⁺	Vidros Aluminossilicato de Cálcio com alta concentração de sílica dopados com térbio e co-dopados com európio
CCT	Temperatura de Cor Correlacionada
CIE	<i>Commission International de l'Eclairage</i> - Diagrama de cromaticidade
FCAS:Eu ³⁺	Fósforos Aluminossilicato de Cálcio com alta concentração de sílica dopados com európio
FCAS:Tb ³⁺	Fósforos Aluminossilicato de Cálcio com alta concentração de sílica dopados com térbio
FRET	Transferência Ressonante de Energia na Fluorescência
FTIR	Infravermelho por transformada de Fourier
LED	Diodo de emissão de luz
LEDs-B	LEDs de emissão de luz branca
LCFIS	Laboratório de Ciências Física
LCQui	Laboratório de Ciências Química
LSCA	Aluminossilicato de Cálcio com pouca sílica
NBO	Oxigênios não ligados
RGB	<i>Red, Green e Blue</i>
UENF	Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro

UV	Ultravioleta
UV-azul	Ultravioleta-azul
UV-Vis	Ultravioleta-Visível

Lista de símbolos

DE	Dipolo Elétrico
DM	Dipolo Magnético
DRX	Difração de Raios X
Eu	Európio
Eu(II)	Eu ²⁺
Eu(III)	Eu ³⁺
OH ⁻	Hidroxila
TE	Transferência de energia
Tb	Térbio
T _g	Temperatura de transição vítrea
TR	Terras raras
τ_{exp}	Tempo de vida medido experimentalmente

1 Introdução

A Assembléia Geral das Nações Unidas proclamou o ano de 2015 como o Ano Internacional da Luz e das Tecnologias baseadas em Luz (International Year of Light and Light-based Technologies – IYL 2015). O Ano Internacional da Luz foi uma iniciativa mundial que destacou a importância da luz e das tecnologias óticas na vida dos cidadãos, assim como no futuro e no desenvolvimento das sociedades de todo o mundo (UNESCO, 2015). Ao proclamar um Ano Internacional com foco na ciência ótica e em suas aplicações, as Nações Unidas reconheceram a importância da conscientização mundial sobre como as tecnologias baseadas na luz promovem o desenvolvimento sustentável e fornecem soluções para os desafios mundiais nas áreas de energia, educação, agricultura, comunicação e saúde. A luz exerce um papel essencial no nosso cotidiano, ela vem revolucionando a medicina, abrindo a comunicação internacional por meio da internet e continua a ser primordial para vincular aspectos culturais, econômicos e políticos da sociedade mundial (UNESCO, 2015).

A partir de 1960, quando ocorreu a primeira observação da ação laser no sólido $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ e no sólido vítreo dopado com Nd^{3+} , houve um crescente interesse pelo desenvolvimento de materiais cristalinos e vítreos com propriedades mecânicas, óticas e térmicas adequadas para serem empregados como hospedeiros de íons ativos do tipo terras raras (TR) ou metais de transição (KOECHNER, 1996; BACH; NEUROTH, 2012). Nas matrizes dos hospedeiros, os íons ativos podem ser promovidos para um estado de maior energia após absorver radiação de uma fonte de excitação e realizar uma série de transições eletrônicas para níveis de menor energia. Geralmente, essas transições resultam em emissões na região do visível e do infravermelho, região tecnologicamente interessante para a fotônica (KOECHNER, 1996).

A luminescência de sólidos tem considerável interesse tecnológico, já que ela é a base para a construção de lasers de estado sólido, de semicondutores e de outros materiais que são amplamente usados em telas de equipamentos eletrônicos. Todavia, para que ocorra a luminescência em sólidos, o material deverá conter um íon com camadas eletrônicas incompletas e blindadas pelos seus vizinhos. Como exemplo podemos citar os íons TR, que possuem o orbital $4f$ semi-preenchido e blindado pelos níveis externos $5d$ e $6s^2$ e que são inseridos em diversos materiais.

Se o íon estiver inserido em um sólido cristalino sua interação com o campo cristalino resultará em linhas de emissão estreitas e intensas. Caso os TR estejam incorporados em uma matriz vítrea, a sua interação com o campo cristalino provocará um alargamento de suas linhas de emissão. Dessa forma, nos vidros os íons ativos podem emitir numa faixa

maior de comprimento de onda (KOECHNER, 1996; PÁTEK, 1970). Essa vantagem aliada à praticidade de sua preparação, baixo custo, facilidade para alteração de sua composição e para adição de diferentes concentrações de dopantes sem induzir sua cristalização tornaram os vidros, por muito tempo, materiais interessantes para aplicações na fotônica como meio ativo para lasers de estado sólido, fibras óticas, guias de onda e filtros (KOECHNER, 1996; FADERLIK, 1993). Todavia, nos últimos anos tem ocorrido um crescente interesse científico e tecnológico pelo desenvolvimento de vidros dopados com íons ativos, assim como, pelo desenvolvimento de fósforos, para suprir a demanda do ramo da tecnologia de luz do estado sólido por materiais luminescentes de alta qualidade e de propriedades controladas para serem empregados na produção de LEDs emissores de luz branca (FARIAS et al., 2015; ZENG et al., 2011; LIMA et al., 2013; ZENG et al., 2015; BOUCHOUICHA et al., 2016; HE S.; XIA, 2017; VICENTE et al., 2018; LIN; WANJUN, 2018; AHEMEN; DEJENE; BOTHA, 2018; CHAI et al., 2018; ASSADI et al., 2018; SOHTYS et al., 2018; KOLTE et al., 2018; KOSEVA et al., 2018; LI; HUANG, 2018; SMALENSKAITE et al., 2018; WANG et al., 2018; MURESAN et al., 2018). Os materiais luminescentes costumam ser chamados de fósforos, que são essencialmente constituídos por uma rede cristalina (hospedeira) e um centro luminescente, que é o ativador. Sendo assim, vários materiais passaram a ser estudados com o intuito de serem futuros candidatos a fósforos de geração de luz branca. (GANDHI et al., 2014; MENG; LIANG; WEN, 2014; YADAV; JAGGI, 2015).

O interesse no desenvolvimento de fósforos surgiu da proposta de substituição das lâmpadas de halogênio, incandescentes e fluorescentes por LEDs. Estes vêm sendo considerados como a mais importante e, possivelmente, a principal fonte de luz do estado sólido da próxima geração. Isto se dá, principalmente, devido ao seu alto brilho e longa durabilidade (GANDHI et al., 2014). Estudos (JANG et al., 2008; YANG et al., 2013; SOKOLNICKI, 2013; GANDHI et al., 2014; MUTELET et al., 2015) propõem que essa substituição seja feita por LEDs que emitam na região do azul e ultravioleta combinados com materiais fosforescentes que emitem na região do amarelo, com a finalidade de produzir luz branca. Porém, essa combinação tem apresentado certas limitações devido à baixa emissão na região do vermelho. Este tem sido o grande desafio para o desenvolvimento de uma nova geração de iluminação artificial que é a produção de materiais que possuam emissões eficientes e ajustáveis em toda a gama do espectro visível (FARIAS et al., 2015).

Os diodos emissores de luz são caracterizados como um componente eletrônico semicondutor capaz de transformar energia elétrica em luz. No qual a cor da luz emitida dependerá da natureza do material que constitui esse semicondutor. Desde os anos de 1960 já haviam sido desenvolvidos os LEDs que emitissem luz nas cores vermelha e verde, mas para conseguir a emissão na cor branca era necessário ter um componente na cor azul (HOLONYAK N.; BEVACQUA, 1962). Somente na década de 1990 que os cientistas Isamu Akasaki, Hiroshi Amano e Shuji Nakamura desenvolveram o diodo emissor de luz azul, que garantiu aos cientistas o Prêmio Nobel de Física em 2014. Esta descoberta trouxe uma

contribuição de grande importância para a criação de dispositivos emissores de luz branca artificial, além, de possibilitar o uso dos LEDs para iluminação (NAKAMURA, 1997).

Atualmente os mecanismos de geração de luz branca artificial por LEDs ocorre pela combinação de luz produzida por LEDs emitindo nas cores fundamentais: vermelho, verde e azul, ou empregando um fósforo excitado por um LED que emita luz azul ou ultravioleta, ou ainda misturando-se fósforos espectrais (JANG; JEON, 2007). A figura 1.1 apresenta as duas abordagens comercializadas bem como, a proposta deste trabalho para a obtenção de luz branca artificial a partir de um LED que contenha um único fósforo emissor de luz branca do tipo RGB (*red, green e blue*).

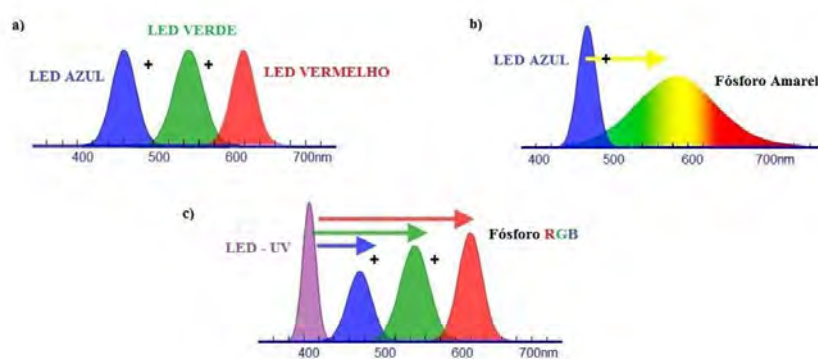


Figura 1.1: Três abordagens de emissão de luz branca a partir de: a) LEDs emitindo no azul, verde e vermelho, b) LED emitindo no azul e fósforo amarelo e c) LED emitindo no UV próximo combinado com fósforos emitindo no vermelho, verde e azul (JINKYU, 2013).

A Figura 1.1(a) mostra a geração de luz branca a partir de chips de LED que emitem na região do azul, verde e vermelho. Esse é considerado o método mais comum para geração de luz artificial, contudo, a tecnologia empregada é considerada cara pois cada LED precisa de um tensor diferente e além disso, o calor produzido influencia na qualidade da emissão da luz produzida. A Figura 1.1(b) mostra a abordagem para geração de luz branca a partir de um único chip de LED emissor de luz azul e fósforo emissor de luz amarela. Esta montagem consiste de um LED InGaN azul que é coberto por uma camada de fósforo inorgânico de YAG:Ce³⁺. A luz azul é capaz de excitar os íons TR presente no fósforo, que como consequência gera uma larga banda de emissão no amarelo. Tal emissão é intensa o suficiente para complementar a luz residual do LED que atravessa o material, produzindo assim luz branca. No entanto, esses LEDs-B (LEDs de emissão de luz branca) com base em LED azul e fósforo amarelo possuem baixa homogeneidade de emissão e baixo índice de renderização de cores (TSVETKOVA et al., 2011; BANDO K.; SAKANO, 1998). O índice de renderização de cor é a capacidade de uma fonte de luz reproduzir as cores reais dos objetos em comparação com uma fonte de luz natural ou ideal (SCHUBERT E. F. ; KIM, 2005). Na pesquisa da tecnologia de luz do estado sólido há um grande interesse pelo desenvolvimento de LEDs a partir de um único sólido cristalino ou vítreo ou fósforo dopado com um íon ativo

que emite luz branca ao ser excitado por uma fonte azul-UV. Uma outra configuração é a de LEDs-B a partir de um fósforo do tipo RGB, vide figura 1.1(c), em que três fósforos emitindo componentes de cor azul, verde e vermelho sejam excitados por um LED que emitia radiação UV (JINKYU, 2013).

Nos últimos anos diferentes matrizes vítreas vem sendo investigadas como futuros materiais promissores para geração de luz branca, tais como: vidros aluminatos (BOUCHOUICHA et al., 2016; KUMAR; KUMAR; BHATTACHARJEE, 2017), vidros silicatos (MISHRA et al., 2016), vidros fluoretos (SHAMSHAD et al., 2016; LUEWARASIRIKUL et al., 2017), vidros boratos (HEGDE et al., 2017) entre outros (YASAKA P.; KAEWKHAO, 2016).

Neste contexto, estão sendo investigados para esse fim os diversos vidros e fósforos dopados com Eu^{2+} por apresentarem uma larga banda de emissão na região do azul-laranja, os sólidos dopados com Eu^{3+} que emitem na região do laranja-vermelho e os sólidos nos quais os íons Eu^{2+} e Eu^{3+} coexistam (SAMPAIO et al., 2010; ZHANG et al., 2010; FAN et al., 2012; FARIAS et al., 2015; BOUCHOUICHA et al., 2016; HEGDE et al., 2017). A necessidade de uma componente vermelha se dá, além da possibilidade de contribuir na geração de luz branca artificial do tipo RGB e devido a produção de uma luz branca quente, que é amplamente utilizada em ambientes internos por ser mais favorável para visão humana e criar uma atmosfera leve, confortável e acolhedora. Enquanto a luz branca fria tende a causar um desconforto para a visão, tornando-a cansada, sendo mais viável para iluminações em áreas externas (KRAMES et al., 2007).

Uma luz branca ideal pode ser obtida, após a excitação UV, ajustando a proporção de emissão azul, verde e vermelho em materiais codopados; $\text{Eu}^{2+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ ou $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$. Esta tentativa visa alcançar o padrão de cor do branco considerado puro que requer coordenadas de cromaticidade $x = 0,333$ e $y = 0,333$ e temperatura de cor correlacionada (CCT) = 5180,97 °C (LAKSHMINARAYANA G.; YANG, 2009; HU et al., 2014; CHEN et al., 2017; FARIAS et al., 2015). A CCT classifica a luz branca como quente (CCT $\approx 2726,85$ °C) ou fria (CCT $\approx 5726,85$ °C) (JINKYU, 2013).

Os estudos até hoje reportados na literatura na composição aluminossilicato de cálcio foram feitos em materiais vítreos, e que para serem usados como fonte de luz branca devem ser triturados, o que pode fazer com que haja a perda ou redução da intensidade de emissão. Todavia a literatura recente reporta a possibilidade de produção de materiais luminescentes chamados de fósforos. Estes são obtidos, ao final da síntese de preparo, na forma de pó, para tal, basta prepara-los via sol-gel ou método de combustão ou reação de estado sólido. Pelo método de combustão é possível formar sólidos nanoparticulados altamente cristalinos no estado recém-sintetizado. Não é necessário calcinar a amostra para eliminar impurezas ou formar o produto final, pois elas são vaporizadas durante o processo exotérmico e autossustentável, o que resulta em alto rendimento e óxidos de elevada pureza, por isso é um método que oferece vantagens sobre os outros métodos

utilizados para sintetizar produtos nanoparticulados (MCKITTRICK et al., 1999).

Durante o trabalho de mestrado investigou-se a produção e a caracterização de materiais do sistema aluminossilicato de cálcio preparados pelo método sol-gel, tipo Pechini. Durante este estudo obteve-se fósforos que emitem fortemente no vermelho devido à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, vide figura 1.2. Todos os fósforos produzidos foram dopados com 2,5% em massa de Eu_2O_3 (PESSANHA, 2014).

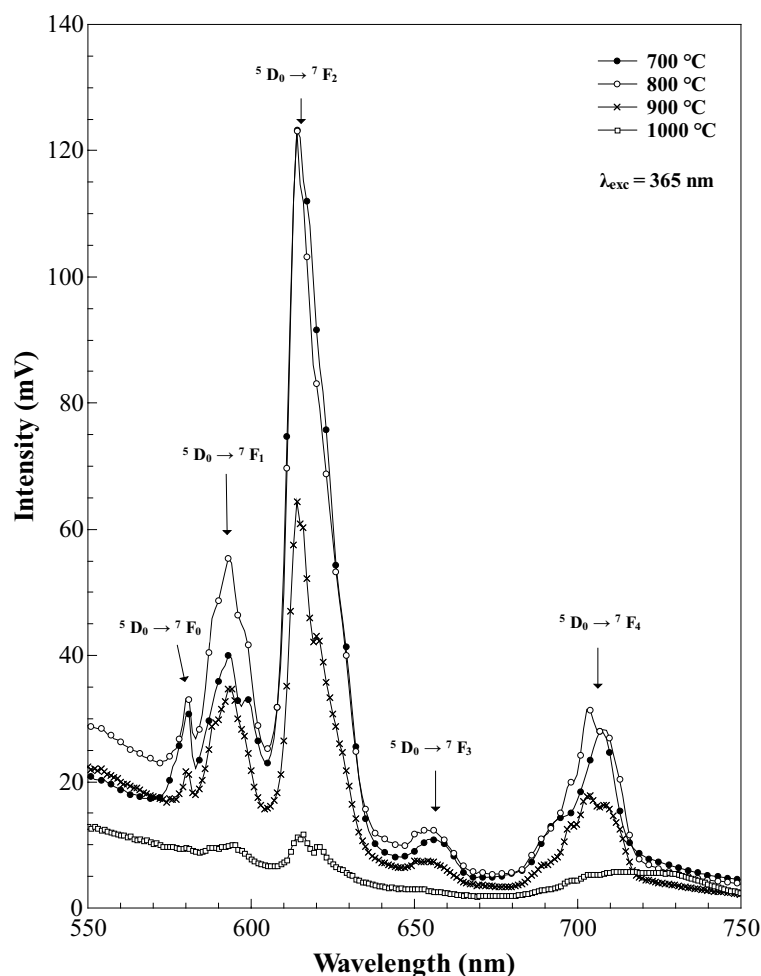


Figura 1.2: Emissão luminescente na região do vermelho de uma amostra do sistema aluminossilicato de cálcio dopada com 2,5%, em massa, de Eu_2O_3 , preparada via sol-gel tipo Pechini. Amostra preparadas pelo grupo de preparação e caracterização de amostras da UENF em 2013 (PESSANHA, 2014).

O trabalho desenvolvido ao longo do mestrado indica que materiais do sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$, com pouca e alta concentração de sílica, são bons candidatos para aplicações na fotônica, como, geração de luz branca, devido à uma intensa emissão na região do vermelho. Contudo, requer a introdução de outros meios ativos, para que quando combinado ao Eu^{3+} seja capaz de emitir luz branca, como por exemplo, uma combinação do Eu^{3+} com o Tb^{3+} .

O íon Tb^{3+} é um ativador promissor de emissão no verde, podendo emitir luz a cerca de 413 nm, 436 nm e 457 nm devido às transições eletrônicas $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 5, 4$ e 3) e 488 nm, 543 nm e 582 nm atribuídas as transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 6, 5$ e 4), todas transições ocorrendo no orbital 4f-4f. Nos últimos anos, as propriedades de fotoluminescência desse íon tem sido estudada como dopante de alguns fósforos, como por exemplo: $Lu_3Ga_5O_{12}:Tb^{3+}$, $Y_3Al_5O_{12}:Tb^{3+}$ (ZENG et al., 2015; AHMEN; DEJENE; BOTHA, 2018; ASSADI et al., 2018). Como reportado na literatura, há a possibilidade de transferência de energia do Tb^{3+} para o Eu^{3+} (KOSEVA et al., 2018; CHAI et al., 2018; SOFTYS et al., 2018), e portanto, investiga-se nesta tese se tal fenômeno também ocorreria na matriz aluminossilicato de cálcio.

Na tentativa de produção de LEDs-B combinados com fósforos do tipo RGB alguns trabalhos sugerem adiconar o íon terra rara a fim de, reduzir o número de íons do Eu^{3+} para o Eu^{2+} . O Eu^{2+} apresenta uma forte banda de emissão no azul (≈ 420 nm) e o Eu^{3+} apresenta emissões na região do laranja-vermelho. A introdução do TR Eu^{3+} na matriz por si só, não é capaz de emitir luz branca pura, pois há ainda a deficiência da componente verde. Desta forma o íon Tb^{3+} é bastante indicado (SAMPAIO et al., 2010; ZHANG et al., 2010; VIANA, 2010; FAN et al., 2012; SANDRINI, 2012; LIMA et al., 2012; LIMA et al., 2013; FARIAS, 2013; FARIAS et al., 2015; YANG et al., 2013; BOUCHOUICHA et al., 2016; HEGDE et al., 2017; REDDY et al., 2017; KOSEVA et al., 2018; CHAI et al., 2018; SOFTYS et al., 2018; LI; HUANG, 2018; WANG et al., 2018; LI; HUANG, 2018; VICENTE et al., 2018; AHMEN; DEJENE; BOTHA, 2018; ASSADI et al., 2018).

Os vidros da matriz aluminossilicato de cálcio produzidos nesta tese foram preparados ao ar, diferentemente dos trabalhos reportados na literatura, visto que muito se estudou essa matriz vítrea quando preparada a vácuo, também não há relatos na literatura de co-dopagem dos vidros aluminossilicato de cálcio com íons de térbio e európio.

No capítulo 2 é feita uma revisão bibliográfica sobre vidros, colorimetria, elementos terras raras, método de combustão e processos que envolvem a luz, tal como a Luminescência. No capítulo 3 é apresentado o método de preparo das amostras e as técnicas utilizadas para obtenção dos dados. Os resultados obtidos são discutidos no capítulo 4. Para as amostras dopadas é apresentado além das propriedades físicas, óticas e estruturais as propriedades luminescentes, tempo de vida e colorimetria. O capítulo 5 discorre sobre as conclusões, bem como, os aspectos relevantes da análise dos resultados além das perspectivas futuras.

Tendo como motivação os resultados obtidos nos estudos realizados com os vidros aluminossilicato de cálcio (LIMA et al., 2012; LIMA et al., 2013; FARIAS et al., 2015; PESSANHA, 2014; ZENG et al., 2015; BOUCHOUICHA et al., 2016), que neste trabalho investigou-se as propriedades estruturais, luminescentes e óticas de vidros CAS (alta concentração de sílica) via fusão ao ar dopados e co-dopados com os íons TR Eu^{3+} e Tb^{3+} . Foram analisadas, principalmente, as propriedades luminescentes dos vidros $CaO-Al_2O_3-MgO-SiO_2$ com diferentes concentrações de dopantes ($CaO-Al_2O_3-MgO-SiO_2:Eu_2O_3$ e $CaO-Al_2O_3-MgO-SiO_2:Tb_2O_3$)

e co-dopantes, de tal modo que, o Eu^{3+} foi co-dopado em $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2\text{:Tb}_2\text{O}_3$. Assim, propõem-se o uso de vidros e de fósforos do sistema aluminossilicato de cálcio com alta concentração de sílica (CAS) como uma alternativa de material luminescente para geração de luz branca ajustável.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Vidros

O vidro está entre os materiais mais antigos utilizados pelo homem. Já sendo utilizado pelo homem pré-histórico na sua forma natural (obsidiana), formado quando alguns tipos de rochas fundidas são resfriadas rapidamente. Não há uma data específica para o início da produção do vidro pelo homem, mas sua presença é confirmada no Antigo Egito, onde era considerado material precioso, tendo sido encontrado em máscaras mortuárias de antigos faraós. Alguns historiadores atribuem aos fenícios a sua descoberta acidental ao acender fogueiras utilizando blocos de salitre como apoio para aquecimento dos alimentos. Outro possível cenário seria o acendimento de fogueiras à beira do mar mediterrâneo na presença de areia (SiO_2), conchas ou ossos (CaO) e sal (NaCl) (SHELBY, 2005; ALVES; GIMENEZ; MAZALI, 2001).

Artesãos egípcios desenvolveram um método para produzir recipientes de vidro por volta de 1500 a.C., e o primeiro manual de fabricação de vidro apareceu em tábuas de pedra assírias por volta de 650 a.C. Cerca de 2000 anos atrás, os artesãos sírios inventaram a técnica de sopro em vidro, uma habilidade adotada pelos romanos, e carregadas por eles enquanto varriam a Europa Ocidental em suas conquistas (MACFARLANE, 2004).

Com a revolução industrial novas tecnologias de fabricação possibilitaram a produção em massa de diversos materiais vítreos, como vasos, espelhos, garrafas, vidraças, joias, lentes, prismas e outros objetos. Isso possibilitou a produção de instrumentos científicos, como por exemplo, microscópios, telescópios, barômetros, termômetros, frascos a vácuo e muitos outros.

A aplicação do conhecimento científico para o aperfeiçoamento dos vidros e seu processo de produção se intensificou nas últimas décadas. Até o início do século XX os avanços na tecnologia de produção dos vidros eram obtidos de forma empírica. Sendo assim, podemos afirmar que o desenvolvimento dos vidros se beneficiou dos avanços técnicos científicos ao longo dos tempos (DOREMUS; SIGEL, 1994). Uma vez que a astronomia, as ciências biológicas, a física, a mineralogia, a engenharia, a paleontologia, a vulcanologia e a geologia teriam sido desenvolvidas muito mais lentamente e de uma forma muito diferente sem a ajuda de instrumentos feitos de vidro. Por exemplo, sem vidro transparente, não teria sido possível visualizar microorganismos sob o microscópio, uma conquista que levou ao nascimento da teoria dos germes e uma nova compreensão das doenças infecciosas, que foi capaz de revolucionar a medicina que possibilitaram avanços na pesquisa biomédica e

na ciência dos materiais. A produção de lentes de qualidade permitiu o desenvolvimento de instrumentos óticos tais como os telescópios, que proporcionaram uma nova visão do universo. Nas últimas décadas, as fibras óticas vem promovendo uma revolução na área das telecomunicações, substituindo os fios metálicos (ZARZYCKI, 1991; VOGEL, 1994; MACFARLANE, 2004; HARTMANN et al., 2010).

O desenvolvimento dos lasers no início dos anos 60, só foi possível com a melhoria e estudos de propriedades em materiais vítreos. O que trouxe um novo conceito, a fotônica, trazendo vantagens, pois a taxa de transmissão em um circuito fotônico é bem mais veloz quando comparada a um circuito eletrônico (YEH, 1994).

Uma década depois, através da descoberta das fibras de vidro de baixa perda de luz, a tecnologia de telecomunicações mudou para o uso de fibras óticas como um meio de transmissão. E o laser como fonte ótica na década de 1980, estabelecendo sistemas de telecomunicações óticas (YEH, 1994).

O desenvolvimento de fibras óticas de vidro revolucionou o setor de telecomunicações, com fibras substituindo fios de cobre e expandindo radicalmente nossa capacidade de transmitir dados sem falhas em todo o mundo. E os sistemas de laser e laser-fibras óticas destacam-se por suas aplicações na medicina (tratamento de câncer, tomografia, diagnóstico de lesões cerebrais, cirurgia, análises clínicas) (YEH, 1994).

A tecnologia mais recente proveniente de materiais vítreos, são as fontes emissoras de luz branca artificiais baseadas em vidros fluorescentes de alto rendimento (SHAMSHAD, 2016; SRISITTIPOKAKUN; KAEWKHAO, 2017).

O vidro que foi descoberto de forma acidental acabou por trazer inúmeros avanços tecnológicos capaz de revolucionar a ciência e a sociedade, permitindo descobertas científicas até os dias atuais.

2.1.1 Definição de Vidro

O conceito do que seria o vidro foi evoluindo ao longo do tempo. O método tradicionalmente conhecido para a produção de vidros se dá a partir de um resfriamento rápido de um líquido fundido. Contudo, os vidros podem ser obtidos através de outros métodos, tais como, metodologia sol-gel, deposição de vapor ou irradiação de material cristalino, partindo de materiais inorgânicos, orgânicos ou metálicos. Sendo assim, uma definição de vidro não pode estar restrita ao seu modo de preparo ou quanto ao material utilizado em sua produção. Assim, surgiram diferentes definições de vidro na literatura científica, a tabela 2.1 mostra, de maneira resumida, algumas das definições utilizadas na década de 90.

A definição de vidro dada por Shelby contempla a sua principal característica estrutural, a ausência de simetria e periodicidade de longo alcance. Podendo então, classificar o vidro como um sólido não-cristalino. Contudo, para Gupta um sólido não-cristalino será

Tabela 2.1: Definições de vidro utilizadas na década de 90

Ano e Autor	Definição
1990 - Elliot	“Vidros são materiais amorfos que não possuem ordem translacional a longo alcance (periodicidade), característica de um cristal. Os termos amorfo e sólido não-cristalino são sinônimos nesta definição. Um vidro é um sólido amorfo que exhibe uma transição Vítreo (ELLIOT, 1990).”
1991 - Zarzycki	“Um vidro é um sólido não-cristalino exibindo o fenômeno de transição vítrea (ZARZYCKI, 1991).”
1993 - Varshneya	“Vidro é um sólido que tem a estrutura do tipo de um líquido, um sólido “não-cristalino” ou simplesmente um sólido amorfo, considerando a característica de amorfo como uma descrição da desordem atômica, evidenciada pela técnica de difração de raios-X (VARSHNEYA, 1993).”
1994 - Doremus	“Vidro é um sólido amorfo. Um material é amorfo quando não tem ordem a longa distância, isto é, quando não há uma regularidade no arranjo dos constituintes moleculares, em uma escala maior do que algumas vezes o tamanho desses grupos. Não é feita distinção entre as palavras vítreo e amorfo (DOREMUS; SIGEL, 1994)”
1997 - Shelby	“Vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material, inorgânico, orgânico ou metal, formado por qualquer técnica, que exhibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro (SHELBY, 1997).”

considerado um vidro quando apresentar o fenômeno de transição vítrea, caso contrário será denominado sólido amorfo (GUPTA, 1996).

2.1.1.1 Vidros Óxidos

Hoje sabemos da importância dos vidros para a sociedade e para o meio científico e sabe-se que podemos formar um número quase ilimitado de materiais vítreos. Existem várias famílias de vidros conhecidas, bem estudadas e com aplicações características, como por exemplo, vidros calcogenetos (selenetos, teluritos e sulfetos), vidros haletos (fluoretos) e os vidros óxidos (silicatos, aluminatos, germanatos e boratos).

Será dada uma ênfase maior aos vidros óxidos, uma vez que possuem maior importância comercial e a maioria das teorias para formação de vidro têm se preocupado principalmente com a formação desta família de vidros (VARSHNEYA, 1993). Dentro da família dos vidros óxidos existem ainda diversas composições que podem ser produzidas com diferentes formadores, modificadores e intermediários de rede. Na Tabela 2.2 estão listados cada um desses elementos de acordo com sua respectiva função para a formação dos vidros óxidos.

Os óxidos formadores de vidro são considerados a espinha dorsal do vidro e, geral-

Tabela 2.2: Principais componentes óxidos; formadores, modificadores e intermediários para produção de vidros óxidos (SUN, 1947)

Formadores	Modificadores	Intermediários
B ₂ O ₃	Na ₂ O	Al ₂ O ₃
SiO ₂	K ₂ O	BeO
GeO ₂	CaO	ZnO
P ₂ O ₅	SrO	CdO
As ₂ O ₅	BaO	PbO
Sb ₂ O ₅		TiO ₂
V ₂ O ₅		
ZrO ₂		
Bi ₂ O ₃		

mente, podem formar um vidro com técnicas laboratoriais comuns. Os óxidos B₂O₃, SiO₂, GeO₂ e P₂O₅, são os formadores mais utilizados na fabricação de vidro. Os modificadores, que não formam um vidro em condições normais, mas são introduzidos no vidro para modificar suas propriedades, geralmente, enfraquecem a estrutura do vidro, porém auxiliam a formação do vidro em temperaturas de fusão mais baixas. Os Intermediários, ocupam posições entre os formadores e os modificadores de vidro e em algumas situações podem contribuir com a formação do retículo (rede) (SUN, 1947).

Apesar de ainda não termos uma explicação da capacidade da formação de vidros óxidos, Zachariasen em seu artigo publicado em 1932 sobre o arranjo atômico em vidros, notou que os silicatos formavam mais prontamente um vidro, ao invés de cristalizarem, exibiam a capacidade de formar cadeias, na forma de conjuntos de tetraedros, conectados entre si pelos vértices. Sendo assim, Zachariasen estabeleceu que a formação de cadeias seria uma condição fundamental para a existência de um vidro. Como consequência deste requisito, elaborou um teorema sobre o arranjo ao redor dos átomos da rede. Estabeleceu algumas regras que devem ser obedecidas para um óxido formador de vidro. Levando em consideração que a forma vítrea de um óxido deve ter uma energia interna menor que o cristal desse mesmo óxido, abaixo seguem as regras (ZACHARIASEN, 1932):

- Nenhum átomo de oxigênio pode estar ligado a mais do que dois cátions da rede;
- O número de átomos de oxigênio ao redor dos cátions deve ser pequeno;
- Os oxigênios compartilham vértices, mas não arestas ou faces;
- Se for necessário que a rede seja tridimensional, pelo menos três vértices em cada poliedro devem ser compartilhados.

Todos os óxidos formadores de vidro conhecidos obedecem às regras de Zachariasen e, alguns anos após a publicação de seu artigo, Warren publicou um artigo em 1941, com o

título “Resumo dos trabalhos sobre arranjo atômico em vidro”. Em que é apresentado uma série de estudos estruturais de vidros de silicatos usando difração de raios X. Informações importantes foram obtidas sobre a forma como os íons alcalinos e alcalino-terrosos são incorporados na estrutura, onde as características significativas são: Os cátions estão situados nos espaços largos e vazios da estrutura e para cada ânion oxigênio adicional introduzido, uma ponte Si-O-Si é quebrada de modo que dois oxigênios não ligados, chamados na literatura de *nonbridging* (NBO), são formados. Essas duas características estão ilustradas na figura 2.1, que mostra uma representação bi-dimensional da estrutura de um vidro silicato de sódio, em que é possível observar as ligações de oxigênios quebradas com a adição do óxido de sódio (WARREN, 1941).

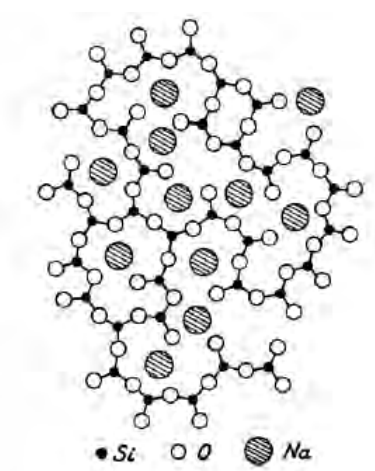


Figura 2.1: Representação bi-dimensional da estrutura de um vidro silicato de sódio (WARREN, 1941).

Zachariasen e Warrem trouxeram várias contribuições para o estudo de vidros óxidos, envolvendo vários sistemas de vidros aplicados na fotônica. Dentre os mais conhecidos estão os vidros de sílica pura, silicatos alcalinos, aluminatos, germanatos, borossilicatos, boratos, entre outros. Esta tese traz resultados apenas do sistema de vidros aluminossilicato de cálcio e de fósforos desse mesmo sistema. Abaixo segue uma breve revisão sobre vidros desse sistema.

2.1.1.2 Breve histórico do Sistema Aluminossilicato de Cálcio

O vidro aluminato de cálcio, foi descoberto no início do século XX durante estudos do diagrama de fase do sistema ternário $MgO-CaO-Al_2O_3$ (SHEPHERD; RANKIN; WRIGHT, 1909). Porém, somente a partir de 1940 este sistema vítreo despertou o interesse dos cientistas, foi quando Stanworth (1948) adicionou sílica, em pequena quantidade (menor do que 10%), na composição do aluminato de cálcio e obteve um sistema estável, que permitia a produção do vidro em larga escala (STANWORTH, 1948). Na tabela 2.3 são apresentados

os principais trabalhos de investigação de análise estrutural dos vidros aluminossilicato de cálcio.

Tabela 2.3: Análise estrutural dos vidros aluminossilicato de cálcio.

Ano	Autor	Estudo
1978	Davy	Introduziu a preparação a vácuo, eliminando as bandas de absorção da hidroxila (OH^-) Reportou uma curva de transmitância ótica que chegava até $6 \mu\text{m}$. Dentre os vidros estudados por Davy, temos a composição atual LSCA, <i>Low Silica Calcium Aluminosilicate</i> ($47,4\text{CaO} - 41,5\text{Al}_2\text{O}_3 - 7,0\text{SiO}_2 - 4,0\text{MgO}$ % em massa), apontada como sendo uma das mais estáveis (DAVY, 1978).
1980	Rawson	Concluiu que a formação de vidros no sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ ocorre para porcentagens em massa entre 38 a 65% de Al_2O_3 , coincidindo com a região de proporção na qual o ponto de fusão é o mais baixo possível ($\sim 1.380 \text{ }^\circ\text{C}$). (RAWSON, 1980).
1985	Shelby	Variou as concentrações de sílica entre 0 e 70%, em massa, nos vidros preparadas ao ar e analisou os resultados de medidas de coeficiente de expansão térmica, índice de refração e temperaturas de transição vítrea, em termos do modelo estrutural, e discutiu seus resultados em função da concentração de SiO_2 e da razão $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$. Incluiu a possibilidade de separação de fases em certas regiões do diagrama ternário (SHELBY, 1985)
1990	Higby et. al.	Discutiu o efeito da razão $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ sobre o T_g para várias concentrações de SiO_2 , e verificou que para uma dada concentração de sílica, o aumento da razão $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ leva à uma diminuição da T_g . Por outro lado, quando adiciona-se sílica ao sistema binário, pode-se observar um máximo em T_g , em aproximadamente 15 % em mol de SiO_2 . Os resultados foram analisados em termos do número de oxigênios não-ligados (NBO), que cresce com o aumento da razão $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$, causando uma diminuição nos valores de T_g e um aumento no índice de refração. Foi concluído que o papel da sílica na estrutura dos vidros aluminossilicato de cálcio depende de sua concentração e da razão $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ (HIGBY et al., 1990).

A partir da década de 1990, os vidros aluminossilicato de cálcio, livres de radicais OH^- dopados com íons TR ou metais de transição, foram preparados e muito investigados por Sampaio, J. A. e pelo Grupo de Estudos de Fenômenos Fototérmicos da Universidade

Estadual de Maringá (UEM - PR). Cujos os principais trabalhos publicados estão descritos na tabela 2.4.

Tabela 2.4: Vidros aluminossilicato de cálcio livres de radicais OH^- dopados com íons TR ou metais de transição.

Ano	Autor	TR	Estudo
1998	Baesso et. al.	LSCA dopado com 0,5 até 5,0, % em massa, de Nd_2O_3	Reportaram que a eficiência quântica de fluorescência, medida pela técnica de Lente Térmica, é constante para os vidros com concentrações maiores que 4% de Nd_2O_3 . O <i>quenching</i> de fluorescência foi significativo apenas para os vidros com 4,5 e 5 % de Nd_2O_3 (BAESSO et al., 1998).
1999	Sampaio et. al.	Nd_2O_3	Foi observado que o índice de refração era constante, enquanto que os valores de densidade aumentam e os valores de difusividade térmica diminuem com a gradual substituição de Al_2O_3 por Nd_2O_3 (SAMPAIO et al., 1999).
1999	Sousa et. al.	LSCAS dopado com $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$	Foi reportado a emissão em $2,8 \mu\text{m}$ atribuída à transição eletrônica $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ do Er^{3+} . Os vidros LSCAS passaram a ser investigados para futuras aplicações na fotônica (SOUSA et al., 1999).
2000	Lima et. al.	LSCA com 0,1 até 1,04 %, em massa, de Nd_2O_3	Foi verificado que os valores da difusidade térmica, da condutividade e da dureza diminuem com o aumento da concentração de Nd_2O_3 (LIMA et al., 2000).
2002	Sampaio et. al.	LSCAS dopados com $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$	Não observaram mudanças significativas nas propriedades elásticas com o aumento da concentração dos íons TR (SAMPAIO et al., 2002).
2005	Oliveira et. al.	LSCAS com 4 e 5%, em massa,	Os resultados desse trabalho revelaram que a alta eficiência

		de Tm_2O_3	quântica do nível 3F_4 combinada as boas propriedades termo-mecânicas e químicas, indicam que os vidros LSCA são promissores para o desenvolvimento de laser operando na região do infravermelho médio (OLIVEIRA et al., 2005).
2008	Andrade et. al.	LSCAS dopados com Ti_2O_3	A emissão dos íons Ti^{3+} na região do vermelho apresenta identidade comparável a da emissão da granada $Ti^{3+}:Al_2O_3$ (ANDRADE et al., 2008).
2010	Sampaio et. al.	LSCAS com 0,5 e 5%, em massa de Eu_2O_3	A análise da região da estrutura por XANES apontou que o percentual de Eu^{2+} incorporados na matriz vítrea era de 24,4 e 26,6%. A análise das curvas da magnetização medida em função da temperatura resultou em valores 5% maiores que os resultados de XANES para o percentual de Eu^{2+} (SAMPAIO et al., 2010).
2012	Lima et. al.	LSCA dopados com Eu_2O_3	Foi observada a emissão na região do laranja-vermelho resultante da combinação das emissões dos íons Eu^{2+} e Eu^{3+} (LIMA et al., 2012).
2013	Lima et. al.	LSCA dopados com Eu_2O_3	Foi usado como fonte de excitação um LED emitindo no azul sobre uma pequena camada do pó do vidro LSCA:Eu e observou que a emissão pode ser sintonizada. Sugerindo que esses vidros podem ser aplicado como um promissor fósforo para o desenvolvimento de dispositivos de iluminação inteligente (LIMA et al., 2013).
2016	Bouchouicha et. al.	Vitrocerâmicas LSCA dopados com Eu_2O_3	Os resultados mostraram que as fases cristalinas da vitrocerâmica pertencem à família da melilita. Os espectros de emissão mostraram que o Eu^{2+} entrou na fase cristalina em

um mecanismo de duas etapas (BOUCHOUICHA et al., 2016).

A partir dos anos 2000 muito se estudou a respeito da influência da sílica na matriz dos vidros aluminossilicato de cálcio e alguns dos trabalhos são descritos na tabela 2.5.

Tabela 2.5: Estudos da influência da sílica nos vidros aluminossilicato de cálcio.

Ano	Autor	% em massa, de SiO ₂	Estudo - Vidros CAS
2006	Steimacher et. al.	14 até 39	Os resultados mostraram que composições com ~ 30%, em massa, de SiO ₂ apresentam propriedades térmicas e mecânicas semelhantes as do vidro LSCAS, com a vantagem de um valor do coeficiente térmico do caminho ótico (dS/dT) 25% menor e melhor qualidade ótica. Foi verificado que a adição de Neodímio nestes vidros não altera significativamente as propriedades mencionadas (STEIMACHER et al., 2006).
2009	Farias	7, 28, 32 e 37	LSCA e CAS co-dopados com íons de Er e Yb. Constatou-se que o aumento da sílica reduz as emissões na região visível do espectro, mas, por outro lado, promove um aumento na emissão do Er ³⁺ . Estes resultados foram atribuídos à redução no número de NBO e ao aumento da energia de fônons da rede (FARIAS, 2009).
2010	Barboza	7 até 34	Alterações nas propriedades espectroscópicas: coeficiente de absorção ótica (β), luminescência no visível e no infravermelho, foram verificadas e atribuídas ao aumento da energia média de fônons nos vidros. Estudou a eficiência da transferência de energia dos íons Yb ³⁺ para os íons Er ³⁺ , verificando que este parâmetro aumenta com a concentração de Er ³⁺ , apresentando valores maiores para os vidros com maior concentração de sílica (BARBOZA, 2010).

2010	Viana	7, 34, 50 e 65	Investigou a influência da concentração de sílica na formação de diferentes valências de íons de európio (com 2,5% de Eu^{3+}). Verificou-se a redução da valência 3+ para 2+ com o aumento da concentração de sílica. Esta redução foi relacionada com a diminuição da basicidade ótica e do NBO nas matrizes. Os resultados de XANES mostrou que as proporções de Eu(II) nas amostras foram 24%, 55%, 36% e 56%, apresentando um comportamento não linear (VIANA, 2010).
2012	Sandrini	7 até 34	Mostrou que a produção de vidros a partir de fritas de vidro é uma alternativa viável. As propriedades térmicas, óticas e termo-óticas foram investigadas. Os resultados não mostraram alterações significativas quando comparadas às amostras com diferentes concentrações de sílica preparadas pelo método fusão-resfriamento (SANDRINI, 2012).
2015	Farias et. al.	7 até 65	Vidros dopados com 2,5% de Eu^{3+} . Foi observado que o aumento da concentração de sílica faz com que haja uma variação do estado de valência do európio, ocorrendo a redução do Eu^{3+} (FARIAS et al., 2015).

2.2 Colorimetria

Ao se estudar os materiais luminescentes é comum demonstrar a região de emissão de luz dos materiais no diagrama de cromaticidade. As medições de cores são padronizadas por meio das funções de combinação de cor (*color matching functions*). O diagrama de cromaticidade passou a ser adotado internacionalmente após 1931 e foi criado pelo CIE (*Commission Internationale de l'Eclairage*). Na figura 2.2 pode ser observado um diagrama de cromaticidade. Dentro do diagrama há três riscos brancos, se conectarmos suas pontas será formado um triângulo, e, os seus vértices estão situados exatamente no ponto espectral das cores primárias, esse representa a cor branca pura com coordenadas de cromaticidade

$x = 0,333$ e $y = 0,333$.

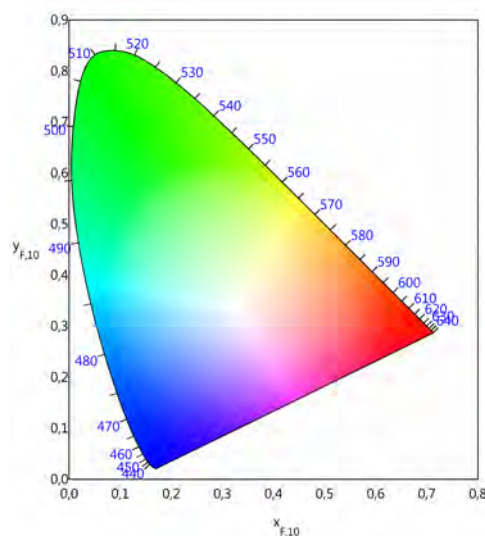


Figura 2.2: Diagrama de cromaticidade (CIE, 1931).

Se considerarmos duas fontes luminosas, uma monocromática e a outra uma combinação das três cores primárias, o olho humano não será capaz de distingui-las. Pois, os receptores do olho humano enviam informações ao cérebro que interpreta ambas as luzes como uma combinação das cores primárias. Todavia, as funções de combinação de cor do diagrama de cromaticidade são funções matemáticas que representam a combinação de cores em termos de $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ e $\bar{z}(\lambda)$, essa é representada na figura 2.3.

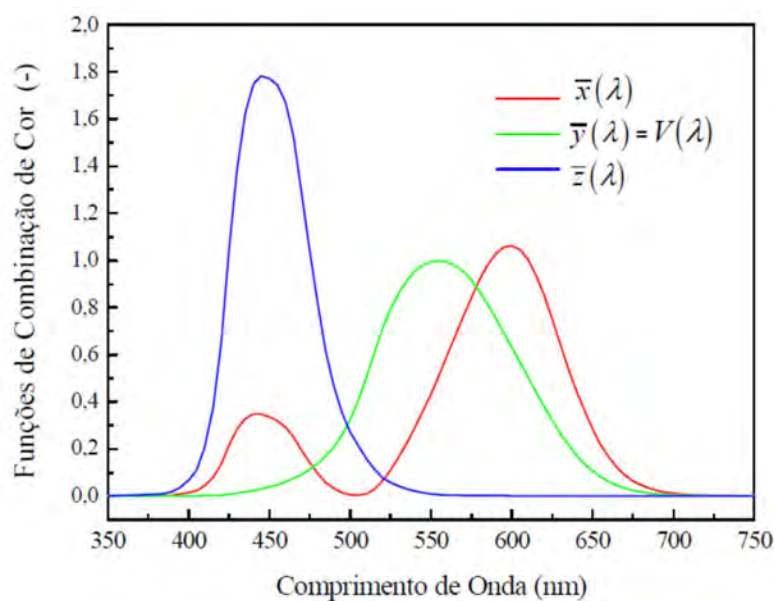


Figura 2.3: Funções de combinação de cores em termos de $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ e $\bar{z}(\lambda)$ (CIE, 1931).

Para uma dada densidade de potência espectral $P(\lambda)$, o grau de excitação necessário

para combinar uma cor de $P(\lambda)$ será dado por:

$$X = \int_{\lambda} \bar{x}(\lambda)P(\lambda)d\lambda \quad (2.1)$$

$$Y = \int_{\lambda} \bar{y}(\lambda)P(\lambda)d\lambda \quad (2.2)$$

$$Z = \int_{\lambda} \bar{z}(\lambda)P(\lambda)d\lambda \quad (2.3)$$

Nesse caso, X, Y e Z são os valores que fornecem a potência de cada uma das três cores primárias, vermelho, verde e azul, necessárias para combinar uma cor de $P(\lambda)$ (CIE, 1931). Com esses valores podem ser encontradas as coordenadas de tricromaticidade em x e y a partir de:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (2.4)$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (2.5)$$

E o valor da tricromaticidade em z, equação 2.6, pode ser obtido de x e y, logo a coordenada z não é utilizada.

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z} = 1 - x - y \quad (2.6)$$

O valor de uma coordenada de cromaticidade é o estímulo de cada luz primária dividida por todo o estímulo ($X + Y + Z$) (CIE, 1931).

Uma cor pode ser definida pela sua cromaticidade. Entretanto, em 1986, o CIE adotou uma definição que incluiu o brilho além da cromaticidade. Desta forma, pode-se manter a cromaticidade de uma fonte luminosa e variar a sua intensidade luminosa (brilho), variando assim a cor da fonte de luz. Sendo assim, no diagrama as cores puras são localizadas nas suas bordas de acordo com a sua cromaticidade (eixo xy) e a sua luminância (eixo y) (CIE, 1931).

Além das coordenadas de cromaticidade xy, a qualidade da luz branca também é conferida pela temperatura de cor correlacionada (CCT), que pode ser calculada usando a fórmula empírica de McCamy (MCCAMY, 1992) dada pela seguinte expressão:

$$CCT = -449n^3 + 3525n^2 - 6823n + 5520,33 \quad (2.7)$$

onde $n=(x - x_e)/(y - y_e)$, em que x e y são as coordenadas de cromaticidade, x_e e y_e são as coordenadas do epicentro e seus valores são $x_e= 0,3320$ e $y_e= 0,1858$.

Embora o CCT possa ser calculado para qualquer coordenada de cromaticidade, o resultado é significativo somente se as fontes de luz forem quase brancas.

O CCT desejado para LEDs emissores de luz "quente" está entre 2727-3727 °C e para LEDs emissores de luz "fria" está próximo de 5727-6227 °C (JINKYU, 2013).

Nesta tese, os diagramas de cromaticidade das amostras dopadas com íons terras raras foram obtidos através do software Color Calculator (OSRAM, 2015) que calcula as coordenadas x e y a partir do espectro de Luminescência corrigido, assim como a temperatura de cor correlacionada (CCT), e se baseia nestas três funções de correspondência de cores descrita.

2.3 Os íons Terras Raras (TR)

Para se obter as propriedades luminescentes em fósforos e vidros é necessário a inclusão dos íons terras raras como dopantes. Estes são representados por 15 elementos: lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), promécio (Pm), samário (Sm), európio (Eu), gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprósio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), itérbio (Yb) e lutécio (Lu). Todos esses são localizados na sexta linha da Tabela Periódica formando a série lantanídica. Além desses, o escândio (Sc) e o ítrio (Y) que são pertencentes a família IIIB. Esses elementos possuem a camada 4f semi-preenchida, o que permite uma infinidade de transições possíveis para a emissão de luz em diversos comprimentos de onda. Sendo que cada elemento possui características específicas (JACQUIER, 1997).

O termo terras deve-se ao fato de que, ao longo dos séculos XVIII e XIX, tais elementos foram isolados a partir de seus minerais na forma de óxidos, já que a palavra terra era, à época, uma designação geral para óxidos metálicos. Já o termo raras deve-se ao fato de que tais elementos foram inicialmente encontrados apenas em alguns minerais de regiões próximas a Ytterby, na Suécia, sendo que sua separação era consideravelmente complexa (FILHO P. C. DE S.; SERRA, 2014).

A expressão "terras raras" emite uma ideia errônea acerca desse grupo, já que designa elementos que não são raros, pois são encontrados amplamente em toda crosta terrestre. O cério, lantânio e neodímio, por exemplo, são mais abundantes do que o cobalto, níquel e chumbo; já os mais raros, túlio e lutécio, possuem ocorrência maior do que os metais preciosos, como a prata e a platina (FILHO P. C. DE S.; SERRA, 2014). Os lantanídeos são usados como materiais magnéticos e na fotônica, e, oferecem uma ampla gama de aplicações. Do ponto de vista científico, os materiais dopados com lantanídeos atraem cada vez maior interesse devido às suas propriedades físicas particulares, ou seja, a configuração eletrônica envolvendo elétrons na camada 4f. Estas propriedades levam à observação de fenômenos novos e faz-se necessário conhecer tais elementos (YASAKA P.; KAEWKHAO, 2015).

2.3.1 Configuração eletrônica dos íons TR

As configurações dos elementos da série lantanídica neutros possuem a configuração eletrônica do gás nobre xenônio [Xe], seguida de um gradual preenchimento da camada 4f e de dois ou três elétrons mais externos ($6s^2$ ou $5d 6s^2$) (MARTINS; ISOLANI, 2005). Os elementos TR podem ser encontrados em três estados de valência, 2+, 3+ e 4+, sendo o estado 3+ o mais predominante e estável.

Quando oxidados, os lantanídeos (Ln) trivalentes perdem três elétrons das camadas mais externas, 6s e 5d. Todavia, apenas o cério, o gadolínio e o lutécio apresentam elétrons na camada 5d, para os demais Ln em que o nível 5d encontra-se desocupado, há a remoção de um elétron do nível 4f. Dessa forma, dois elétrons no nível 6s e um elétron do nível 5d (caso haja) ou 4f são removidos e os elétrons dos níveis 5s e 5p permanecem inalterados. Assim, os elétrons da camada 4f são blindados, protegidos do ambiente, especialmente pelos orbitais 5s e 5p, cujas funções de onda apresentam maior extensão radial que os orbitais 4f. Essa blindagem impede que os elétrons 4f sofram interação com o campo ligante ao redor do íon terra rara e, portanto, a perturbação de seus níveis de energia é pequena, resultando em transições eletrônicas discretas entre os níveis 4f, permitidas por paridade. Deste modo, podem realizar as mesmas transições eletrônicas em diferentes matrizes hospedeira (WYBOURNE, 1965; HUANG, 2010).

Essa blindagem faz com que as transições eletrônicas ocorram apenas dentro dos subníveis 4f–4f, chamadas de transições intraconfiguracionais, resultando em linhas estreitas nos espectros de absorção e em interações fracas com a matriz hospedeira. A influência da rede hospedeira nas transições óticas dentro da configuração $4f^n$ é pequena, mas essencial. Dependendo da matriz hospedeira, a largura da banda de absorção pode variar, mais largas para matrizes de vidro e mais estreitas para íons terras raras hospedados em matrizes cristalinas (BUONO-CORE G.; LI, 1990; JACQUIER, 1997).

Como consequência dessa blindagem, há uma diminuição no número de elétrons das camadas 4f do lantânio para o lutécio. Esta diminuição é conhecida como contração lantanídica, que é resultado da imperfeita blindagem de um elétron 4f por outro elétron 4f. À medida que a carga nuclear, e assim a população de elétrons 4f, aumenta, a proteção imperfeita ocasionada pela natureza dirigida desses orbitais faz com que cada elétron 4f tenha uma atração eletrostática adicional pelo núcleo. O resultado é uma diminuição no tamanho de todo o arranjo $4f^n$ e, portanto, nos tamanhos dos átomos e dos íons, com um número crescente de átomos (MOELLER, 1975).

2.3.2 O terra rara európio

O elemento európio é pertencente a família dos lantanídeos, é representado na tabela periódica pelo símbolo Eu. Possui massa atômica igual a 151,96 u, número atômico

igual a 63 e apresenta a seguinte configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^7 6s^2$ no estado fundamental 7F_0 . Entre os elementos TR mais estudados o európio se destaca, devido ao seu potencial como material fosforescente, independentemente da valência apresentada, Eu^{2+} ou Eu^{3+} , sendo bastante estável no seu estado de oxidação 3+ (YATSIMIRSKII K.; DAVIDENKO, 1979).

Materiais dopados com esse íon exibem uma ampla banda de absorção que vai do ultravioleta distante até a região do azul no espectro visível. Estas absorções geralmente, são seguidas de emissões na região do azul, quando se apresenta como Eu^{2+} , e na região do laranja-vermelho, quando Eu^{3+} .

O terra rara európio foi escolhido como dopante pelo fato de possuir uma forte banda de emissão na região do vermelho correspondente a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Ao codopar as amostras CAS com íons de $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$, há a possibilidade de se obter a componente vermelha, devido ao Eu^{3+} , contribuindo na emissão de luz branca, e, conseqüentemente tornando a luz branca mais quente.

Na tabela 2.6 é mostrado alguns dos possíveis níveis de absorção do íon Eu^{3+} e seus respectivos comprimentos de onda aproximado.

Tabela 2.6: Possíveis níveis de absorção do terra rara európio (JACQUIER, 1997)

Transição	Energia (cm^{-1})	Comprimento de onda (nm)
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$	17,040	587
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$	19,840	524
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$	21,550	464
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$	24,480	410
${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$	24,450	393
${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_3$	26,316	380

Os íons Eu^{2+} são conhecidos pela sua transição permitida por dipolo $4f^6 5d \rightarrow 4f^7$, na qual $4f^7$ é o estado fundamental e o $4f^6 5d$ são estados oticamente ativos de maiores energias, conforme mostra o diagrama de energia da figura 2.4.

Os íons Eu^{2+} apresentam uma larga banda de emissão na região do visível compreendida entre o azul-amarelo. Todavia, essas bandas podem ser observadas em regiões de longos comprimentos de onda, região do laranja-vermelho. Isso dependerá do ambiente químico do íon, já que seu orbital 5d pode interagir fortemente com o campo cristalino. Por outro lado, nos íons Eu^{3+} as emissões são produzidas a partir das transições permitidas por paridade 4f-4f nas quais o orbital 4f é blindado da ação do campo cristalino pelos orbitais preenchidos $5s^2 5p^6$ de modo que o desdobramento dos seus níveis de energia é pouco sensível ao ambiente químico do íon (JACQUIER, 1997).

Os íons Eu^{3+} podem realizar transições dos estados excitados 5D_J ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4) para os estados de menores energias 7F_J ($J = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ e 6). Sendo, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4) as transições mais conhecidas e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ a transição mais intensa que ocorre

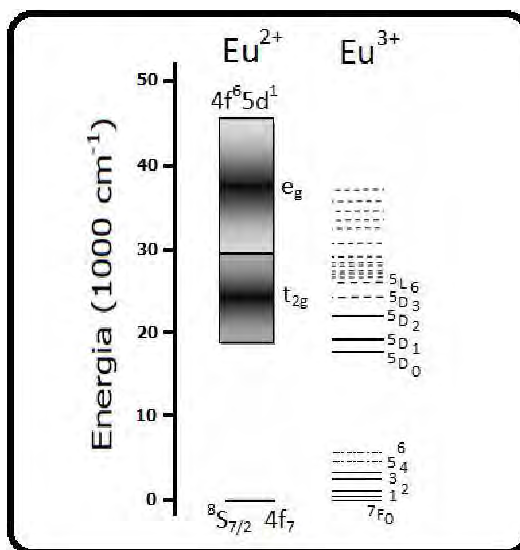


Figura 2.4: Diagrama com os níveis de energia do Eu^{2+} e Eu^{3+} .

em aproximadamente 614 nm (vermelho), e, é atribuída à transição de dipolo elétrico (DE). A segunda transição mais intensa ocorre em aproximadamente 590 nm (laranja) devido à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e é atribuída a transição de dipolo magnético (DM), sendo assim, a transição que ocorre em 614 nm é considerada hipersensível e depende fortemente do hospedeiro, enquanto que a probabilidade de transição em $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ é quase independente da matriz hospedeira (HEGDE et al., 2017).

2.3.3 O terra rara térbio

O Térbio é um elemento químico representado pelo símbolo Tb pertencente a série dos Lantanídeos, com número atômico 65, com configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^96s^2$. Em sua forma trivalente (Tb^{3+}) torna-se mais estável, apresentando configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^8$.

Estudos indicam que os fósforos dopados com Tb^{3+} , quando excitado com radiação UV, apresentam emissões que vão desde 382 a 620 nm que consistem das transições $^5\text{D}_J \rightarrow ^7\text{F}_J$, apresentando uma forte emissão na região do verde (544 nm) atribuída a transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (HUANG; LI, 2014).

Suas transições eletrônicas vão desde a região do ultravioleta (UV) até o infravermelho (IV) (TERRA, 2013). Na maioria dos vidros óxidos, a fluorescência do Tb^{3+} consiste em quatro linhas principais de emissão na região do visível em torno de 488 (azul), 543 (verde), 587 (amarelo) e 623 nm (vermelho), correspondendo as transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($J = 6, 5, 4$ e 3). Todavia, a emissão devido à transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ ($\lambda \cong 544$ nm) é dominante sobre as outras emissões (TONOOKA; NISHIMURA, 2000). A figura 2.5 mostra o diagrama de níveis do Tb^{3+} com as suas principais transições, quando inserido em vidros óxidos. A emissão referente a transição $^7\text{F}_5 \rightarrow ^7\text{F}_6$ ocorre em torno de 4800 nm (TERRA et al., 2011). Na região de UV-azul podemos destacar as emissões oriundas do nível $^5\text{D}_3$ (SCHWEIZER et al., 1999).

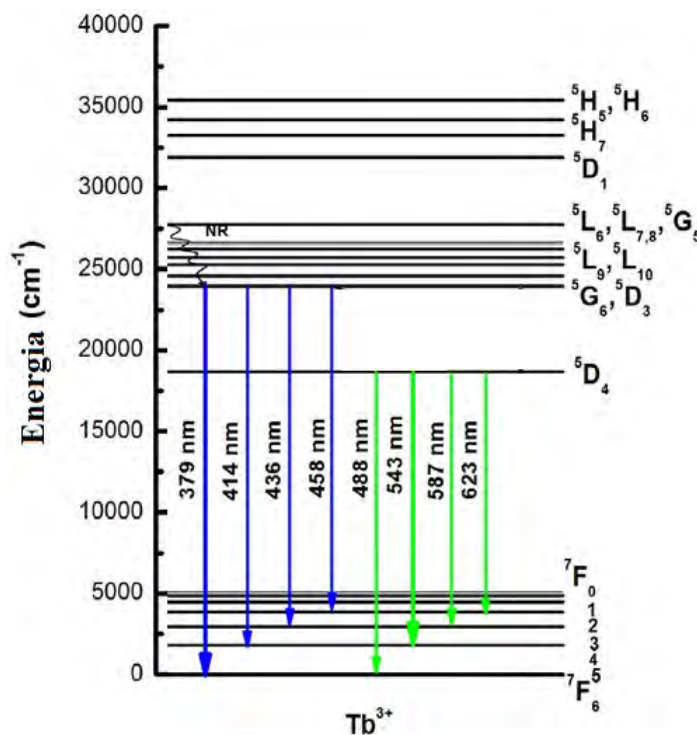


Figura 2.5: Diagrama dos níveis de energia do Térbio.

Na tabela 2.7 é apresentado alguns dos possíveis níveis de absorção do íon Tb^{3+} e seus respectivos comprimentos de onda aproximado.

Tabela 2.7: Possíveis níveis de absorção do terra rara térbio (JACQUIER, 1997)

Transição	Energia (cm^{-1})	Comprimento de onda (nm)
${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$	26,620	485
${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_3$	26,600	376
${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_2$	28,570	350

O íon térbio apresenta um gap de energia entre os níveis 7F_0 e 5D_4 de $\approx 1500 \text{ cm}^{-1}$, assim, o nível 5D_4 praticamente não apresenta emissões não radiativas ou perdas por decaimento multifônon.

Recentemente, muito esforço tem sido dedicado ao desenvolvimento de lasers compactos, amplificadores na região do visível (especialmente na região do verde) e fósforos luminescentes, devido às suas possíveis aplicações, tais como armazenamento de dados, espectroscopia bioquímica, leitor ótico, dispositivos de geração de luz artificial, entre outros (YAMASHITA; OHISHI, 2007). O Tb^{3+} é um excelente candidato para essas aplicações, pois possui uma emissão muito forte na região do verde ($\lambda \cong 544 \text{ nm}$) (FU L.; XIA, 2014; DUAN Q.; QIN, 2011; HE S.; XIA, 2017). Outra aplicação do Tb^{3+} muito presente no nosso cotidiano são as lâmpadas fluorescentes e monitores que apresentam emissão no verde devido ao óxido de ítrio dopado com térbio ($Y_2O_3:Tb^{3+}$) (ASSIRATI LUCAS; TERRA; NUNES, 2012). Além

disso, esse íon vem sendo estudado para o melhoramento da eficiência das células solares de Si-c por meio de processo de conversão descendente de energia (HE S.; XIA, 2017).

2.4 Fotônica

Após o surgimento do laser nos anos de 1950 e início dos anos 1960 a palavra fotônica começou a ser muito utilizada (YEH, 1994). A palavra foi introduzida com o intuito de descrever não a luz, mas o papel que ela desempenha em todo o fenômeno de radiação (ANDREWS, 2015). A fotônica é paralela à eletrônica, a diferença é que na eletrônica a transmissão de sinais é realizada por elétrons em circuitos elétricos. Em circuitos fotônicos, a transmissão de sinais é realizada por fótons, trazendo vantagens, pois fótons viajam à velocidade da luz, sendo assim, a taxa de transmissão em um circuito fotônico é bem mais veloz quando comparada a um circuito eletrônico (YEH, 1994).

A fotônica é uma ciência amplamente usada para desvendar e tirar proveito de fenômenos envolvendo a luz. A interação da radiação com a matéria ocasiona uma infinidade de fenômenos, o que permite o desenvolvimento e a produção de componentes óticos operacionais, dispositivos funcionais óticos, a produção de lasers, e a mais recente de todas, a geração de luz branca artificial.

A fotônica abrange as seguintes áreas de estudos: geração de luz coerente por lasers, luz incoerente por fontes luminescentes como diodos emissores de luz, transmissão de luz no espaço livre, por meio de componentes óticos convencionais como lentes, sistemas de imagens e outros guias de onda como as fibras óticas, modulação, e varredura pelo uso da luz eletricamente, acusticamente, ou óticamente controlada por dispositivos, amplificação e conversão de frequência da luz pelo uso de interações de onda em materiais não lineares e detecção da luz (SALEH B. E. A.; TEICH, 2007).

Nos últimos anos a fotônica tem recebido uma considerável atenção devido à capacidade de conversão de eletricidade em luz de forma mais eficiente do que as fontes de iluminação convencionais, que são as lâmpadas incandescentes e as lâmpadas fluorescentes.

2.5 Luminescência

Os fenômenos de luminescência têm sido observados e estudados há muito tempo e isto levou ao desenvolvimentos e aplicações notáveis da técnica dentro do campo científico (CASTILLO et al., 1988; BAEYENS et al., 1989). A luminescência pode ser observada a partir da emissão de fótons de luz ultravioleta, visível ou infravermelho de espécies de estados eletrônicos excitados. Os compostos luminescentes podem ser: orgânicos (ex.: hidrocarbonetos aromáticos, fluoresceína, cumarina, oxazinas, aminoácidos, etc), inorgânicos (ex.: Uranila, íons Lantanídeos, tais como: Eu^{3+} , Y^{3+} , Tb^{3+}), vidros dopados com Nd, Mn, Ce,

Cu, Ag, entre outros e cristais de Zns, CdS, ZnSe, CdSe, GaS, GaP, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}^{3+}$, rubi, etc) ou organometálicos (ex.: complexos de rutênio, como, $\text{Ru}(\text{biPy})_3$, complexos com íons Lantanídeos, complexos com agentes quelantes fluorogênicos, tal como, 8-hidroxiquinolina conhecida também como oxina) (VALEUR, 2001).

A Fluorescência e a Fosforescência são considerados casos particulares da Luminescência, e o modo de excitação se dá a partir de absorção de fótons. Esses processos fotônicos envolvem transições entre estados eletrônicos e vibratórios de moléculas fluorescentes poliatômicas (fluoróforos) (SO; DONG, 2002) ou íons capazes de emitir fótons de luz, como os TR. Nesse caso, a molécula ou íon é inicialmente excitada e promovida para um estado eletrônico de maior energia, cujo retorno ao estado fundamental é acompanhado pela emissão de radiação eletromagnética. As diferenças entre os espectros de Fluorescência e Fosforescência podem ser explicados mediante as considerações nos orbitais moleculares.

A absorção do fóton em fluorescência e fosforescência envolve transições eletrônicas diferentes. A energia eletrônica responsável pela transição fluorescente não envolve uma mudança no número quântico do spin do elétron, e passa do nível $S_0 \rightarrow S_1$, emitindo radiação desde o nível excitado S_1 para algum dos níveis vibracionais do estado eletrônico S_0 . Como consequência, a fluorescência possui tempos de vida extremamente curtos, com a luminescência cessando quase que imediatamente, por volta de 10^{-9} a 10^{-6} segundos (ns a μs). A fluorescência é emitida em comprimentos de onda maiores àqueles de excitação, deslocando-se entre 50 e 150 nm, quando comparado ao comprimento de onda da luz usado para a excitação da molécula ou íon. Por outro lado, uma mudança no número quântico de spin do elétron acompanha as emissões fosforescentes, envolvendo transições proibidas de elétrons provenientes de um estado excitado tripleto (com spin diferente ao original) para um estado fundamental singlete ($T_1 \rightarrow S_0$). Como consequência, a radiação existe por um tempo no qual pode ser facilmente detectável após o término da irradiação, entre 10^{-4} e 10 s. Contudo, este tipo de transição é menos provável que a transição envolvendo dois estados singletos (fluorescência), já que processos paralelos de desativação como a conversão interna e externa, e o relaxamento vibracional, podem competir com ela. A figura 2.6 mostra um Diagrama de Jablonski, no qual está representado os processos de emissão fluorescente e fosforescente. A emissão de transições fosforescentes tem sido comumente observada apenas em baixas temperaturas, em meios altamente viscosos ou em moléculas adsorvidas em superfícies sólidas para introduzir rigidez ao sistema (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002; VALEUR, 2001; SOTOMAYOR et al., 2008; HENDERSON; IMBUSCH, 1989; SO; DONG, 2002).

A velocidade com que ocorre a absorção do fóton é muito rápida, o processo é da ordem de 10^{-15} a 10^{-14} s, enquanto que a emissão tem uma velocidade significativamente mais lenta. Como observado na figura 2.6, uma molécula excitada pode voltar ao seu estado fundamental devido à combinação de várias etapas, como mostra as flechas verticais das

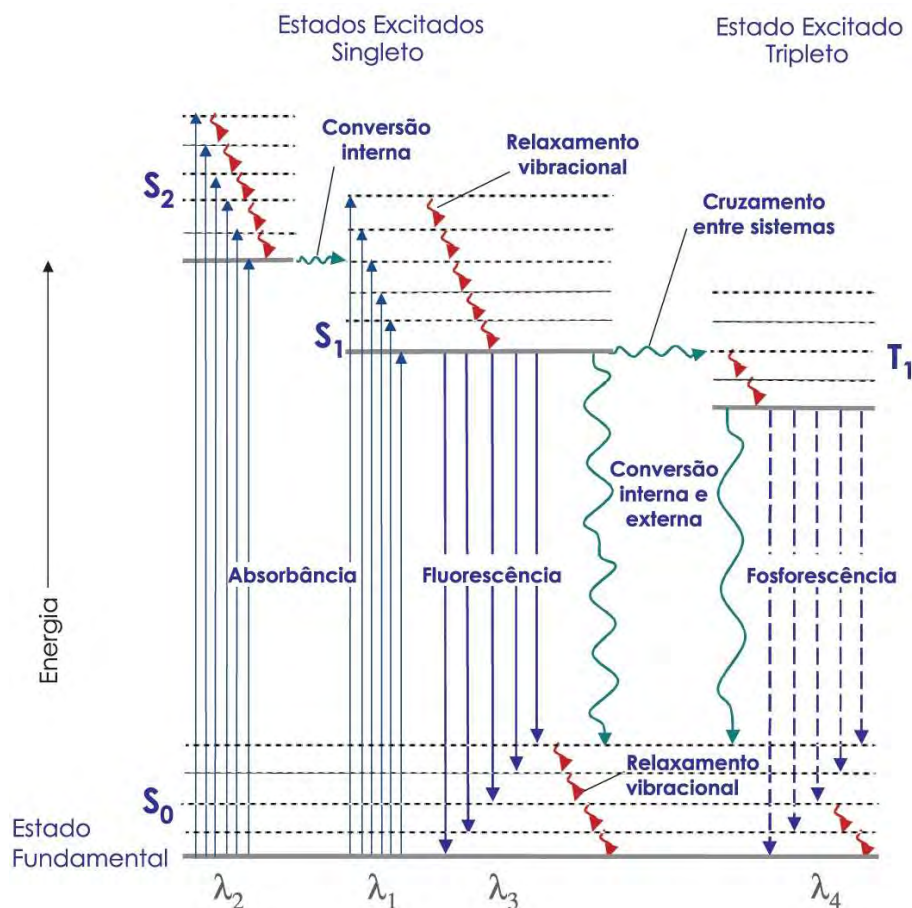


Figura 2.6: Diagrama de Jablonski, mostrando os processos físicos que podem ocorrer após uma molécula ou íon absorver um fóton com energia na faixa do ultravioleta ou visível. S_0 é o estado eletrônico fundamental, S_1 , e T_1 são os estados excitados singlete e tripleto de menor energia, respectivamente. S_2 é um segundo estado excitado singlete. As setas retas representam os processos envolvendo fótons, e as setas onduladas são as transições não-radiativas (SOTOMAYOR et al., 2008).

etapas de fluorescência e fosforescência, que envolve emissão de um fóton de radiação. As outras etapas indicadas por flechas onduladas são processos não radiantes. O caminho mais fácil para o retorno ao estado fundamental é aquele que minimiza o tempo de vida do elétron no estado excitado. Então, se durante o processo de desativação do íon o processo de fluorescência for mais rápido que o não radiante, se observa a emissão. Por outro lado, se a desativação não radiante tiver uma constante de velocidade maior, a fluorescência irá desaparecer ou será menos intensa. Esses processos não radiantes podem ser por relaxação vibracional, conversão interna e externa e cruzamento entre sistemas (HEWAK, 1993).

Durante um processo de excitação eletrônico uma molécula pode ser promovida a qualquer um dos diversos níveis vibracionais. No entanto, a energia vibracional se perde imediatamente como consequência das colisões entre os elétrons das espécies excitadas, como resultado teremos uma transferência de energia e um pequeno acréscimo na temperatura do material. O tempo de vida médio de uma molécula excitada vibracionalmente é de 10^{-12} s até a valores menores, tendo um tempo de vida mais curto do que o tempo de

vida médio de um estado eletrônico excitado. Como consequência, na fluorescência, sempre incluirá uma transição do menor nível de vibração de um estado eletrônico excitado. No entanto, vários picos muito próximos ocorrem porque o elétron poderá retornar a qualquer dos níveis de vibração do estado fundamental, e em seguida, cair rapidamente para o nível mais baixo do estado de vibração eletrônica fundamental por um novo relaxamento vibracional (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002). Uma das consequências da eficácia da relaxação vibracional é que as bandas de fluorescência, para uma transição eletrônica, desloca-se para menores frequências ou comprimentos de onda mais longo relativos à banda de absorção, tal efeito é conhecido como deslocamento Stokes.

A conversão interna descreve os processos intermoleculares pelos quais uma molécula passa para um estado eletrônico de mais baixa energia sem que haja emissão de radiação. Este processo, apesar de muito eficaz, não está muito bem definido, nem ao menos compreendido e, além disso, são poucos os compostos que apresentam fluorescência (HEWAK, 1993). A conversão interna aparenta ser eficaz quando os níveis de energia eletrônico estão próximos, para que haja uma sobreposição dos níveis de energia vibracional (MOORE, 2015).

A relaxação de um estado eletrônico excitado pode incluir a interação e a transferência de energia entre a molécula excitada e a matriz a qual esta inserida. Este processo se chama conversão externa. Assim como, a conversão interna, os detalhes desse processo não são conhecidos. As transições não radiantes até o estado fundamental desde os estados excitados singletos e tripletos mais baixos provavelmente incluem conversões externas e internas (MOORE, 2015; HENDERSON; IMBUSCH, 1989).

O cruzamento entre sistemas é um processo no qual o spin de um elétron excitado é invertido. A transição singleto/triplete mostrado na figura 2.6 é um exemplo de transição de um estado vibracional singleto mais baixo que se sobrepõem com um dos níveis vibracionais triplete mais elevado, fazendo com que provavelmente ocorra uma mudança no spin. O cruzamento entre sistemas é mais comum em moléculas que contém átomos pesados (HEWAK, 1993; GORE, 2000; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

Outra propriedade da fluorescência é que geralmente o mesmo espectro de emissão de fluorescência é observado independentemente do comprimento de onda de excitação. Isto é conhecido como regra de Kasha (KASHA, 1950). Após a excitação em níveis eletrônicos e vibracionais mais elevados, o excesso de energia é rapidamente dissipado, deixando o fluoróforo e o íon no nível vibracional mais baixo de S_1 . Este relaxamento ocorre em cerca de 10^{-12} s, e é presumivelmente um resultado de uma forte sobreposição entre vários estados de energia quase igual. Devido a este relaxamento rápido, os espectros de emissão são, geralmente, independentes do comprimento de onda de excitação. Contudo existem algumas exceções, como fluoróforos e íons TR que existem em dois estados de ionização e cada um deles exibe espectros de absorção e emissão distintos. Além disso, algumas

moléculas são conhecido por emitir a partir do nível S_2 , mas tal emissão é rara (LAKOWICZ, 2006).

2.5.1 Tempo de Vida de Fluorescência

Medidas de fluorescência podem ser classificadas em dois tipos: estado estacionárias e resolvidas no tempo. Medidas no estado estacionário são realizadas com iluminação e observação constante. A amostra é iluminada com um feixe contínuo de luz e a intensidade ou o espectro de emissão é então registrado. Quando a amostra é exposta a luz, o estado estacionário é alcançado quase que imediatamente. Já o segundo tipo de medida, resolvida no tempo, é utilizada para medir intensidades e tempos de decaimentos de fluorescência. Para estas medidas, a amostra é exposta a um único pulso de luz, no qual a largura desse é tipicamente mais curto que o tempo de decaimento da amostra. Esta intensidade de decaimento é registrada com um sistema de alta velocidade de detecção que permite medir a intensidade em uma escala de tempo da ordem de nanosegundos.

É importante resaltar que pode ser estabelecido uma relação entre as medidas de estado estacionário e as medidas de fluorescência resolvida no tempo. A observação do estado estacionário pode ser considerada uma média do fenômeno resolvido no tempo sobre a intensidade de decaimento da amostra. Muitos fluoróforos dipõem de tempo de vida de subnanosegundos. Devido às curtas escalas de tempo da fluorescência, medidas da emissão de fluorescência resolvida no tempo requerem uma ótica e eletrônica sofisticada. Sendo assim, a vida útil do estado excitado é definida pelo tempo médio que a molécula gasta no estado excitado antes de regressar ao estado fundamental, τ (LAKOWICZ, 2006), e pode ser expressa pela equação 3.2

$$\tau = \frac{1}{\Gamma + K_{nr}} \quad (2.8)$$

A população no estado excitado decai a uma taxa $\Gamma + K_{nr}$ de acordo com a equação 3.3, onde $n(t)$ é o número de moléculas excitadas. Em espectroscopia de fluorescência, é medido uma quantidade equivalente de irradiância $I(t)$ ao invés de moléculas excitadas $n(t)$. O resultado é um decaimento exponencial de irradiância representada pela equação 3.4. O tempo de vida τ é o tempo de decaimento do valor máximo, I_0 até a sua fração $1/e$.

$$\frac{dn(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau}n(t) \quad (2.9)$$

$$I(t) = I_0 \exp(-t/\tau) \quad (2.10)$$

As medidas de tempo de vida geralmente são feitas a temperatura ambiente e podem ser utilizados até dois comprimentos de onda de excitação.

2.5.2 Transferência de Energia

Transferência ressonante de energia na fluorescência (FRET) é um fenômeno eletrodinâmico que pode ser explicado através da física clássica. A FRET ocorre entre uma molécula doadora (D) e uma molécula receptora (A) no estado fundamental. As moléculas doadoras tipicamente emitem em comprimentos de onda que se sobrepõem ao espectro de absorção da molécula receptora. A transferência de energia é um processo que não envolve a emissão e reabsorção de fótons, ou seja, não é o resultado da emissão de um D sendo absorvida por um A. O termo transferência de energia ressonante (RET) mostra-se mais adequado. Para que a FRET ocorra não é necessário que A seja fluorescente. A teoria da RET baseia-se no conceito de fluoróforo como um dipolo oscilante, o qual pode trocar energia com outro dipolo que possua uma frequência de ressonância similar (LAKOWICZ, 2002).

A taxa de RET depende da extensão da sobreposição entre os espectros de emissão do D e de absorção do A, do rendimento quântico do D, da orientação relativa entre os dipolos e da distância entre as moléculas do D e A. RET é comumente utilizada em todas as aplicações da fluorescência, incluindo diagnósticos médicos, análise de DNA, escaneamento ótico, produção de fósforos para LASERS.

Os processos de transferências de energia ocorrem tanto para emissão Stokes quanto para emissões anti-Stokes (AUZEL, 1980b).

A eficiência da transferência de energia, E , é definida como a fração de fótons absorvidos pelo D os quais são transferidos para o A. Esta fração é dada por 2.11

$$E = \frac{k_T(r)}{\tau_D^{-1} + k_T(r)} \quad (2.11)$$

onde $k_T(r)$ é a taxa de transferência de energia e τ_D é o tempo de vida do doador na ausência do A.

A eficiência pode ser também calculada diretamente dos tempos de vida do D na ausência, τ_{DA} , e na presença, τ_D , de R. Deste modo obtêm-se a eficiência a partir da equação 2.12

$$E = 1 - \frac{\tau_{DA}}{\tau_D} \quad (2.12)$$

Além da classificação da transferência de energia por ressonância, que ocorre devido à diferença de energia entre a transição do íon/molécula doadora e a transição correspondente do íon/molécula aceitador, há a classificação devido à natureza eletromagnética, que ocorre por um processo de interação colombiana eletrostática dos níveis eletrônicos, envolvendo troca de fótons, conhecida como transferência de energia não radiativa.

A interação mais usual na transferência de energia não radiativa é do tipo dipolo-dipolo, ou seja, a interação entre um dipolo elétrico presente no íon doador e um dipolo

elétrico induzido no íon aceitador. As demais interações do doador com o aceitador são denominadas como dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo, de acordo com as interações envolvidas nas transações (AUZEL, 1980b).

Os modelos existentes para os processos de energia entre íons lantanídeos (Ln^{3+}) imersos numa matriz cristalina assumem algumas hipóteses, dentre elas, que há uma distribuição aleatória dos dopantes nos sítios da rede cristalina com uma distinguibilidade entre os íons dos tipos doadores (ID) e aceitadores (IA). Os ID absorvem a energia de bombeamento e seus elétrons são promovidos para o estado excitado, enquanto que os IA permanece no estado fundamental. Como resultado da transferência de energia, a excitação se move do ID para o IA. A hipótese aceita atualmente é que a uma interação microscópica que dá origem a transferência é uma interação do tipo multipolar eletrostática entre os elétrons do doador e do aceitador ou que ocorre uma interação de troca (*exchange*) entre os íons. A interação de troca surge da necessidade de anti-simetria nas funções de onda do sistema (TARELHO, 2001).

Os mecanismos principais para que a transferência de energia ocorra podem ser resumidos em três: transferência radiativa, transferência não radiativa e transferência não radiativa assistida por fônons. Na figura 2.7 é demonstrado o diagrama simplificado de como ocorre esses processos.

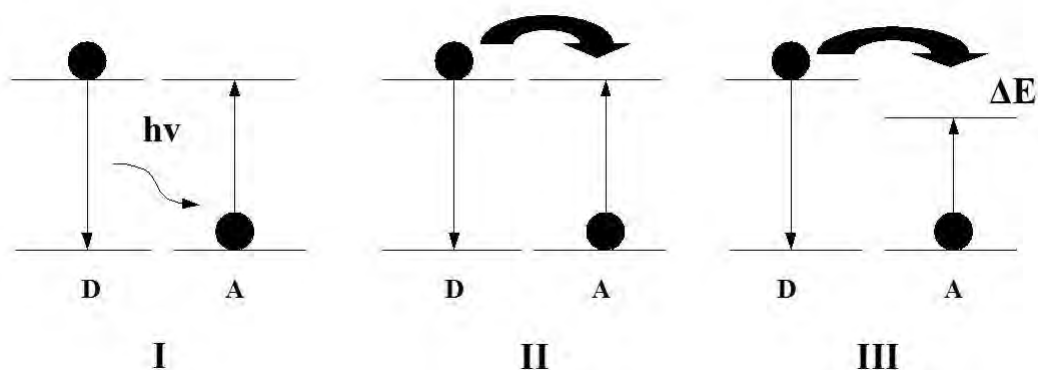


Figura 2.7: Diagrama esquemático dos processos de transferência de energia. I - transferência radiativa, II - transferência não radiativa e III - transferência não radiativa assistida por fônons.

I . Transferência radiativa

A transferência de energia radiativa ocorre quando a emissão de fótons do sensibilizador for absorvida pelo íon aceitador. Devido a esta propriedade, essa transferência deve apresentar três características: transferência dependente da forma da amostra, a estrutura do espectro de emissão do sensibilizador é dependente da concentração do ativador e o tempo de vida da emissão do sensibilizador é independente da concentração do ativador (AUZEL, 1980a).

II . Transferência não radiativa

A transferência de energia não radiativa ocorre devido às interações Coulombianas do tipo Van de Waals entre dois íons. A probabilidade de transferência entre doador e aceitador é dependente da distância entre os íons e de uma distância crítica de transferência (R_C) para a qual a transferência e a desexcitação espontânea são equiprováveis (AUZEL, 1980a).

III . Transferência não radiativa assistida por fônons

A assistência dos fônons pode ser levada em conta no processo de transferência de energia principalmente nos casos de terras-raras em que é conhecido experimentalmente transferências de energia que ocorrem sem espalhamentos de energia entre nível doador e aceitador, sendo que a matriz hospedeira se responsabiliza pelo fornecimento (ou aniquilamento) do fônon necessário (em excesso) (MIYAKAWA; DEXTER, 1970).

Existem três regimes de transferência de energia não radiativa de um íon doador (sensitizador) para um íon aceitador (ativador). Eles são determinados a partir da comparação da probabilidade de transferência doador-aceitador (W_{D-A}) com a transferência doador-doador (W_{D-D}).

- Transferência direta $D \rightarrow A$ sem migração de excitação ($W_{D-D} \ll W_{D-A}$).
- Transferência doador-aceitador comparável com transferência doador-doador ($W_{D-D} \sim W_{D-A}$).
- Transferência com migração de energia entre doadores mais rápida que transferência doador-aceitador ($W_{D-D} \gg W_{D-A}$).

As interações de acoplamento entre íons podem ser descritas pela mecânica quântica e modeladas de acordo com as necessidades de transferência ressonante (DEXTER, 1953; HOKE; HARDIN; MCGEHEE, 2010) ou assistida por fônons (AUZEL, 1980a; PAYNE et al., 1992).

2.6 O processo sol-gel

O método sol-gel nos permite preparar amostras vítreas ou cerâmicas a partir de um processo totalmente químico, em temperaturas abaixo de 500 °C, diferentemente do método convencional, fusão, onde se faz necessário o uso de fornos de alta temperatura. O processo sol-gel é baseado na possibilidade de estabelecer uma rede sólida através do fenômeno de polimerização de compostos químicos. Desta forma, obtêm-se um material precursor chamado gel. Este por sua vez, é formado a partir de um produto de partida chamado de sol. Existem duas formas de se obter este sol, e, dependendo da forma como são preparados teremos os aquageis ou alcogeis úmidos. A transformação de sol em gel se dá a

partir do envelhecimento do sol. Após este envelhecimento há um processo de secagem que pode ser natural, feito a temperatura ambiente, ou o processo pode ser acelerado através de secagem rápida. Neste caso, é necessário um forno a baixa temperatura ou até mesmo uma manta térmica. Dependendo da forma de secagem os geis secos formados serão chamados de xerogeis ou aerogeis (AEGERTER, 1987).

A vantagem de se usar o método sol-gel está no fato de se obter uma maior homogeneidade do produto final, já que a mistura é feita na forma líquida. Há vários tipos de métodos sol-gel, Pechini, Combustão, Alcoxidos Metálicos e Precursores Poliméricos (variação da patente de Pechini) a variação destes dependerá do tipo de precursor a ser usado. A solução dos precursores é chamada sol, que após um processo de quelatação forma um gel (PECHINI; ADAMS, 1967; WRIGHT; SOMMERDIJK, 2001).

Há poucos trabalhos na literatura reportando a preparação de materiais do tipo aluminossilicato de cálcio pelo método sol gel (GOKTAS; WEINBERG, 1991; PANCAZI et al., 1984; PESSANHA, 2014). Portanto, seria salutar investigar a possibilidade de usar tais materiais dopados com íons terras raras preparados por esse método. E a partir daí, estudar a possível emissão de luz branca desses materiais. Entretanto, nesses poucos trabalhos foi usado como método de preparo sol-gel, tipo Pechini.

Esta metodologia de preparo de amostras tem sido muito usada devido ao seu baixo custo e sua versatilidade. Entre as inúmeras vantagens há a possibilidade de preparar óxidos mistos, com boa homogeneidade em temperaturas relativamente baixas, uniformidade em nível molecular (CHEN; YAN, 2007).

Dentre os métodos sol-gel existentes foi escolhido para esse trabalho, para o preparo dos fósforos, o método de Combustão, assim o que se transcreve no texto agora é a respeito dessa técnica.

O método de combustão foi acidentalmente descoberto em 1988 pelo professor Patil na Índia (EKAMBARAM; PATIL; MAAZA, 2005). Este método, também conhecido como síntese autopropagante, é uma técnica de processamento por meio das quais reações exotérmicas são usadas para produzir uma variedade de pós cerâmicos. A reação exotérmica tem seu início na temperatura de ignição que gera determinada quantidade de calor que é manifestada na temperatura máxima, ou temperatura de combustão. O processo é baseado no princípio de que uma vez iniciada por uma fonte externa, uma reação exotérmica muito rápida ocorre, tornando-se auto-sustentável e gerando um produto final (óxido) dentro de um curto período de tempo (KIMINAMI, 2001; COSTA A.C. F. M., 2007).

A síntese por combustão em solução destaca-se por ser uma técnica de execução fácil e economicamente viável para a preparação de cerâmicas avançadas, fósforos luminescentes, catalisadores e nanomateriais. A reação de combustão permite a obtenção de pós finos e homogêneos. É um método de simples implementação, prático e de menor custo, quando comparado ao método fusão resfriamento rápido.

A reação inicialmente fica em torno de 300°C e a mistura inicial se decompõe, desidrata e inflama cerca de 3-5 min depois do início, liberando gases para formar um produto altamente poroso. A energia liberada pode aquecer o sistema a temperaturas superiores a 1500°C (MCKITTRICK et al., 1999). Todavia a temperatura inicial de ignição irá depender do material a ser sintetizado.

Essa técnica fácil, segura e rápida de produzir pós cerâmicos, consiste em misturar os precursores que contém os cátions desejados em um recipiente (COSTA et al., 2004; BARROS et al., 2004; MANGALARANJA et al., 2004; RAVINDER D.; KUMAR R. G.; VENUDHAR, 2004; FREITAS et al., 2006), com um combustível apropriado, e submeter o meio reacional à uma fonte externa de aquecimento, que pode ser, placa aquecedora, forno mufla, forno microondas ou até mesmo um bico de busen.

Os precursores usados são: nitrato do metal (agente oxidante) e um combustível orgânico (agente redutor). Geralmente, são utilizados sais como reagentes oxidantes, tais como: nitratos, sulfatos, e carbonatos metálicos. Dentre os combustíveis mais usados podemos destacar a uréia, hidrazina maleica, tetraformol, carboidrazina, glicina (ZHANG Y., 1994; COSTA, 2002; ANURADHA T. V.; RANGANATHAN, 2001), anilina, ácido cítrico, etc (WANG et al., 2004; HWANG C. C., 2005) ou outros solúveis em água (TONILO, 2009). Durante a síntese a quantidade de água usada é mínima, somente o necessário para a solubilização dos materiais (BERGER et al., 2007; PENG et al., 2004).

São usados sais como agentes oxidantes, pois além de disponibilizarem o íon metálico, apresentam grande solubilidade em água e necessitam de baixas temperaturas para serem fundidos, garantindo uma excelente homogeneização da solução (CIVERA et al., 2003; FUMO; MORELLI; SEGADÄES, 1996).

A escolha do combustível a ser usado na reação é extremamente importante uma vez que o combustível não deve reagir de forma "violenta", posto que, deve ser produzido a menor quantidade de gases tóxicos e agir como um agente complexante. Além disso, o combustível deve apresentar uma boa homogeneização com os íons do metal.

O calor liberado pela queima do combustível deve ser o suficiente para a formação dos produtos desejados. O ajuste da quantidade de combustível mínimo necessário para o bom desenvolvimento da síntese, deve considerar alguns fatores como a entalpia de formação do produto, evaporação dos compostos orgânicos além das perdas de calor para o ambiente.

A reação de combustão usando uréia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) é menos rigorosa que as reações que utilizam outros combustíveis, como; glicina, alanina, carboidrazina e ácido cítrico. Além disso, nas reações de combustão utilizando uréia há uma maior formação de gases, o que favorece a obtenção de materiais de alta cristalinidade em escala nanométrica (WANG et al., 2004). Outra vantagem na sua utilização é que ela pode ser considerada mais viável economicamente e comercialmente, já que os demais combustíveis precisam ser sintetizados

(SEKAR; PATIL, 1992).

Os nitratos metálicos, fonte de cátions para a formação do óxido metálico, reagem com o combustível redutor de maneira rápida, exotérmica e auto-sustentável (KIMINAMI, 2001; JAIN; ADIGA; VERNEKER, 1981). A reação exotérmica entra geralmente em ignição a uma temperatura inferior à temperatura de formação de fase alcançada pelo método de calcinação convencional. O resultado é usualmente um produto seco, cristalino, e geralmente com aspecto aglomerado poroso altamente friável (flocos porosos). A temperatura (de ignição e máxima da chama) e o tempo de chama da combustão são dois importantes fatores que controlam a transformação de fase durante o processo de síntese por combustão. A temperatura/tempo de chama de combustão varia de material para material e é determinada primariamente pela transição de fase intrínseca, que é característica de cada sistema (FUMO D. A., 1997). Porém, podemos alterar estes parâmetros pelo controle das condições em que a síntese é realizada, ou seja, pelo tipo de recipiente, tipo de combustível, tipo de precursores e fonte de aquecimento externa.

De acordo com Segadães e colaboradores (1998), a influência do propelente na síntese está diretamente ligada a temperatura de combustão, que por sua vez é influenciada pela valência do propelente. Dando outra razão pela escolha da uréia como combustível, já que a uréia possui valência 6^+ , logo, com menores temperaturas de reação, é mais viável em relação a outros combustíveis tais como a glicina (9^+ - $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), permitindo a obtenção de pós menos aglomerados e com menor tamanho de partícula (SEGADÃES; MORELLI; KIMINAMI, 1998).

O mecanismo da reação é complexo e os parâmetros como: combustível, razão combustível: oxidante, temperatura de ignição e quantidade de água na mistura precursora podem influenciar nas propriedades do produto obtido.

Na figura 2.8 é demonstrado o passo a passo do preparo de amostras pelo método de Combustão.

A base de síntese de pós por meio da reação de combustão deriva de conceitos termodinâmicos usados na química dos propelentes. Através das valências dos elementos presentes nos reagentes oxidantes e/ou redutores, (JAIN; ADIGA; VERNEKER, 1981) observaram que, quando estas valências estão balanceadas, pode-se obter a composição estequiométrica prevista pelo cálculo termodinâmico de calor de formação e da energia de ligação dos produtos e reagentes.

No campo dos propelentes e explosivos, existem alguns métodos simples de cálculos de parâmetros termodinâmicos. A mistura de combustão é composta por um combustível (reductor) e um oxidante, e costuma ser caracterizada por certos parâmetros, tais como razão da mistura Φ_m (relação combustível/oxidante na mistura), razão equivalente Φ , coeficiente estequiométrico dos elementos Φ_e , entre outros. A deficiência ou excesso de combustível na mistura é determinado pela razão equivalente, definida pela expressão $\Phi = \Phi_s/\Phi_m$,

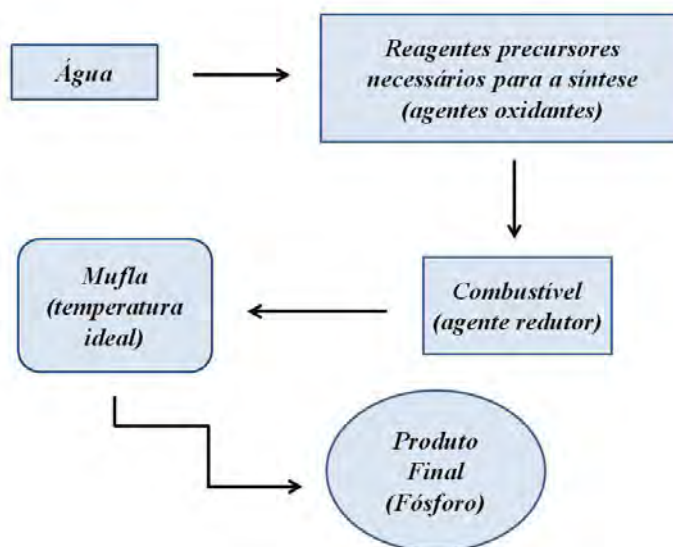


Figura 2.8: Esquema demonstrado as etapas de preparação de amostras pelo método de combustão.

onde Φ s é a razão estequiométrica (relação estequiométrica combustível/oxidante). Para valores de $\Phi < 1$ a mistura é rica (excesso) em combustível; $\Phi = 1$ para sistemas misturados estequiometricamente e $\Phi > 1$ a mistura é deficiente em combustível (JAIN; ADIGA; VERNEKER, 1981).

Para Bakhman (1968), a expressão que define Φ não considera a energia elementar contida simultaneamente nos elementos oxidantes e redutores, particularmente nos casos em que o combustível contém elementos oxidantes e elementos combustíveis, isto em elementos redutores. Assim, para incluir o efeito da energia dos elementos que constituem a mistura de combustão, Bakhman propôs outro parâmetro, Φ_e , denotado por coeficiente estequiométrico dos elementos e definido por (BAKHMAN, 1968):

$$\Phi_e = \frac{\text{Composição elementos oxidantes}}{\text{Composição elementos redutores}} \quad (2.13)$$

ou

$$\Phi_e = \frac{\sum(\text{Ceof X valência})}{(-1)\sum(\text{Cerf X valência})} \quad (2.14)$$

onde Ceof é o coeficiente do elemento oxidante na fórmula específica e Cerf é coeficiente do elemento redutor na fórmula específica.

O coeficiente, Φ , considera o peso e a valência de cada elemento presente na equação química. O combustível (reductor) e o oxidante estão misturados em uma relação estequiométrica quando $\Phi = \Phi_e = 1$. Então, o cálculo de Φ_e pode ser utilizado para corrigir as equações de combustão, isto é, a relação estequiométrica entre o combustível e o oxidante. O coeficiente $\Phi_e < 1$ para misturas ricas (excesso) em combustível e $\Phi_e > 1$ para misturas com deficiência em combustível. Este método proposto por Bakhman é bastante complicado

e requer a resolução e acerto de equações químicas. Jain e colaboradores (1981) propôs um método simples, também aplicável a sistemas com mais de dois componentes, para determinar rapidamente a estequiometria do sistema. O método baseia-se no cálculo da valência total do combustível e do oxidante. A mistura é estequiométrica quando o valor das respectivas valências for igual, isto é:

$$\Phi_e = 1 = \frac{\Sigma(\text{Ceo X valência})}{(-1)\Sigma(\text{Cer X valência})} \quad (2.15)$$

Ou seja, a mistura é estequiométrica quando o valor total das valências positivas for igual ao valor total das valências negativas, vide equação 2.16:

$$\Sigma(\text{Ceo X valência}) + (-1)\Sigma(\text{Cer X valência}) = 0 \quad (2.16)$$

Para validação desses cálculos, os elementos são considerados com as valências que apresentam nos produtos gasosos da reação de combustão, que são CO₂, H₂O e N₂. Os elementos C e H são considerados como elementos redutores com valências correspondentes 4⁺ e 1⁺. O oxigênio é considerado um elemento oxidante com valência 2⁻, e o nitrogênio apresenta valência zero. Os valores de parâmetros de mistura calculados por este método são muito próximos daqueles reportado por Bakhman. Jain e colaboradores (1981) demonstraram que, na mistura estequiométrica, existe uma relação entre a força oxidante e redutora total e o calor da reação, calculada a partir dos calores de formação dos reagentes e produtos de reação. A exploração desses conceitos para a síntese de óxidos cerâmicos se verifica quando se consideram os cátions metálicos com as valências que apresentarão nos óxidos finais. Na tabela 2.8 são apresentados a relação de alguns elementos químicos, sua valência e função na reação.

Tabela 2.8: Relação dos elementos químicos com a sua valência e função na reação no Método de Combustão.

Elemento químico	Valência	Função
Carbono	4 ⁺	Redutor
Hidrogênio	1 ⁺	Redutor
Oxigênio	2 ⁻	Oxidante
Nitrogênio	0	-
Zinco	2 ⁺	Redutor

A temperatura da chama produzida pela combustão depende da força redutora disponível e da quantidade de gases que se formam. Condições estas, que influenciam as características do pó produzido. Temperaturas elevadas favorecem a cristalização e sinterização do pó e quanto maior a quantidade de gases gerados, maior será a dissipação de energia, ou seja, menor será a quantidade de energia disponível para a sinterização e cristalização (FUMO D. A., 1997).

3 Materiais e Métodos

3.1 Preparação das amostras

Estudos de Viana (2010), Sandrini (2012), Farias (2013) e Farias (2015) indicaram que com o aumento da sílica no vidro aluminossilicato de cálcio aumentava a emissão atribuída ao európio bivalente, o tempo de vida das emissões aumentavam em 35%, havendo uma diminuição das relaxações não radiativas por multifônons, além de sugerir transferência de energia entre os íons. A matriz com 34% em massa de sílica apresentou, por XANES, 55% de Eu^{2+} e 45% de Eu^{3+} , e vidros com essa porcentagem de sílica emitiam luz bem próxima das coordenadas do branco puro, quando comparados nos diagramas de cromaticidade CIE. Todavia nesses estudos os vidros foram preparados por fusão a vácuo e foram dopados apenas com európio. Sendo assim, foi escolhida a seguinte matriz base: 33 CaO - 29 Al_2O_3 - 34 SiO_2 - 4 MgO (% em massa), que foi preparada via fusão ao ar, diferentemente dos trabalhos anteriores, e pelo método de combustão. Após a escolha da matriz foram definidos os dopantes (Eu - Tb), na tentativa de obtenção de emissão de cor branca a partir de uma combinação do tipo RGB.

Nesta tese foram preparadas 25 amostras, sendo 14 vítreas e 11 fósforos.

3.1.1 Preparo dos Vidros

Na tabela 3.1 são apresentadas as composições das amostras dopadas e co-dopadas que foram produzidas ao longo desse doutoramento (% em massa). Foram preparados 10 g de amostra para cada composição.

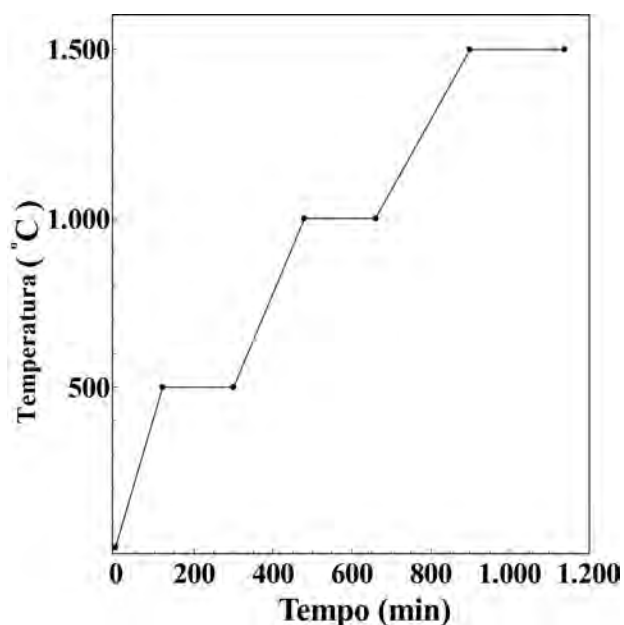
Os reagentes de partida utilizados foram carbonato de cálcio (CaCO_3) com 99,997% de pureza, óxido de alumínio (Al_2O_3) com 99,997% de pureza, óxido de silício (SiO_2) com 99,995% de pureza, óxido de magnésio (MgO) com 99,998% de pureza e óxido de európio (Eu_2O_3) com 99,996 % de pureza ou óxido de térbio (Tb_2O_3) com 99,9% de pureza. Todos da fabricante Alfa Aesar, com exceção do óxido de térbio da Aldrich.

Após a pesagem, os reagentes foram homogeneizados manualmente e colocadas em cadinhos de alumina e em seguida levadas ao forno elétrico por cinco horas na temperatura de 1000 °, para que ocorresse a transformação do carbonato de cálcio em óxido de cálcio. Depois desta etapa a amostra era resfriada até que se chegasse a temperatura ambiente. As amostras eram removidas do cadinho de alumina e colocadas no cadinho de PtRh para que pudesse ocorrer o aquecimento até a temperatura de fusão.

Tabela 3.1: Composição das amostras vitreas dopadas e co-dopadas produzidas (% em massa)

Acrônimo	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Eu ₂ O ₃	Tb ₂ O ₃
Base	33	29	34	4	-	-
CAS:0,5Eu	33	28,5	34	4,0	0,5	-
CAS:1,5Eu	33	27,5	34	4,0	1,5	-
CAS:2,0Eu	33	27	34	4,0	2,0	-
CAS:2,5Eu	33	26,5	34	4,0	2,5	-
CAS:0,5Tb	33	28,5	34	4,0	-	0,5
CAS:1,0Tb	33	28	34	4,0	-	1,0
CAS:1,5Tb	33	27,5	34	4,0	-	1,5
CAS:2,0Tb	33	27	34	4,0	-	2,0
CAS:2,5Tb	33	26,5	34	4,0	-	2,5
CAS:1,0Tb:0,25Eu	33	27,75	34	4,0	0,25	1,0
CAS:1,0Tb:0,5Eu	33	27,5	34	4,0	0,5	1,0
CAS:1,0Tb:0,75Eu	33	27,25	34	4,0	0,75	1,0
CAS:1,0Tb:1,0Eu	33	27	34	4,0	1,0	1,0

Reconhecendo-se a influência exercida pelo regime de aquecimento nas características do material obtido, todas as amostras foram submetidas às mesmas condições de aquecimento (Figura 3.1) de modo a garantir a igualdade no preparo, facilitando o estudo comparativo de suas propriedades.

**Figura 3.1:** Curva de aquecimento utilizada na preparação das amostras vitreas.

As amostras foram vertidas sobre uma placa de grafite pré-aquecida, a aproximadamente 300 °C, e foram então colocadas num outro forno elétrico já a 700 °C e permanecendo por 15 min. Em seguida, essas foram colocadas em um recipiente com água a temperatura

ambiente, e, após foram secas, trituradas e retornaram ao forno elétrico na temperatura de fusão por mais 30 min. Após este processo, foram vertidas num molde de latão pré-aquecido a aproximadamente 300 °C. O processo de refusão foi repetido por duas vezes e foi um passo importante, pois permitiu eliminar defeitos pontuais no interior das amostras, como bolhas, manchas e estrias, melhorando as propriedades óticas e mecânicas.

Imediatamente após a segunda fusão, todas as amostras foram submetidas a um tratamento térmico para a eliminação das tensões internas e estruturais resultantes do choque térmico sofrido durante o preparo. Durante o tratamento térmico as amostras foram mantidas a 700 °C por seis horas com posterior resfriamento até a temperatura ambiente de forma lenta, respeitando a inércia térmica do forno (forno desligado). Este tratamento se mostrou de fundamental importância para que as amostras não ficassem quebradiças, dificultando principalmente seu corte.

Para a aplicação de determinadas técnicas de caracterização, tais como: espectrofotometria e luminescência, fez-se necessário o corte e o polimento. Pequenos pedaços das amostras foram triturados manualmente, até a obtenção da granulometria desejada, para as medidas de DRX e FTIR, utilizando-se pistilo e almofariz de cerâmica e ágata.

As etapas básicas de metodologia empregada na preparação dos vidros são dadas no fluxograma da figura 3.2.

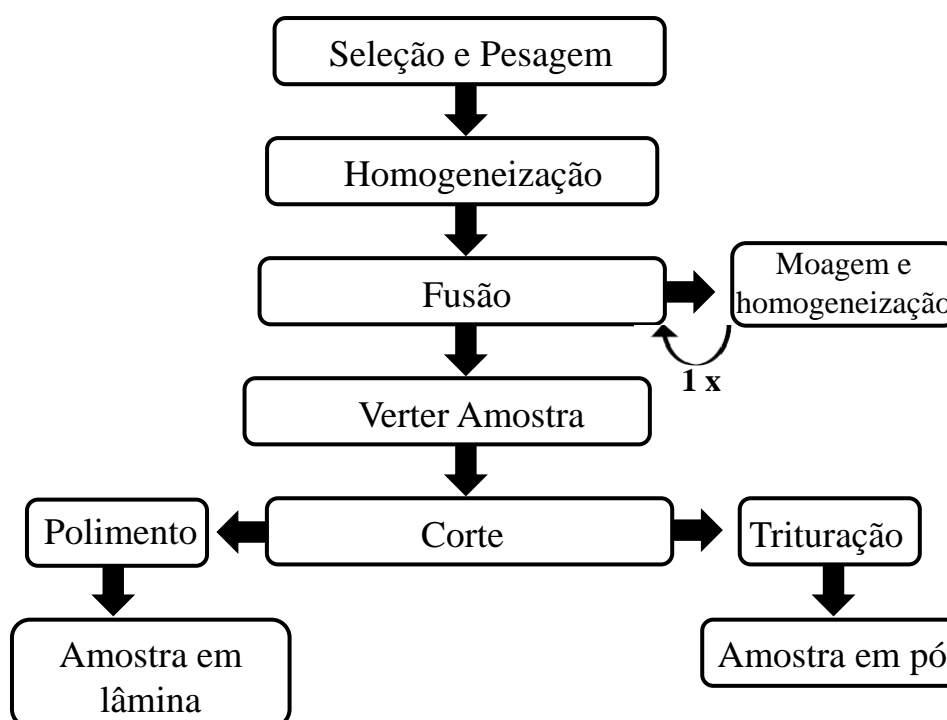


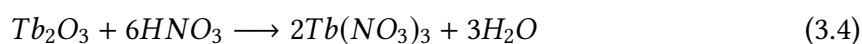
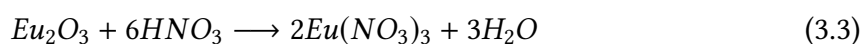
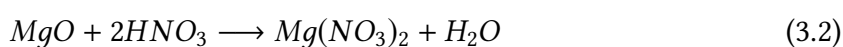
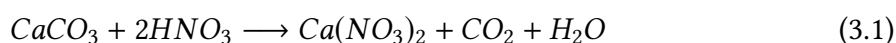
Figura 3.2: Fluxograma mostrando o processo de preparo das amostras por fusão ao ar.

3.1.2 Preparo dos fósforos

A partir das estequiometrias da tabela 3.2 foram feitos os cálculos para determinação das quantidades de reagentes para o preparo de 5 g de fósforo. O cálculo estequiométrico foi feito de acordo com a razão oxidante/reductor. O nitrato de alumínio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$), óxido de magnésio (MgO), carbonato de cálcio (CaCO_3), TEOS ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) são dependentes da estequiometria das amostras. Neste método é utilizado ácido nítrico (HNO_3) para que os reagentes sejam transformados em respectivos nitratos de interesse, vide as equações 3.1, 3.2, 3.3 e 3.4 balanceadas. Sendo assim, a quantidade desse é dependente da quantidade de nitratos que deverão ser formados.

Tabela 3.2: Composição dos fósforos produzidos (% em massa)

Acrônimo	CaO	Al_2O_3	SiO_2	MgO	Eu_2O_3	Tb_2O_3
FBase	33	29	34	4	-	-
FCAS:0,5Eu	33	28,5	34	4,0	0,5	-
FCAS:1,0Eu	33	28	34	4,0	1,0	-
FCAS:1,5Eu	33	27,5	34	4,0	1,5	-
FCAS:2,0Eu	33	27	34	4,0	2,0	-
FCAS:2,5Eu	33	26,5	34	4,0	2,5	-
FCAS:0,5Tb	33	28,5	34	4,0	-	0,5
FCAS:1,0Tb	33	28	34	4,0	-	1,0
FCAS:1,5Tb	33	27,5	34	4,0	-	1,5
FCAS:2,0Tb	33	27	34	4,0	-	2,0
FCAS:2,5Tb	33	26,5	34	4,0	-	2,5



Para a sintetização dos fósforos, uma pequena quantidade de água destilada (aproximadamente 200 ml) era aquecida até aproximadamente 80 °C. Após o aquecimento, foi adicionado o HNO_3 (ácido nítrico), em quantidade apenas o suficiente para que ocorresse a reação de transformação dos óxidos em nitrato. Posteriormente, os reagentes oxidantes eram introduzidos à síntese, um de cada vez, respeitando a completa homogeneização de cada um deles. A ordem de introdução dos oxidantes se deu da seguinte forma: do de maior quantidade em peso para os de menores quantidades em peso. Deste modo, os óxidos

TR sempre foram os últimos a serem incorporados a síntese. Assim que foi adicionado o último reagente, a solução foi agitada por aproximadamente duas horas, para uma completa homogeneização e solubilização de todos os agentes oxidantes. Depois desta etapa, pode ser adicionado o agente redutor, a uréia. Cujas a quantidade adicionada depende dos cálculos estequiométricos de cada composição.

Primeiramente foram produzidos fósforos da matriz base e feitos testes para saber qual seria a temperatura de ignição usada. Foram escolhidas as temperaturas de 450°C, 500°C, 550°C e 600°C. Foi observado que só houve o processo de combustão a partir das seguintes temperaturas: 500°C, 550°C e 600°C. Contudo, foi escolhida a temperatura de 550°C como a ideal para produção das demais composições, pois foi observado que o pó obtido a partir desta temperatura não apresentava nenhum resgúcios do gel, que havia sido levado ao forno após a sinterização. Além disso, essa era a menor temperatura de ignição em que ocorria, posteriormente, uma completa combustão.

Após um período curto de homogeneização e eliminação do excesso de água é formado um gel branco. Este foi distribuído em cadinhos de alumina e levados ao forno elétrico a 550°C para que ocorresse a combustão.

Posteriormente a combustão, uma parte dos fósforos obtidos não foram calcinados enquanto que a outra parte foi calcinada a 1000°C por um período de 24 horas.

Todas as amostras, sejam elas vítreas ou fósforos, foram produzidas no Laboratório de Preparação de Amostras Vítreas e Cerâmicas do Laboratório de Ciências Físicas (LCFIS) da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF).

3.2 Técnicas de Análise das amostras

3.2.1 Densidade de Massa

A densidade de um corpo é definida como a razão entre a sua massa e o seu volume:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (3.5)$$

sendo ρ a densidade do corpo, m a massa do corpo e V o volume do corpo.

No processo de caracterização de materiais vítreos a densidade atua principalmente como uma grandeza auxiliar, para a obtenção de outras grandezas físicas. A densidade, por avaliar uma maior ou menor compactação na estrutura do material em estudo, pode atuar também como um indicador de alterações nesta mesma estrutura. Alterações estas que podem ser melhor compreendidas com o auxílio de técnicas de caracterização complementares.

Neste trabalho, a determinação da densidade das amostras vítreas foram medidas usando o princípio de Arquimedes. Neste método a densidade de um corpo é obtida por

meio de sua massa medida ao ar e quando imersa em um líquido de densidade conhecida, a chamada massa aparente. Neste caso foi usado água destilada. Obtendo a partir desse método a equação 3.6 para a densidade.

$$\rho = \left(\frac{m}{m - m_a} \right) \rho_{\text{agua}} \quad (3.6)$$

sendo ρ a densidade da amostra, m a massa da amostra ao ar, m_a a massa aparente e ρ_{agua} é a densidade da água destilada na temperatura em que foi realizado o experimento.

A determinação das densidades dos vidros foram feitas mediante o uso de uma balança analítica OHAUS, modelo Adventure Pro, e um kit, para as medidas de densidade a partir do método de Arquimedes, da OHAUS composto por um béquer, uma plataforma para o béquer, um termómetro, um apoio para a amostra imersa e um braço suporte para o apoio da amostra no ar.

Com o kit montado na balança analítica, mediu-se as massas das amostras no ar e imersas na água, cuja a temperatura foi mantida em aproximadamente 24 °C. Nessa condição, foram realizadas 10 repetições, com o propósito de minimizar erros experimentais, do procedimento de pesagem das massas das amostras ao ar e imersas no líquido. Com os valores das massas (ao ar e aparente) foram calculados os valores das densidades dos vidros a partir da equação 3.6, com uma incerteza estimada em 0,002 g/cm³.

A partir dos valores médios da densidade foram calculados o volume molar (V_M) das amostras de vidro usando a equação 3.7

$$V_M = \frac{\overline{W}_g}{\rho} \quad (3.7)$$

onde \overline{W}_g é a massa molecular média de todos os componentes do vidro, e é calculado a partir da soma das frações molares f_i multiplicado pela massa molecular dos óxidos individuais, vide 3.8:

$$\overline{W}_g = \sum f_i W_i \quad (3.8)$$

Além da densidade e do volume molar, outros dois valores que serão necessários mais a frente são o número médio de íons de oxigênios ($\overline{n}_{O^{2-}}$) e o número médio de cátions (\overline{n}_M):

$$\overline{n}_{O^{2-}} = \sum f_i n_{O_i} \quad (3.9)$$

$$\overline{n}_M = \sum f_i n_{M,i} \quad (3.10)$$

no qual f_i representa a fração molar que pode ser obtida a partir da seguinte equação:

$$f_i = \frac{m_i}{100}; \sum f_i = 1 \quad (3.11)$$

A densidade depende do espaço ocupado, que se dá devido ao empacotamento da massa dos átomos, ela também depende do peso dos átomos que constituem o vidro. É possível comparar vidros que contenham óxidos cujos pesos moleculares são similares (SiO_2 , CaO , Na_2O). Vidros nos quais os componentes são de pesos moleculares dissimilares, como é o caso dos vidros CAS, é mais conveniente compara-los a base de unidade molar V_1 relacionada por 1 átomo grama de oxigênio (SCHOLZE, 1980). Para um vidro de multicomponentes o volume unitário $V_{1,g}$ é dado por:

$$V_{1,g} = \frac{\overline{V_{M,g}}}{\sum n_O f_i} = \frac{\overline{V_{M,g}}}{\overline{n_{O^{2-}}}} = \frac{W_g}{\rho \overline{n_{O^{2-}}}} \quad (3.12)$$

3.2.2 Difração de Raios X (DRX)

As medidas foram realizadas utilizando um difratômetro de pó da marca Rigaku, modelo Ultima IV, trabalhando na configuração $\theta - 2\theta$ e o seu tubo de Raios-X, com alvo de cobre, pode trabalhar com voltagem máxima de 40 kV e corrente de até 40 mA, comprimento de onda 1,5418 Å (linha $K\alpha$) e monocromador de grafite. A varredura angular escolhida para todas as amostras, seja ela vítrea ou fósforo, foi de 10 a 70°, com o passo de 0,02°/s para os vidros e varredura de 3 segundos por passo para os fósforos, com passo de 0,02°.

As fases cristalinas presentes nos fósforos puderam ser identificadas através da comparação com o banco de dados PDF-ICDD (*Powder Diffraction File - International Centre for Diffraction Data*). A técnica de pesquisa é baseada na utilização de um banco de dados denominado *Powder Diffraction File* (PDF), que consiste em uma coleção de fichas contendo padrões de referência, cada ficha com os picos de difração de pó de uma única fase (tabelas relacionando a distância interplanar d e a intensidade de cada pico de Bragg). Esta coleção de fichas encontra-se sob a responsabilidade e manutenção do ICDD (*International Centre for Diffraction Data*). A pesquisa pelas fases é baseada na busca de possíveis correspondências, comparando-se primeiramente o pico mais intenso do difratograma experimental com o pico mais intenso da ficha. Após a identificação do pico mais forte, este é “subtraído” do difratograma, juntamente com os outros picos associados àquela mesma fase. Considerando agora o mais intenso dos picos que restam, faz-se uma nova busca na coleção de fichas, então o procedimento de busca é repetido até que todos os picos experimentais estejam identificados (JENKINS, 1988). Essa busca por fichas correspondentes foi feita no próprio programa do equipamento da Rigaku.

3.2.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR).

A radiação dos espectrofotômetros de FT-IR abrangem os comprimentos de onda de interesse na região do infravermelho e é separado em dois feixes. Um deles percorre uma distância fixa, e o outro, uma distância variável (espelho móvel). Fazendo-se variar as distâncias percorridas pelos dois feixes, obtém-se uma sequência de interferências construtivas e destrutivas e, conseqüentemente, variações na intensidade da radiação recebida pelo detector, o chamado interferograma. Uma transformada de Fourier converte o interferograma assim obtido, que está no domínio do tempo, para a forma mais familiar de um interferograma no domínio de frequências.

A técnica de FT-IR foi utilizada a fim de se investigar possíveis mudanças estruturais. As medidas foram realizadas no laboratório de Ciências Químicas (LCQUI) da UENF usando um Espectrofotômetro IRAffinity-1-Fourier Transformer Infrared da Shimadzu com uma faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} . Para realização das medidas todas as amostras, vítreas e fósforos, foram maceradas em almofariz de ágata e misturas com Brometo de Potássio (KBr).

3.2.4 Espectrofotometria

3.2.4.1 Transmitância Ótica na região do Ultravioleta (UV)-Visível (Vis) e Infravermelho próximo (IR)

A região espectral da radiação ultravioleta/visível está compreendida no intervalo de 160 a 780 nm. A transmitância dos vidros na faixa espectral do UV-Vis é uma propriedade ótica importante para determinar suas aplicações. Para cada vidro, a transmitância varia com o comprimento de onda da radiação, sendo que essa variação pode ser determinada tanto pelo maior constituinte da composição química, como pelo constituinte presente em proporção relativamente pequena que são adicionados para controlar a transmitância do vidro (RAWSON, 1980). Os espectros de transmitância ou de absorção ótica podem auxiliar na identificação de modificadores (dopantes ou impurezas) na estrutura do material.

Na propagação através do vidro, um fluxo de radiação incidente (Φ_0) é atenuado devido à absorção. Essa atenuação é relacionada com a espessura do vidro e a concentração de centros absorvedores. Sendo assim, o fluxo incidente e o fluxo emergente (Φ) são relacionados pela Lei de Beer-Lambert, dada pela equação 3.13 (FADERLIK, 1993; BACH; NEUROTH, 1998).

$$\Phi = \Phi_0 e^{-\mu x} \quad (3.13)$$

onde μ é o coeficiente de absorção ótico linear e x é a espessura do vidro.

A absorvância (A) do vidro é dada pela 3.14

$$A = \log \frac{\Phi_0}{\Phi} \quad (3.14)$$

e a sua transmitância, equação 3.15, é a razão entre o fluxo emergente (Φ) e o fluxo incidente (Φ_0) (FADERLIK, 1993; BACH; NEUROTH, 1998).

$$T = \frac{\Phi}{\Phi_0} \quad (3.15)$$

As medidas de transmitância foram realizadas no Laboratório de Ciências Química - LCQUI (UENF). Para a obtenção dos espectros de absorção foi utilizado o Espectrofotômetro da Perkin Elmer modelo Lambda 1050, programado para medir no intervalo de comprimento de onda de 200 a 1000 nm. Essas medidas foram feitas apenas nas amostras vítreas. As amostras foram medidas em forma de lâminas sólidas e polidas com faces paralelas, com espessuras de aproximadamente 1,5 mm. De posse dos espectros de transmitância e dos valores de espessura de cada amostra, foi possível obter os valores de coeficiente de absorção ótica através da lei de Beer-Lambert, vide 3.16

$$I = I_0 e^{-\alpha l} \quad (3.16)$$

em que I e I_0 são respectivamente as intensidades da radiação antes e após a amostra. A relação I/I_0 representa a transmitância (T), α é o coeficiente de absorção ótica e l a espessura da amostra. Utilizamos a correção em I_0 como sendo $I_0 (1-R)^2$ na qual a refletância $R = (n - 1 / n + 1)^2$, considerando a incidência normal (BORN M.; WOLF, 2013), e n é o índice de refração da amostra. O coeficiente de absorção ótica corrigido pode ser escrito a partir da equação 3.18

$$I = I_0 (1 - R)^2 e^{-\alpha l} \quad (3.17)$$

logo,

$$\alpha = -\frac{1}{l} \ln \frac{T}{(1 - R)^2} \quad (3.18)$$

3.2.5 Índice de Refração

A luz ao mudar de meio de propagação tem sua velocidade alterada. Define-se índice de refração absoluto de um meio, uma grandeza adimensional, como a relação entre a velocidade da luz monocromática no vácuo e a velocidade da mesma no meio considerado:

$$n = \frac{c}{v} \quad (3.19)$$

sendo n o índice de refração absoluto do meio, c a velocidade da luz no vácuo e v a velocidade da luz no meio considerado.

O índice de refração torna-se uma propriedade fundamental para as aplicações óticas dos vidros em estudos, dada a sua relevância e o grau de precisão e extidão desejados. As medidas do índice de refração dos vidros foram realizadas com um refratômetro, que de modo geral, é um dispositivo que faz uso do fenômeno do ângulo limite ou do desvio do feixe de luz característico da refração para obter o índice de refração, e grandezas associadas, de um determinado material.

Para as medições do índice de refração foi utilizado o refratômetro Multiwavelength Abbe Refractometer, da marca Atago, modelo DR-M4/1550. As medidas foram realizadas à temperatura de 20 °C. A calibração do equipamento foi feita com uma amostra padrão de vidro borossilicato medindo 40 mm x 8 mm x 10 mm. O índice de refração para a amostra padrão é de 1,6200 em 589 nm.

As faces das amostras que ficaram voltadas para a fonte de luz e para o prisma estavam devidamente polidas e possuíam faces paralelas. O contato entre o prisma e a amostra foi feito com um líquido de acoplamento, para eliminar a camada de ar entre ambos. Nessa escolha, deve-se considerar que o líquido tenha um índice de refração maior que o da amostra. Nas amostras estudadas usou-se o Diodo Metileno com $n_D^{20} = 1,71 \pm 0,0005$. Para cada amostra de vidro dopado foram feitas dez medições do índice de refração em função do comprimento de onda para obter uma média e minimizar erros experimentais.

3.2.6 Arranjo Experimental de Espectroscopia de Fluorescência

Na figura 3.3 é apresentado o esquema de uma montagem experimental para medidas de fotoluminescência.

Além das medidas no modo estacionário, podem ser realizadas medidas resolvidas no tempo. Para tal se faz necessário a inclusão de mais um instrumento. Um processo automático para medidas de domínio no tempo envolve a utilização de um digitalizador (sistema de programa digital ou osciloscópio digital), para que assim, a medida do pulso de fluorescência de domínio no tempo possa ser convertida para um formato digital. Na figura 3.4 é representado um diagrama esquemático para medidas de luminescência resolvida no tempo dos quais pode-se obter o tempo de vida dos processos de decaimento radiativos.

Para as medidas de Fotoluminescência foi usado como fonte de excitação uma lâmpada de Xenônio de alta pressão a arco da Oriel, modelo 6269 de 1000 W de potência, operando em 800 W, onde a radiação proveniente deste é modulada por um modulador mecânico da Princeton Applied research modelo 192 atuando com frequência de 17 Hz. Para selecionar o comprimento de onda de excitação desejável foi usado um monocromador 1 da Oriel modelo 77250. A radiação emitida é focada em um monocromador 2 da Oriel

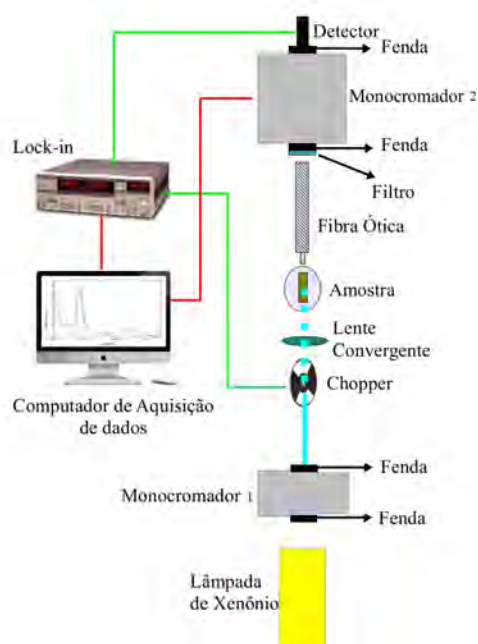


Figura 3.3: Esquema da montagem experimental de Espectroscopia de Fotoluminescência.

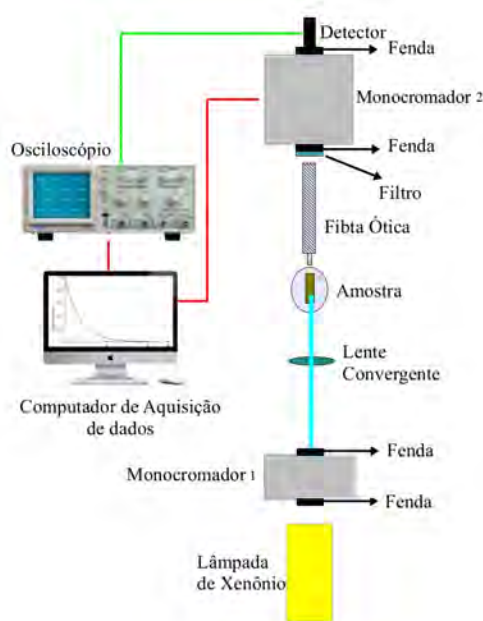


Figura 3.4: Esquema de uma montagem experimental de Espectroscopia de Fotoluminescência Resolvida no Tempo.

Cornestone CS260 modelo 74125, com fendas de 1,5 mm na entrada e na saída. A frente do monocromador 2 foi usado um filtro que só deixava passar comprimentos de onda superiores a 390 nm. Ao monocromador 2 foi acoplado o detector do tipo tubo fotomultiplicadora, Oriel modelo 77348, conectada a um amplificador de sinal Stanford SR830 com constante de tempo de 3s durante as medidas. O sinal é enviado e registrado por um

microcomputador que é responsável pelo controle do monocromador 2 e pela aquisição dos dados, de forma que se possa obter a intensidade da luminescência da amostra em função do comprimento de onda das emissões. A emissão do sinal é enviada ao monocromador 2 através de uma fibra ótica (modelo 77565, fabricante Oriel) que ficava localizada na lateral em um ângulo de 90° com a amostra. A fibra ótica foi usada com a finalidade, exclusivamente, de direcionar a emissão da amostra para o monocromador 2. Foram feitas varreduras com diferentes comprimentos de onda com passo de 1,0 nm, com tempo de 3s. Todos os espectros de luminescência foram normalizados pelo espectro de luminescência da lâmpada de Tungstênio, Gooch & Housego modelo 752-10E. Isto foi feito devido à resposta do monocromador e do tubo fotomultiplicadora não ser linear.

Para as medições de tempo de vida experimental, τ_{exp} , da emissão de luminescência foi utilizada a mesma montagem experimental das medidas de luminescência, mas com a troca do Lock-in por um osciloscópio digital com largura de banda de 400 MHz (Lecroy, modelo WaveSurfer 42Xs). O sinal de referência do modulador mecânico e o sinal do sensor foram enviados ao osciloscópio e então transferidos para um microcomputador para coleta de dados. Os comprimentos de onda de excitação foram os mesmos utilizados para as medidas de luminescência no modo estacionário. As medidas de tempo de vida foram feitas monitorando os comprimentos de onda de emissão característicos de cada dopante. Para essa medida a frequência de modulação foi de 295 Hz.

4 Resultados e discussão

4.1 Propriedades estrutural e ótica dos vidros base, CAS:Eu³⁺ e CAS:Tb³⁺

Todas as amostras de vidro foram cortadas e polidas até que se obtivesse uma superfície adequada para as medidas óticas. A figura 4.1 mostra fotos das amostras base e dopadas com Eu³⁺ e Tb³⁺, já polidas. As placas de vidro possuem aproximadamente 1,5 - 2,00 mm de espessura. Nas fotos podemos observar a alta transparência desses vidros, a não evidência de cristalites visíveis, bolhas e estrias. As imagens mostram a porcentagem de dopante (composição em peso) para cada vidro produzido com concentrações variando entre 0,5 a 2,5% de Eu₂O₃ e Tb₂O₃.

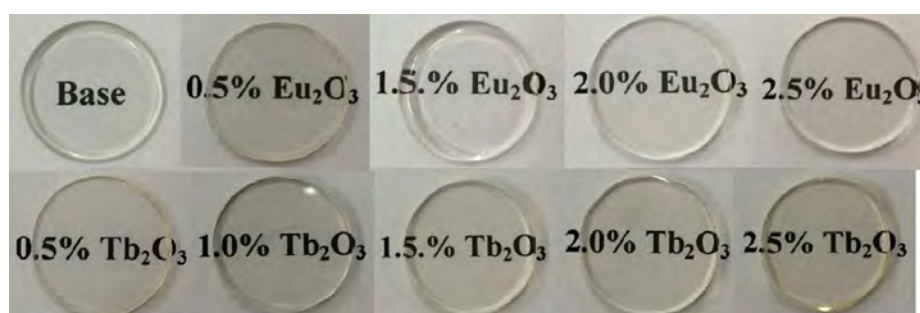


Figura 4.1: Amostras vítreas da matriz CAS base e dopadas com Eu³⁺ e Tb³⁺.

Os valores da densidade (ρ), da razão Al/Ca, do número médio de cátions (\bar{n}_M), o número médio de oxigênios (\bar{n}_0), o peso molar do vidro (\bar{W}_g), o volume molar do vidro (V_M) e o volume molar de oxigênios (V_{1g}) estão listados na tabela 4.1.

Nas figuras 4.2 e 4.3 são apresentados o comportamentos lineares da densidade com o acréscimo dos dopantes na matriz. Para o vidro com mais alto teor de Eu₂O₃ e Tb₂O₃ a densidade encontrada foi de 2,89 g/cm³. Representando um aumento de 1,76 % no valor da densidade quando comparado ao vidro base (2,84 g/cm³). A observação do comportamento crescente dos valores da densidade com o aumento dos dopantes está associado com a sensibilidade dessa propriedade física de indicar a gradual substituição do Al₂O₃, que possui massa molar de 101,94 g/mol, pelos dopantes de massa molar maior (351,92 g/mol para o óxido de európio e 365,86 g/mol para o óxido de térbio).

Os valores de densidade encontrados para a série de vidros produzidos estão de acordo com os valores na literatura, tanto para o vidro LSCA ($\sim 2,92 \text{ g/cm}^3 \pm 0,01$) quanto

Tabela 4.1: Tabela com os valores de densidade, razão Al/Ca, do número médio de cátions (\bar{n}_M), o número médio de oxigênios (\bar{n}_O), o peso molar do vidro (\bar{W}_g), o volume molar do vidro (V_M) e o volume molar de oxigênios (V_{1g}).

Amostra	Al/Ca	ρ (g/cm ³)	V_s (g/cm ³)	\bar{n}_m	\bar{n}_0	\bar{W}_g (g/mol)	V_M (cm ³ /mol)	V_{1g} (cm ³ .mol ⁻¹)
Base	0,483	2,84	0,352	1,185	1,738	65,22	22,96	13,21
CAS:0,5Eu	0,475	2,84	0,352	1,183	1,735	65,16	22,94	13,22
CAS:1,5Eu	0,460	2,87	0,348	1,179	1,728	65,47	22,81	13,20
CAS:2,0Eu	0,450	2,88	0,347	1,177	1,726	65,60	22,78	13,20
CAS:2,5Eu	0,442	2,89	0,346	1,176	1,724	65,80	22,77	13,21
CAS:0,5Tb	0,475	2,85	0,350	1,183	1,735	65,17	22,86	13,18
CAS:1,0Tb	0,467	2,86	0,350	1,181	1,732	65,33	22,84	13,19
CAS:1,5Tb	0,458	2,87	0,349	1,179	1,729	65,42	22,79	13,18
CAS:2,0Tb	0,450	2,88	0,347	1,177	1,726	65,63	22,78	13,20
CAS:2,5Tb	0,442	2,89	0,346	1,175	1,723	65,78	22,76	13,21

para o vidro CAS ($\sim 2,86 \text{ g/cm}^3 \pm 0,01$) (SAMPAIO et al., 1999; STEIMACHER et al., 2006; STEIMACHER et al., 2008; SONTAKKE; ANNAPURNA, 2012).

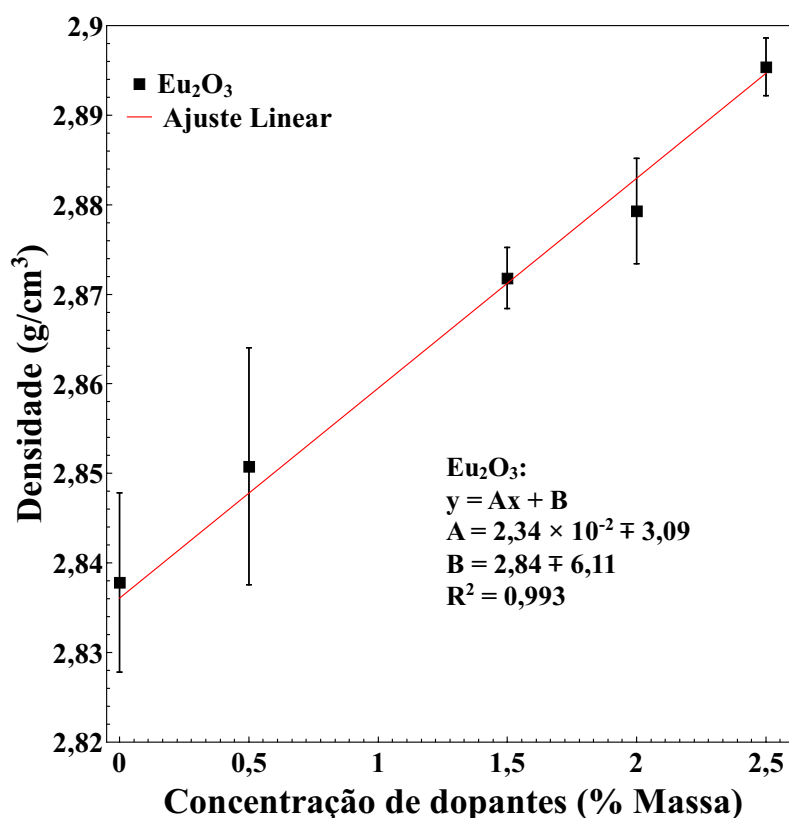


Figura 4.2: Comportamento da densidade dos vidros base e CAS:Eu³⁺ em função da concentração de dopante.

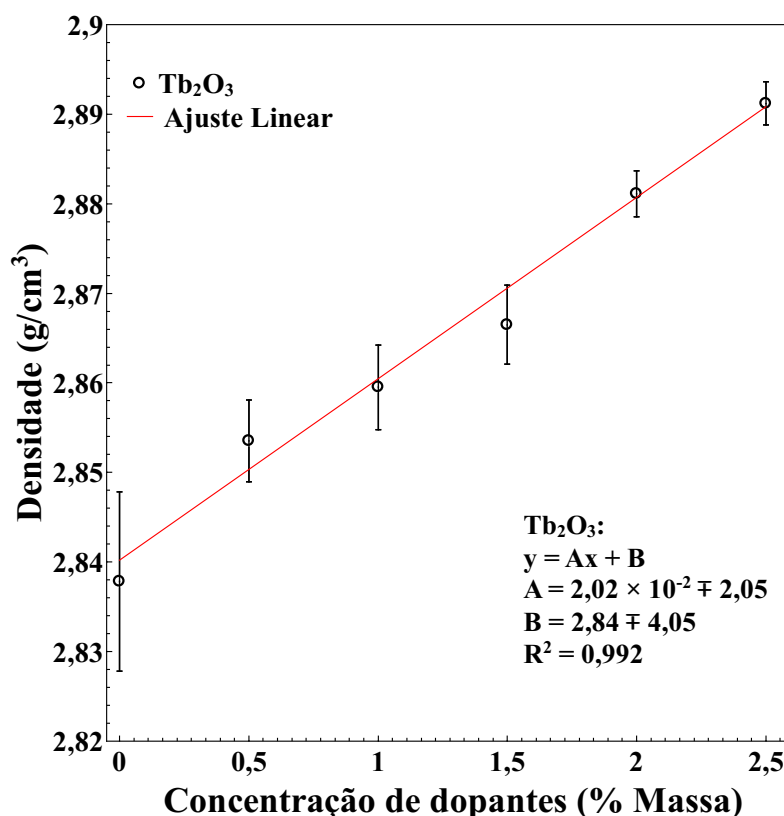


Figura 4.3: Comportamento da densidade dos vidros base e CAS:Tb³⁺ em função da concentração de dopante.

Com relação ao volume molar de oxigênios ($V_{1,g}$), foi observado que é aproximadamente constante ($\approx 13.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) para todos os vidros produzidos, indicando que todos os modificadores de rede adicionados ao vidro entraram nos espaços vazios da rede. Ou seja, todos os elementos eletro-positivos estão situados na cavidade do formador de vidro (VOLF, 1988).

A razão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ varia de 0,483 para o vidro base e de 0,442 para os vidros com mais alto teor de Eu^{3+} e Tb^{3+} . A redução da razão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ ocorre devida à gradual substituição do Al_2O_3 pelos óxidos terras raras, mantendo-se o percentual de CaO . Quando a razão molar $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ for menor que 1 significa que alguns dos tetraedros alumínio-oxigênio podem não estar associados aos íons de cálcio. Nestes casos, a compensação de cargas é feita por oxigênios duplamente ligados e/ou por vacâncias de oxigênio. Contudo, o importante é que a unidade estrutural da rede vítrea continue sendo $[\text{AlO}_4]^-$ (HUANG; BEHRMAN, 1991). Além disso, quando a razão molar $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ é menor que 1 indica a ocorrência de formação de oxigênios não ligados (NBO) (KING; SHELBY, 1996).

Nas figuras 4.4 e 4.5 são mostrados os difratogramas de raios x para a série de vidros base e dopados com európio e térbio. Podemos verificar que não houve cristalização das amostras, uma vez que esses difratogramas não revelam a presença de picos característicos

de materiais cristalinos, apresentando apenas o halo característico de materiais amorfos.

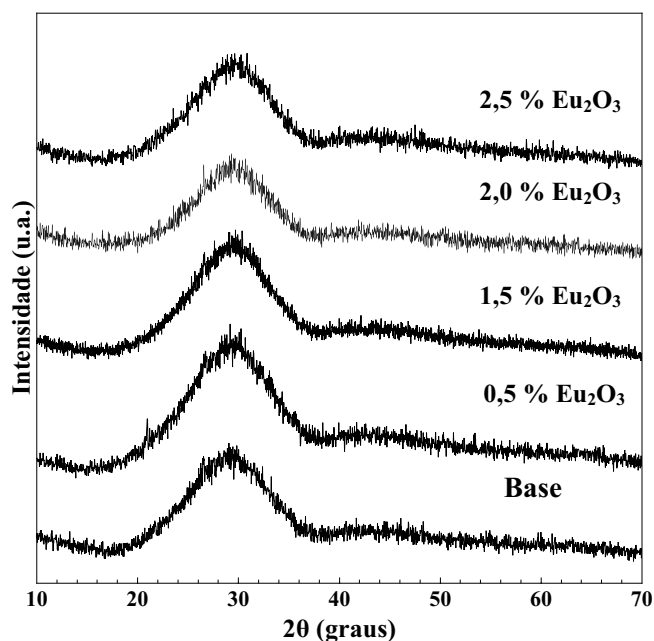


Figura 4.4: Difratogramas dos vidros base e dopados com Eu^{3+} .

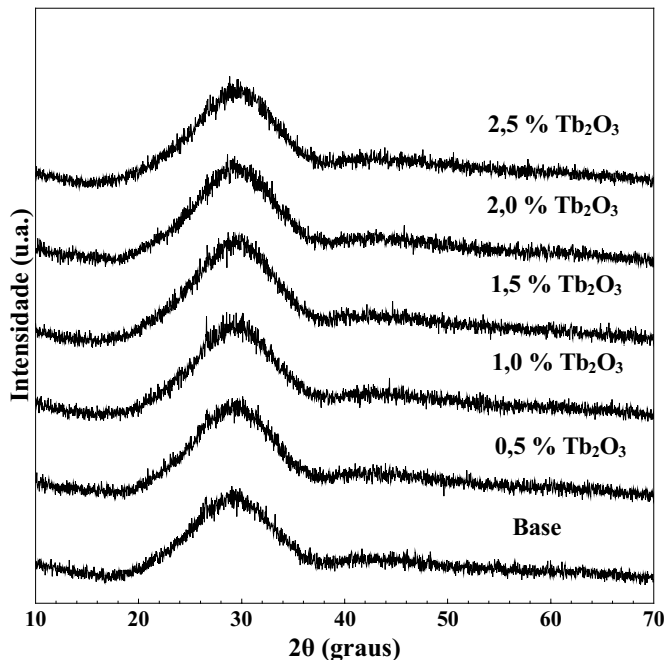


Figura 4.5: Difratogramas dos vidros base e dopados com Tb^{3+} .

Na tabela 4.2 são apresentados os valores obtidos experimentalmente para o índice de refração dos vidros dopados com Eu_2O_3 e Tb_2O_3 , nos comprimentos de onda 486 nm, 546 nm, 589 nm, 656 nm e 900 nm. O índice de refração foi usado no cálculo do coeficiente de

absorção ótica, aplicando-se a Lei de Beer nos dados das curvas de transmitância no UV-Vis. No cálculo do coeficiente de absorção ótica foi usado o índice de refração obtido em 589 nm.

Tabela 4.2: Índice de refração dos vidros para os seguintes comprimentos de onda: 486 nm, 546 nm, 589 nm, 656 nm e 900 nm. Sendo n_i o índice de refração para o comprimento de onda i (nm).

Amostra	n_{486}	n_{546}	n_{589}	n_{656}	n_{900}
Base	$1,56 \pm 0,02$	$1,53 \pm 0,02$	$1,49 \pm 0,02$	$1,49 \pm 0,01$	$1,45 \pm 0,02$
CAS:0,5Eu	$1,57 \pm 0,02$	$1,52 \pm 0,03$	$1,5 \pm 0,02$	$1,49 \pm 0,02$	$1,46 \pm 0,01$
CAS:1,5Eu	$1,59 \pm 0,02$	$1,53 \pm 0,03$	$1,5 \pm 0,02$	$1,49 \pm 0,02$	$1,47 \pm 0,02$
CAS:2,0Eu	$1,57 \pm 0,02$	$1,54 \pm 0,03$	$1,5 \pm 0,02$	$1,49 \pm 0,02$	$1,46 \pm 0,01$
CAS:2,5Eu	$1,57 \pm 0,03$	$1,51 \pm 0,03$	$1,5 \pm 0,02$	$1,49 \pm 0,02$	$1,48 \pm 0,02$
CAS:0,5Tb	$1,56 \pm 0,02$	$1,53 \pm 0,03$	$1,5 \pm 0,02$	$1,49 \pm 0,02$	$1,47 \pm 0,02$
CAS:1,0Tb	$1,58 \pm 0,04$	$1,52 \pm 0,03$	$1,51 \pm 0,02$	$1,49 \pm 0,02$	$1,47 \pm 0,01$
CAS:1,5Tb	$1,56 \pm 0,02$	$1,51 \pm 0,02$	$1,5 \pm 0,01$	$1,49 \pm 0,02$	$1,48 \pm 0,02$
CAS:2,0Tb	$1,58 \pm 0,02$	$1,53 \pm 0,03$	$1,5 \pm 0,02$	$1,49 \pm 0,02$	$1,46 \pm 0,02$
CAS:2,5Tb	$1,57 \pm 0,02$	$1,52 \pm 0,02$	$1,5 \pm 0,01$	$1,5 \pm 0,02$	$1,47 \pm 0,03$

As curvas de transmitância ótica na região do Infravermelho (IV) para os vidro base e dopados são mostradas nas figuras 4.6 e 4.7. Todos os vidros investigados apresentaram uma perda de transmitância nas regiões centradas em $2,8 \mu\text{m}$ e $3,4 \mu\text{m}$, que são causadas pela banda de absorção de deformação vibracional molecular de radicais OH^- , presentes na estrutura da rede vítrea. Tal banda é frequentemente observada em vidros fundidos em atmosfera ao ar. A eliminação da hidroxila ocorre mediante a fusão do vidro em atmosfera a vácuo (WORRALL, 1968). Os espectros de transmitância ótica na região do IV estão deslocados, quando comparados, provavelmente devido às diferentes espessuras das amostras.

As amostras apresentaram alta transparência na região UV-Vis (Ultravioleta-Visível), a figura 4.8 (a) apresenta o espectro de transmitância para os vidros base e CAS:Eu³⁺ com espessuras entre aproximadamente 1,0 e 1,5 mm. Para o vidro base, pelo menos 74% da luz é transmitida na região visível e infravermelho próximo e o corte da transmissão no UV ocorre em 240 nm. Os vidros dopados com Eu₂O₃ apresentaram corte de transmitância ótica em diferentes regiões na região do UV. Na região compreendida entre 410 e 1000 nm os vidros apresentaram uma transmitância variando de 75 a 82%.

As amostras investigadas apresentaram bandas de absorção nos espectros de transmissão características do íon Eu³⁺, centradas em 529, 465, 394 e 363 nm devido às seguintes transições eletônicas ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_0$ e ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_3$ (JACQUIER, 1997; HEWAK, 1993). Essas linhas de absorção são mostradas na figura 4.8 (b).

A partir da Transmitância foi possível obter os coeficientes de absorção ótica, onde a curva de transmitância no UV-Vis representa o T que foi empregado na equação 3.18.

Na figura 4.9 é mostrado o coeficiente de absorção ótica dos vidros dopados com Eu₂O₃ no qual podemos observar a presença das bandas de absorção na região do ultravioleta-

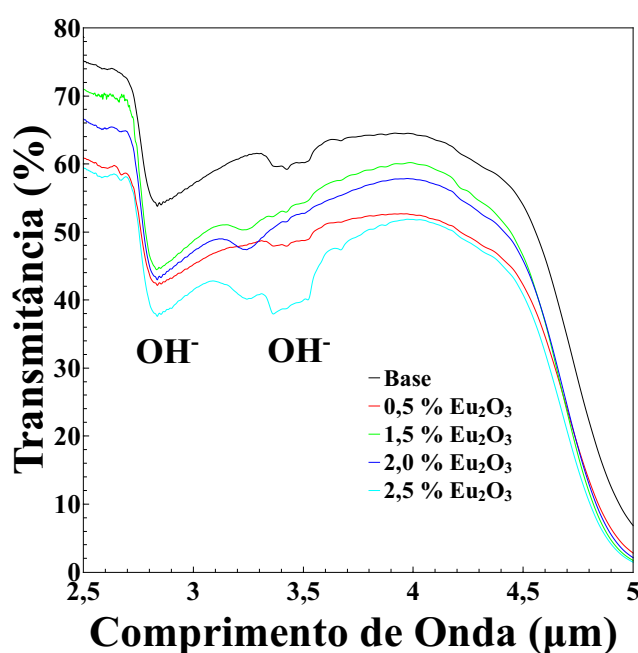


Figura 4.6: Curvas de Transmissão na região do Infravermelho (IV) para os vidros CAS base e dopados com Eu_2O_3 com espessuras entre 1,0 e 1,5 mm.

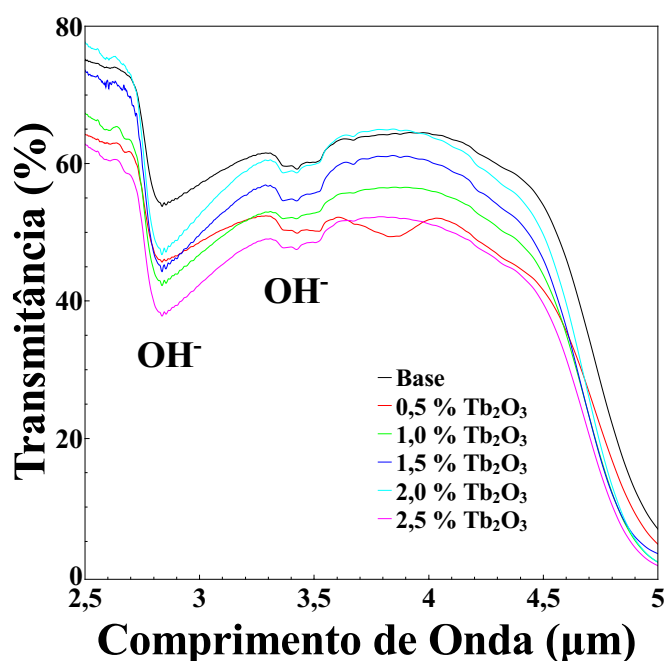


Figura 4.7: Curvas de Transmissão na região do Infravermelho (IV) para os vidros CAS base e dopados com Tb_2O_3 com espessuras entre 1,0 e 1,5 mm.

leta características do Eu^{3+} (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_3$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ e ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$) (FADERLIK, 1993; HEWAK, 1993). As bandas identificadas são bem visíveis uma vez que a absorção do vidro hospedeiro na região UV não as sobrepõem. Entre todas as transições de absorção, a transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$, centrada, respectivamente, em 381 nm, mostrou alta

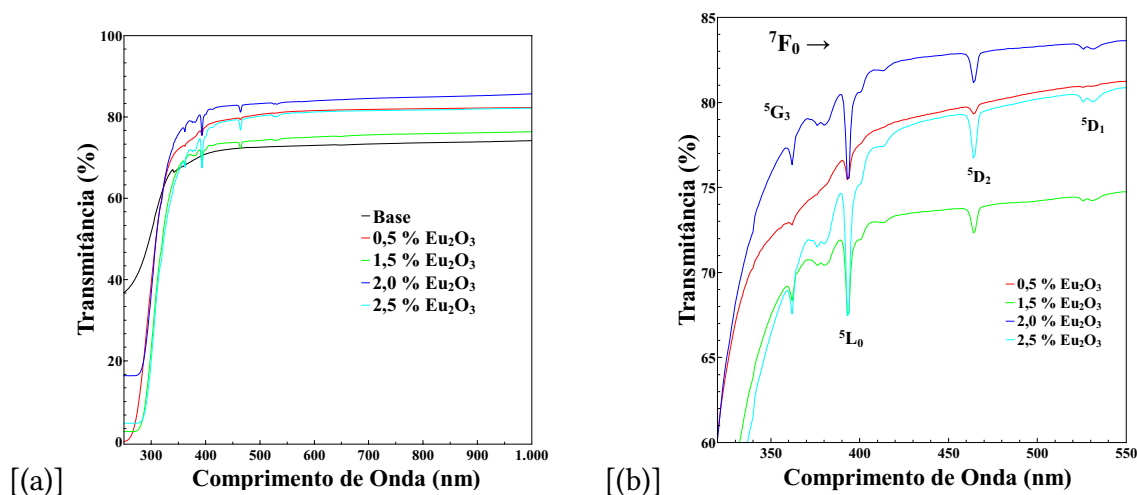


Figura 4.8: (a) Curvas de Transmitância na região do UV-Vis para os vidros base e CAS: Eu^{3+} com espessuras entre 1,0 e 1,5 mm. (b) Bandas de absorção características do Eu^{3+} apresentadas nas curvas de transmitância no Uv-Vis.

intensidade, quando comparadas com outras transições das amostras CAS: Eu^{3+} , isso para a região de interesse, que é no ultravioleta. Sendo assim, esse, e valores próximos a esse, foram considerados como possível comprimento de onda de excitação para gerar os espectros de luminescência.

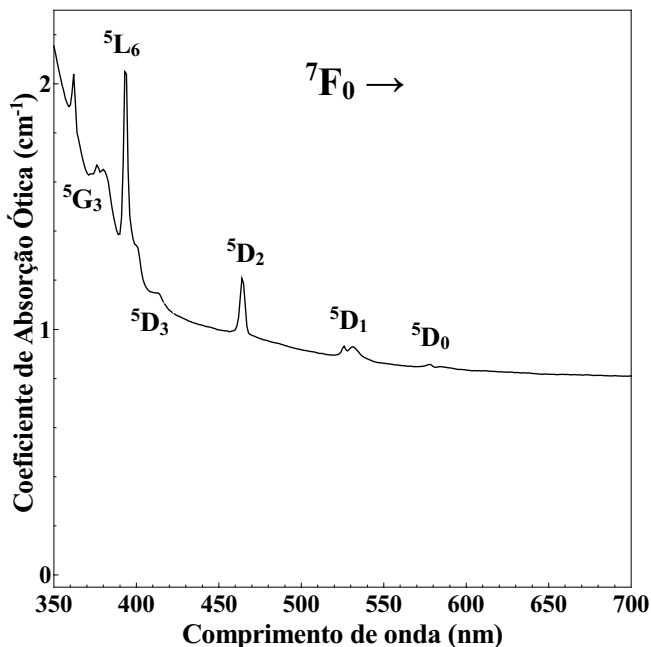


Figura 4.9: Coeficiente de Absorção do vidro dopado com 2,5 % em massa de Eu_2O_3 .

Na figura 4.10 (a) são apresentadas as curvas de transmitância para a série de vidros CAS: Tb^{3+} , com espessuras entre aproximadamente 1,0 e 1,5 mm. Os vidros dopados com Tb_2O_3 apresentaram corte de transmitância ótica em diferentes regiões na região do UV.

Na região compreendida entre 410 e 1000 nm os vidros apresentaram uma transmitância variando de 82 a 85%.

Os vidros com 1,5, 2,0 e 2,5, % em massa, de Tb_2O_3 apresentaram duas bandas de absorção, centradas em 485 e 378 nm. Essas linhas de absorção podem ser atribuídas às transições $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$ e $^7F_6 \rightarrow ^5D_3$ do íon Tb^{3+} (JACQUIER, 1997). Na figura 4.10 (b) é apresentada com mais exatidão a região em que ocorreram as absorções nas curvas de transmitância.

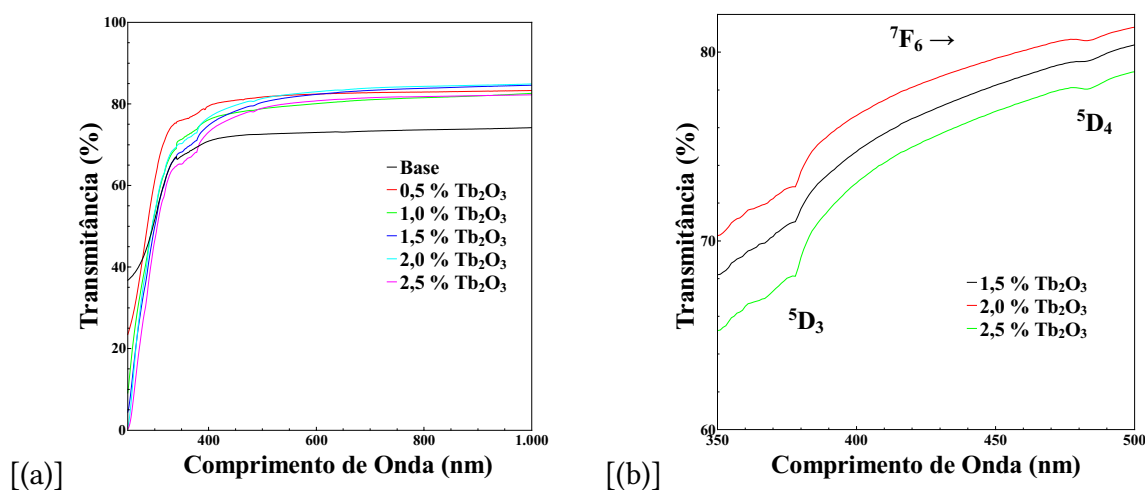


Figura 4.10: (a) Curvas de Transmitância na região do UV-Vis para os vidros base e CAS: Tb^{3+} com espessuras entre 1,0 e 1,5 mm. (b) Bandas de absorção características do Tb^{3+} apresentadas nas curvas de transmitância no Uv-Vis.

Foram obtidos os coeficientes de absorção a partir da curva de transmitância no UV-Vis, esta é mostrada na figura 4.11, na qual podemos observar as bandas de absorção na região do ultravioleta para o íon Tb^{3+} . A partir dessas foram escolhidos os comprimentos de ondas de excitação dos íons durante as medidas de Fotoluminescência.

As figuras 4.12 (a) e (b) apresentam os espectros de transmitância de FTIR de todas as amostras vítreas, base e dopadas. A transmissão no infravermelho está relacionada com a vibração da rede, sendo a vibração de maior intensidade, usualmente, a energia máxima de fônons da rede, que depende da composição do material, e da natureza das ligações químicas entre seus constituintes. Para que a transmissão no infravermelho apresente deslocamento para comprimentos de onda maiores, é necessário a força de atração entre os íons ser fraca e suas massas alta (HAFNER; KREIDL; WEIDEL, 1958). No caso da dependência com a composição, o elemento que mais influencia no valor final da transmissão é aquele que está presente em maior quantidade e com maior peso atômico. No caso dos vidros CAS produzidos, estes são o silício e o oxigênio.

Os vidros da matriz aluminossilicato de cálcio com pouca sílica (LSCA) apresentam energia de fônons de $\approx 800 \text{ cm}^{-1}$, todavia, com o aumento da sílica na matriz a energia de fônons aumenta para comprimentos de ondas maiores, devido à massa atômica da sílica e

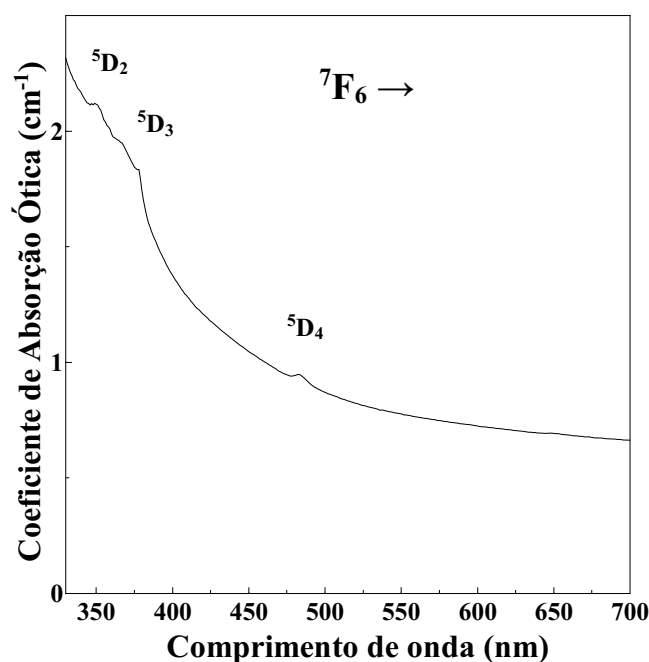


Figura 4.11: Coeficiente de Absorção do vidro dopado com 2,5 % em massa de Tb_2O_3 .

da força de atração fraca entre os íons (BARBOZA, 2010; STEIMACHER et al., 2006; LIMA et al., 2013). A energia de fônon dos vidros produzidos foi de $\approx 1075 \text{ cm}^{-1}$. Segundo Farias (2009), a sílica também reduz a emissão no visível devido ao aumento de números de oxigênios não ligados (NBO) na matriz.

Outro fator que influenciou para essa alta energia de fônon é a absorção de hidroxila (OH^-), observada nos espectros de transmitância ótica no Infravermelho. A eliminação dessas bandas de absorção de água contribui para a redução da energia de fônon da rede, mas para tal, seria necessário a produção desses vidros via fusão a vácuo.

Analisando os espectros de FTIR nota-se que todos os vidros apresentaram as mesmas bandas de absorção. Sendo estas; a banda em torno de 1040 cm^{-1} que é devido à vibração assimétrica de Si-O-Si da unidade tetragonal SiO_4 , uma outra banda em aproximadamente 940 cm^{-1} atribuída às vibrações de Si-O⁻. Na região entre $600-800 \text{ cm}^{-1}$ as vibrações tetraédricas são atribuídas a ligação de Si-O-Si. Em 1130 cm^{-1} , observa-se uma banda devido às vibrações de deformação longitudinal de unidades de $[SiO_4]_{poly}$ que indicam a presença de rede de silicato polimerizado no vidro CAS (SONTAKKE; BISWAS; ANNAPURNA, 2009). Essas bandas são característica dos vidros aluminossilicato com alto teor de sílica (BENGISU et al., 2006). Logo, há a indicação de que os átomos de Al também estão coordenados tetraedricamente formando unidades estruturais $[AlO_4]^-$ que compõem a rede vítrea independente da concentração do dopante, conforme reportado por Bengisu e colaboradores (2006).

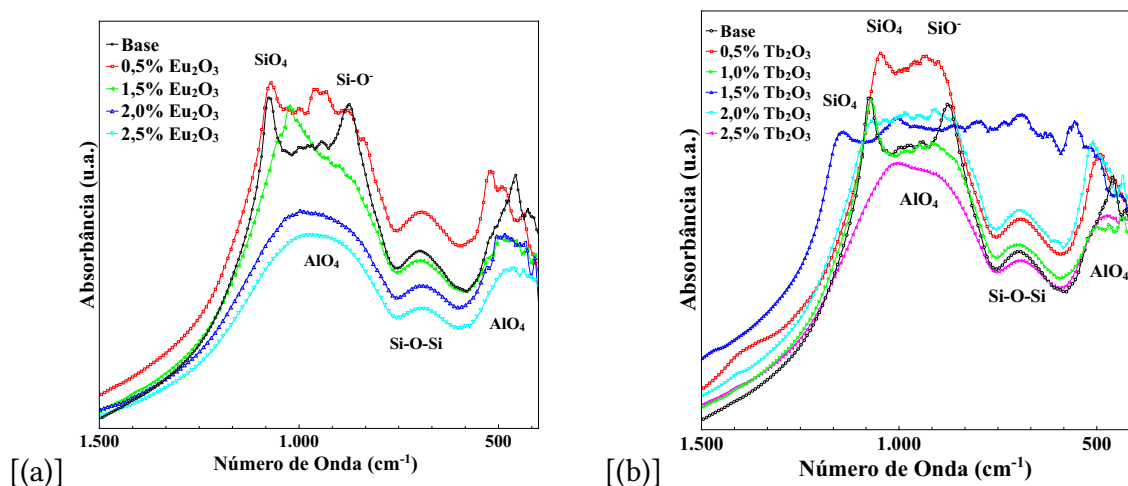


Figura 4.12: (a) Curvas de FTIR do vidros base e CAS:Eu³⁺. (b) Curvas de FTIR dos vidros base e CAS:Tb³⁺.

4.2 Fotoluminescência dos vidros CAS:Eu³⁺

A emissão luminescente do íon Eu³⁺ em materiais no estado sólido é geralmente caracterizado por vários picos estreitos na região entre 570-750 nm, devido às transições do nível metaestável ⁵D₀ para o estado de menor energia ⁷F_J (J = 0, 1, 2, 3 e 4), no orbital 4f. Foram obtidos espectros de emissão de todas as amostras CAS:Eu³⁺, e na figura 4.13 são apresentados os espectros dos vidros da matriz aluminossilicato de cálcio dopados com Eu³⁺, bem como, a imagem de uma das amostras quando excitada pela radiação ultravioleta da lâmpada de xenônio operando em 380 nm.

Nota-se, nos espectros da figura 4.13, 5 linhas de emissão características do európio trivalente. O pico centrado em 577 nm é atribuído à transição ⁵D₀ → ⁷F₀, o pico em 591 nm é devido à transição ⁵D₀ → ⁷F₁, já o pico de maior intensidade centrado em 614 nm é atribuído à transição ⁵D₀ → ⁷F₂, e os demais picos em 667 nm e 701 nm são atribuídos as transições ⁵D₀ → ⁷F₃ e ⁵D₀ → ⁷F₄, respectivamente.

Em sistemas contendo íons Eu³⁺, a transição ⁵D₀ → ⁷F₀ possui o estado fundamental (⁷F₀) e o estado emissor (⁵D₀) como sendo não degradados, uma vez que o nível emissor ⁵D₀ não se desdobra com o efeito do campo cristalino. A transição ⁵D₀ → ⁷F₂ é considerada hipersensível, e o principal motivo dessa hipersensibilidade corresponde ao fato desta transição ser do tipo dipolo elétrico forçado. Existe o entendimento então que a transição ⁵D₀ → ⁷F₂ sofre interferência do campo cristalino, entretanto a transição ⁵D₀ → ⁷F₁ é permitida por dipolo magnético.

A emissão em 614 nm é a mais intensa sendo considerada uma transição hipersensível. A segunda emissão mais intensa em 591 nm está na região laranja e corresponde à transição de dipolo magnético (DM). Esse comportamento também é visto em outros trabalhos recentes de materiais com Eu³⁺. Tal quando inserido na matriz de vidros borato

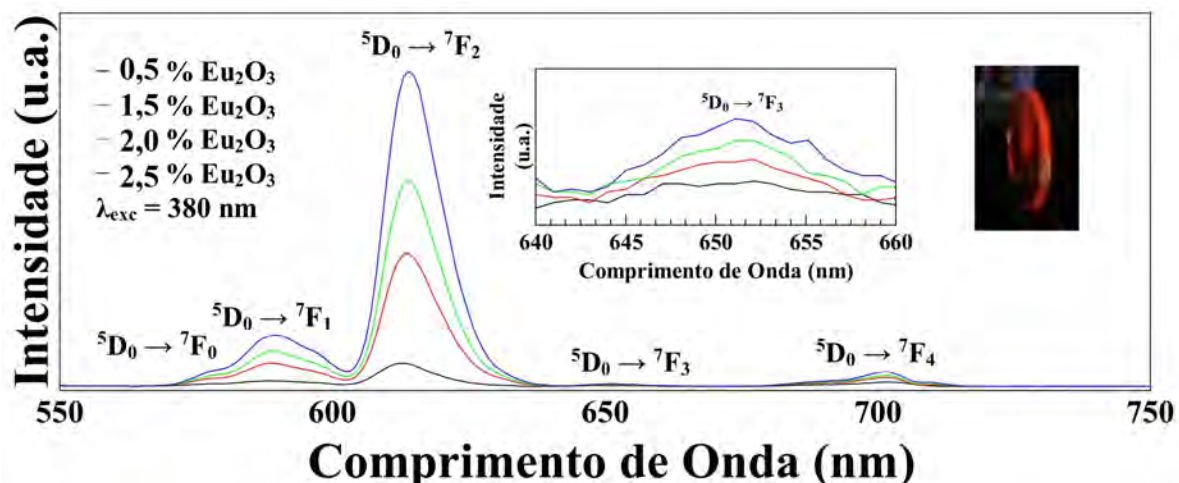


Figura 4.13: Espectros de Luminescência das amostras dopadas com Eu_2O_3 quando excitadas por uma lâmpada de xenônio com comprimento de onda de excitação de 380 nm. A foto mostra uma das amostras dopadas quando excitada pela luz ultravioleta da lâmpada.

(HEGDE et al., 2017), vidros borossilicato (REDDY et al., 2017), fósforos para emissão de luz branca (KOSEVA et al., 2018), vidros fosfato (SOITYS et al., 2018), nano partículas de CaWO_4 (CHAI et al., 2018) e filmes de sílica orgânica (VICENTE et al., 2018). Todavia, o que diferencia esses vidros dos demais da mesma matriz, aluminossilicato de cálcio, é o método de preparo ao ar.

A figura 4.14 mostra a integral da área de todos as cinco emissões do Eu^{3+} nos vidros em função dos números de íons por cm^3 , esse dado corrobora com o que é observado na figura 4.13.

Na figura 4.15 é apresentado um diagrama simplificado das emissões do Eu^{3+} de uma amostra sob excitação da lâmpada de xenônio operando em 380 nm, que após a excitação, os íons, presente no material, adquirem uma energia da ordem de 10^3 cm^{-1} , fazendo com que haja um salto quântico para o nível $^5\text{D}_1$. Após, ocorre uma relaxação para o nível metaestável $^5\text{D}_0$, e posteriormente os íons relaxam novamente e retornam ao estado fundamental, de menor energia, F_J , que é degenerado, promovendo as emissões características do Eu^{3+} .

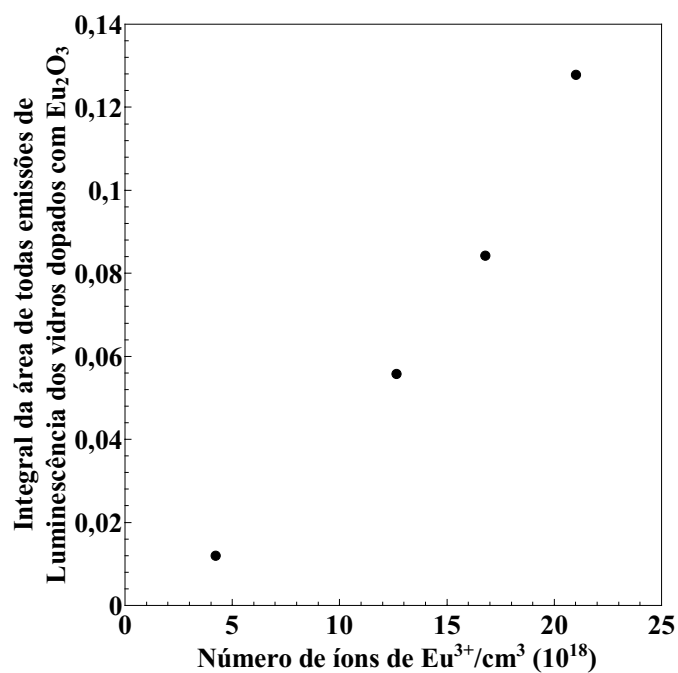


Figura 4.14: Integral da área das emissões de luminescência para o íon Eu^{3+} em função dos números de íons por cm^3 .

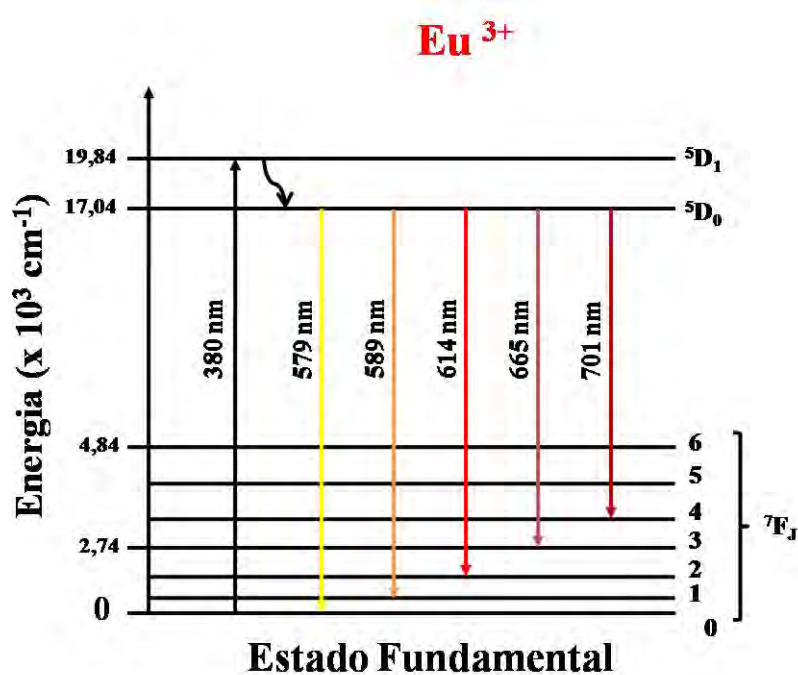


Figura 4.15: Representação do diagrama de níveis de energia simplificado do Eu^{3+} na matriz dos vidros CAS.

4.2.1 Diagrama de Cromaticidade - CIE

Os espectros de luminescência, dos vidros CAS:Eu³⁺, mostraram alta intensidade de emissão em 614 nm (vermelho) quando comparado com a emissão em 589 nm (laranja), sugerindo que a transição dominante seja na região de cor vermelha. Para verificar a emissão de cor global dos vidros, foram obtidas as coordenadas de cromaticidade x e y dos íons Eu³⁺, nos vidros com diferentes concentrações, quando excitados a 380 nm.

As coordenadas de cromaticidade x e y foram calculadas a partir dos espectros de emissão e estão representadas na figura 4.16. Seus respectivos valores estão na tabela 4.3.

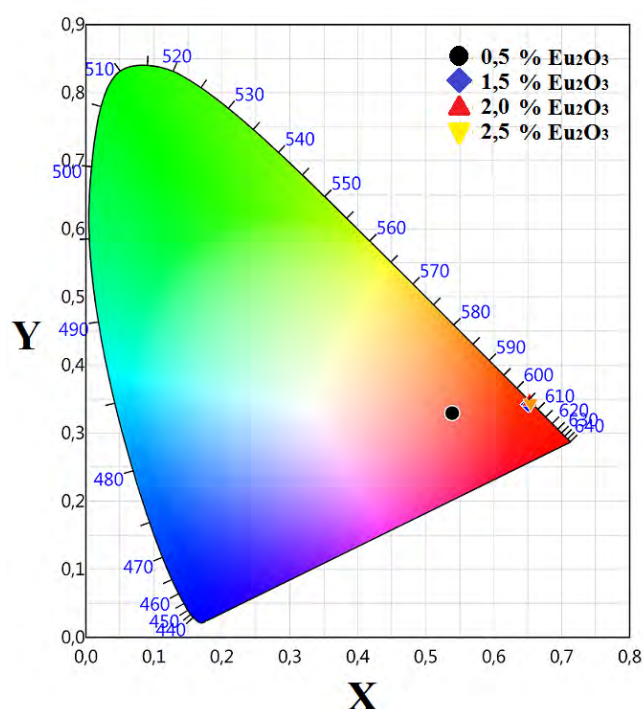


Figura 4.16: Diagrama de cromaticidade, CIE 1931, no qual é mostrado as regiões de emissões das amostras dopadas com Eu₂O₃.

A razão das intensidades observadas nos espectros ocasionada pelo európio é dada pelas transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 1, 2$), sendo que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ sofre direta influência do campo cristalino, tendo então uma sensibilidade a simetria local, enquanto que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, de dipolo magnético, não sofre qualquer influência do campo, justificada pela blindagem dos orbitais 5s e 5p (TOBER, 2002). Na tabela 4.3, são mostrados os valores da razão de intensidade de luminescência das transições 614/591 nm (R/O) que corresponde à intensidade de emissão nas regiões de cor vermelha ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) e laranja ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$). Quando os valores de R/O se apresentam mais altos que 5,37, pode-se concluir que há um domínio da emissão vermelha no material. Logo, os vidros aluminossilicato de cálcio dopados com Eu³⁺ possuem uma maior assimetria em torno do íon Eu³⁺ e maior covalência Eu-O (DEVLIN K.; O'KELLY, 1991).

Tabela 4.3: Coordenadas x e y do diagrama de cromaticidade CIE, temperatura de cor correlacionada (CCT) e razão R/O (614/591) dos vidros CAS:Eu³⁺.

Amostra	CIE 2015, coord. x e y	Razão R/O
CAS:0,5Eu	0,5389; 0,3291	6,00
CAS:1,5Eu	0,6506; 0,3419	5,82
CAS:2,0Eu	0,6525; 0,3472	6,13
CAS:2,5Eu	0,6541; 0,3456	6,33

Com esses resultados, pode ser confirmado que o vidro CAS:Eu³⁺ tem potencial para atuar como material emissor de luz laser na região de cor vermelha e além disso, pode contribuir de forma significativa com a componente de cor vermelha para materiais emissores de luz branca, do tipo RGB, devido sua forte emissão nesta região de cor.

4.3 Fotoluminescência dos vidros CAS:Tb³⁺

Na figura 4.17 são apresentados as linhas de emissão do Tb³⁺. No qual, foi observado que, a medida em que o dopante foi inserido, a intensidade de emissão foi aumentando, ficando cada vez mais intensa a emissão na região do verde (543 nm) devido à transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$. Também foi observado emissões na região do UV-azul, 413, 435 e 457 nm atribuídas as transições $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 5, 4$ e 3). E os demais picos na região do visível azul-verde (486 nm), laranja (584 nm) e vermelho (620 nm) são devido às seguintes transições eletrônicas $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 6, 4$ e 3) (MURESAN et al., 2018; SMALENSKAITE et al., 2018; KOSEVA et al., 2018; TONOOKA; NISHIMURA, 2000; TERRA, 2013). Na figura 4.17 pode ser observado a imagem da amostra com mais alto teor de Tb³⁺ quando excitada pela lâmpada de xenônio, operando em 366 nm, na qual fica evidente a cor da emissão no verde. Corroborando com o que é observado nos espectros, de que a emissão em 543 nm se sobrepõe as demais emissões.

Geralmente as intensidades das emissões na região UV-azul ($^5D_3 \rightarrow ^7F_J$) sofrem um decréscimo com o aumento da concentração de Tb³⁺, que é devido à ocorrência da relaxação cruzada dos níveis $^5D_3 \rightarrow ^5D_4$ para $^7F_6 \rightarrow ^7F_0$. Para as amostras investigadas esse decréscimo não foi aparente, visto a baixa concentração de dopante, de 0,5 até 1,5 % em massa de Tb₂O₃. Contudo, é observado uma queda a partir da amostra com 2,0 % em massa de Tb³⁺, e a amostra com mais alto teor de térbio apresenta uma emissão mais baixa, nessa região, do que a de 0,5 % em massa, indicando possivelmente que a população do nível 5D_3 esteja sendo deslocada para o nível 5D_4 , visto que, quanto maior a concentração de íons dopantes, maior será a probabilidade de ocorrer relaxação cruzada. Na figura 4.18 é apresentada a emissão na região do UV-azul com mais exatidão. Essa migração dos íons do nível 5D_3 fez com que diminuísse a emissão na região do azul e como consequência houve um aumento na intensidade de emissão na região do verde, em 543 nm, transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$.

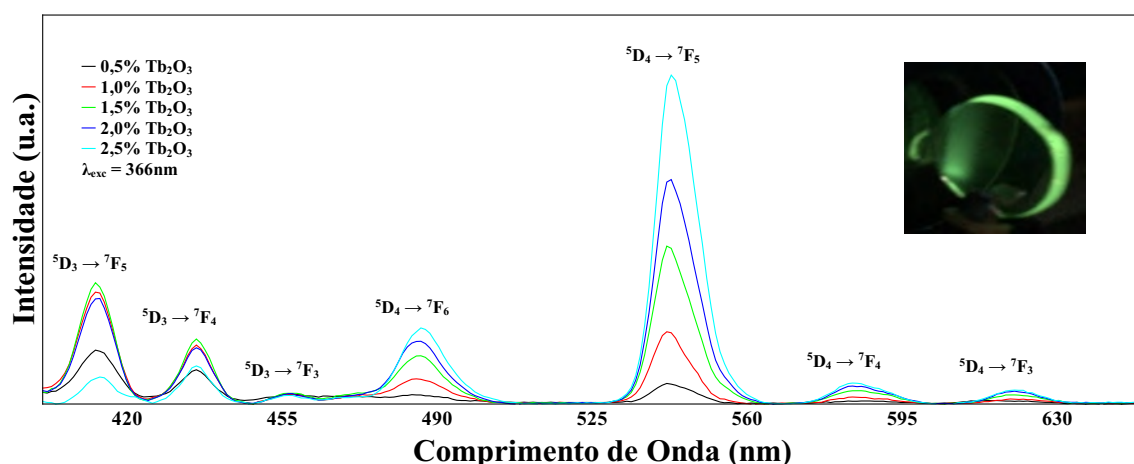


Figura 4.17: Espectros de Luminescência das amostras dopadas com Tb_2O_3 quando excitadas por uma lâmpada de xenônio com comprimento de onda de excitação de 366 nm. A foto mostra uma das amostras dopadas quando excitada pela luz ultravioleta da lâmpada.

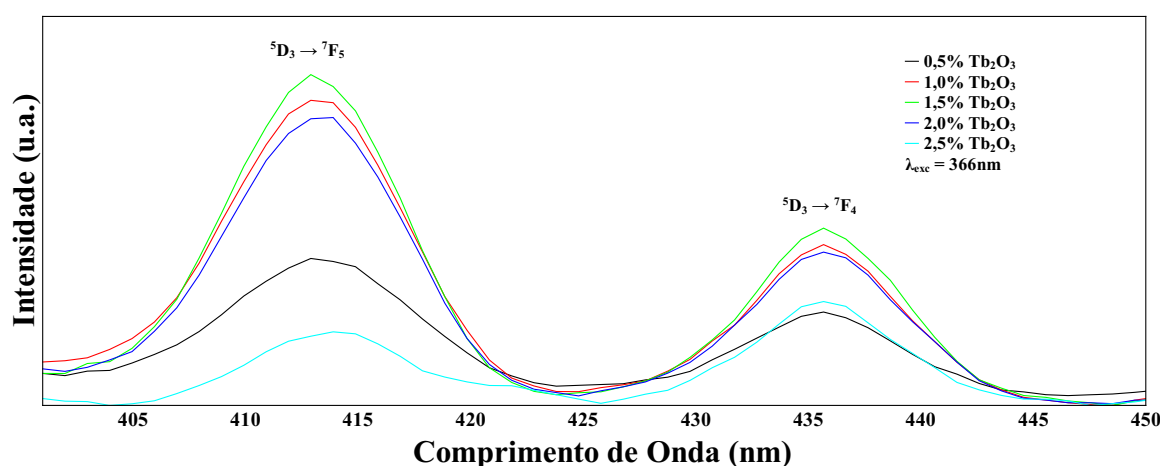


Figura 4.18: Espectros de Luminescência das amostras dopadas com Tb_2O_3 quando excitadas por uma lâmpada de xenônio com comprimento de onda de excitação de 366 nm, na região compreendida entre 400 e 450 nm, evidenciando as emissões na região do UV-azul devido as transições ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ e ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_4$.

A figura 4.19 mostra a integral da área da emissão em 543 nm, verde, devido à transição ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ do Tb^{3+} em função do número de íons por cm^3 , esses resultados corroboram com o que foi observado nos espectros de emissão dos vidros CAS:Tb^{3+} , que com o aumento da concentração dos íons de Tb^{3+} , na matriz dos vidros, a intensidade das emissões em 543 nm aumentam.

Os espectros foram obtidos por meio da excitação do nível ${}^5\text{L}_{10}$ do íon Tb^{3+} em 366 nm. A figura 4.20 apresenta o diagrama de nível de energia simplificado dos íons de Tb^{3+} . O fóton quando bombeado em 366 nm promove o íon até o nível ${}^5\text{L}_{10}$. Emissões espontâneas de ${}^5\text{L}_{10}$ para ${}^5\text{D}_3$, ${}^5\text{D}_4$ e ${}^7\text{F}_J$ são observadas (TERRA et al., 2011).

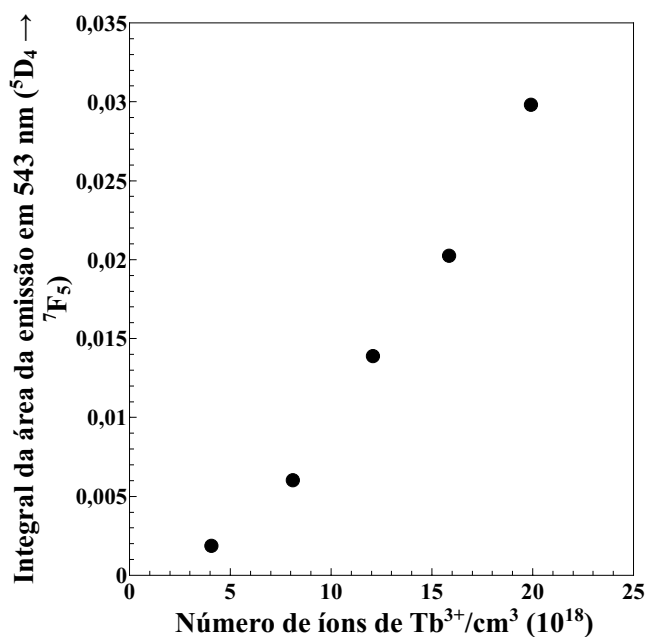


Figura 4.19: Integral da área das emissões de luminescência para o íon Tb³⁺ em função dos números de íons por cm³.

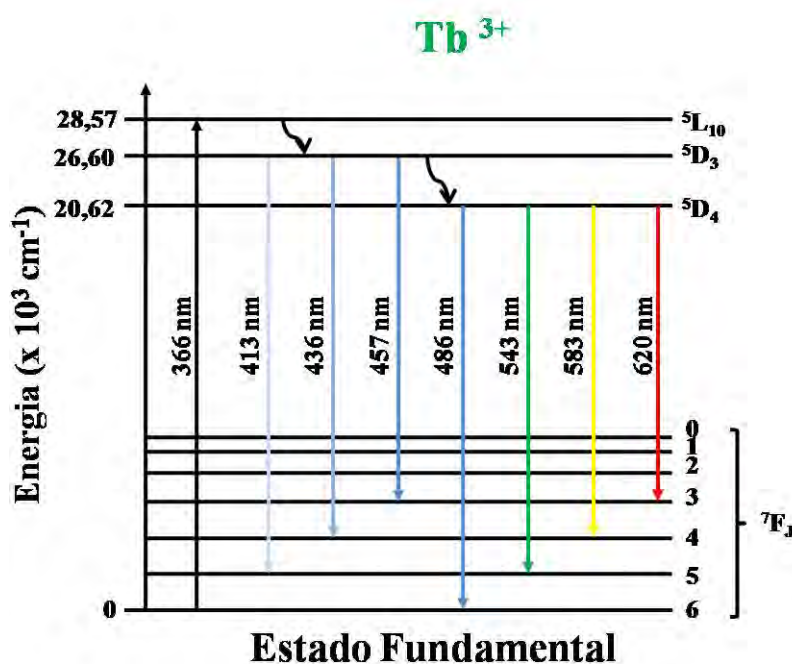


Figura 4.20: Representação do diagrama de níveis de energia simplificado do Tb³⁺ na matriz dos vidros CAS.

4.3.1 Diagrama de cromaticidade - CIE

Na figura 4.21 são apresentadas as coordenadas no diagrama de cromaticidade das emissões, observadas, das amostras dopadas com Tb³⁺. As regiões de emissões de cor

global corroboram com o que foi observado no espectro de emissão, já que aumentando-se a quantidade do dopante, a emissão vai se deslocando para a região do verde. A amostra com 1,0 % em massa de térbio foi a que mais se aproximou do branco puro (com coordenadas de cromaticidade $x= 0,333$ e $y= 0,333$) no diagrama de cromaticidade, apresentando as coordenadas $x= 0,2176$ e $y= 0,2850$. Devido à esses resultados que a amostra CAS:1,0Tb foi escolhida para inserir o segundo dopante, Eu^{3+} .

Com o aumento da concentração do Tb^{3+} , a emissão na região do azul foi reduzida, devido às relaxações cruzadas, havendo um aumento na intensidade de emissão na região do verde, em 543 nm, de modo que, a emissão de cor global dos vidros CAS: Tb^{3+} desloca-se do azul ao verde. Observando a figura 4.21, nota-se que somente o térbio na matriz dos vidros CAS foi capaz de produzir emissões que vão do azul até o verde, provavelmente isso ocorreu devido à mistura das cores das emissões azul (486 nm), verde (543 nm) e vermelha (620 nm) fazendo com que os vidros somente com esse íon já seja capaz de formar um sistema do tipo RGB, sendo assim, a relação de intensidade das emissões pode ser ajustada variando apenas as concentração de íons Tb^{3+} .

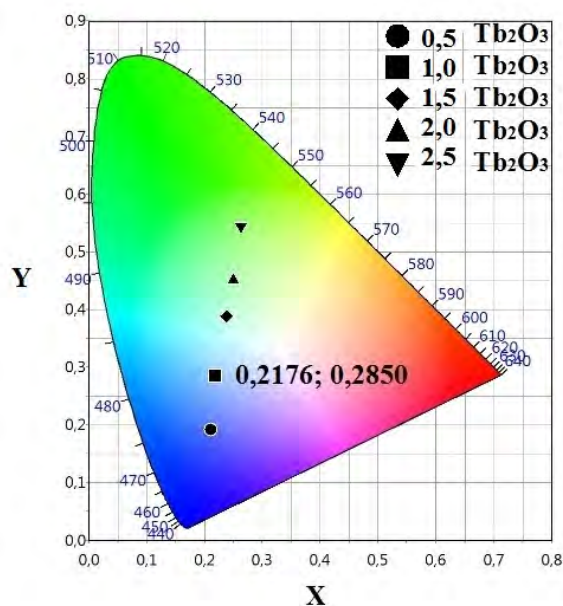


Figura 4.21: Diagrama de cromaticidade, CIE 1931, no qual é mostrado as regiões de emissões das amostras dopadas com Tb_2O_3 .

Na tabela 4.4 estão listados os valores das coordenadas de cromaticidade x e y para os vidros dopados com Tb^{3+} .

Os resultados, confirmam que o vidro CAS: Tb^{3+} tem potencial para atuar como material emissor de luz na região do verde e ou azul, visto que o Tb^{3+} possui emissões de luz nessas duas regiões. Além de, poder contribuir significativamente como componente verde e azul em materiais emissores de luz branca. Além disso, vidros dopados somente

Tabela 4.4: Coordenadas x e y do diagrama de cromaticidade CIE dos vidros CAS:Tb³⁺.

Amostra	CIE 2015, coord. x e y
CAS:0,5Tb	0,2107; 0,1925
CAS:1,0Tb	0,2176; 0,2850
CAS:1,5Tb	0,2383; 0,3886
CAS:2,0Tb	0,2499; 0,4521
CAS:2,5Tb	0,2624; 0,5461

com Tb³⁺ podem ser capaz de forma um sistema do tipo RGB, devido à possível mistura das cores das emissões azul (486 nm), verde (543 nm) e vermelha (620 nm).

Com a obtenção dos espectros de luminescência das amostras dopadas com európio e térbio foram escolhidas as composições para que pudessemos obter luz branca a partir de vidros co-dopados. Sendo assim, a porcentagem de térbio se manteve fixa em 1,0 % em massa, visto que o vidro CAS dopados com essa quantidade foi capaz de emitir próximo do branco puro, já que o objetivo é a obtenção de um material que emita luz branca a partir de uma combinação de emissões do tipo RGB.

4.3.2 Tempo de vida de Fluorescência dos vidros CAS:Tb³⁺

Os tempos de vida medido experimentalmente (τ_{exp}) foram realizados para todas as amostras de vidros dopadas e codopadas com Tb₂O₃. Os perfis de decaimento de fluorescência do nível ⁵D₄ para o nível ⁷F₅ das amostras CAS:Tb³⁺ foram realizados sob excitação em 366 nm e monitorando a emissão em 543 nm. As curvas obtidas são de caráter exponencial único e a partir delas foi feito o ajuste teórico para obter o tempo de vida para cada amostra. Todas as amostras apresentaram o mesmo perfil de curva e na figura 4.22 é mostrado o perfil da curva para a amostra CAS:Tb³⁺ com mais alto teor de dopante. Os valores de tempo de vida das demais amostras são mostrados na tabela 4.5

Tabela 4.5: Tempo de vida medido experimentalmente (τ_{exp}) sob $\lambda_{exc} = 366$ nm monitorando a emissão em 543 nm e comparação ao tempos de vida de vidros com outra composição dopado com Tb³⁺

Amostra (% molar)	τ_{exp} (μ s) $\lambda_{emiss} = 543$ nm	τ_{exp} (μ s) Literatura
CAS:0,5Tb	198	
CAS:1,0Tb	205	218 (CHEWPRADITKUL W.; SHEN, 2013)
CAS:1,5Tb	296	
CAS:2,0Tb	305	
CAS:2,5Tb	488	

Os longos tempos de decaimento são típicos para as transições Tb³⁺ 4f → 4f e também foi reportado por Chewpraditkul (2013). O maior tempo de decaimento, a cerca de 488 μ s pode ser interpretado como um tempo de decaimento / subida de ligação entre os

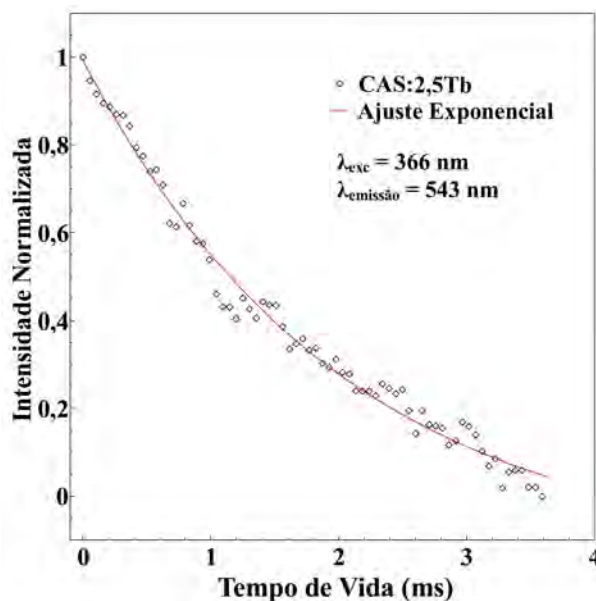


Figura 4.22: Perfil de tempo de decaimento para a emissões em 543 nm do térbio na matriz vítrea CAS excitado a 366 nm.

níveis 5D_3 e 5D_4 , via processo de relaxamento cruzado, sendo assim, o doador transita de 5D_3 para 5D_4 enquanto que o íon aceitador transita de 7F_6 a 7F_0 (CHEWPRADITKUL W.; SHEN, 2013; TERRA et al., 2011). Ocorrendo assim uma redução na emissão do íon Tb^{3+} dentro do nível 5D_3 .

Uma vez que o tempo de vida experimental está relacionado com as taxas de relaxamento radiativo e não radiativo, o aumento do tempo de vida experimental sugere maior taxa de relaxamento radiativo. Podendo dizer que com o aumento da concentração de Tb^{3+} nos vidros CAS, houve um aumento nas taxas de relaxamento radiativo.

4.4 Propriedades estrutural e ótica dos vidros co-dopados - CAS:Tb³⁺/Eu³⁺

A figura 4.23 mostra os difratogramas da série de vidros CAS:Tb³⁺/Eu³⁺ nos quais são notados que os vidros produzidos são amorfos, já que não apresentam picos de cristalinidade.

Na figura 4.24 (a) são apresentadas as curvas de transmitância para a série de vidros aluminossilicato de cálcio co-dopados com Tb³⁺ e Eu³⁺. Os vidros apresentaram alta transparência e deixam passar de 80 a 83 % da luz, na região compreendida entre 410 e 1000 nm. Foi observado nas curvas de transmitância a presença de três bandas de absorção, que foram atribuídas ao Eu³⁺, essas bandas estão centradas em 464, 393 e 362 nm, e são devidas às seguintes transições eletrônicas $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$, $^7F_0 \rightarrow ^5L_0$ e $^7F_0 \rightarrow ^5G_3$ (JACQUIER, 1997). Na figura 4.24 (b) essas absorções podem ser melhor observadas.

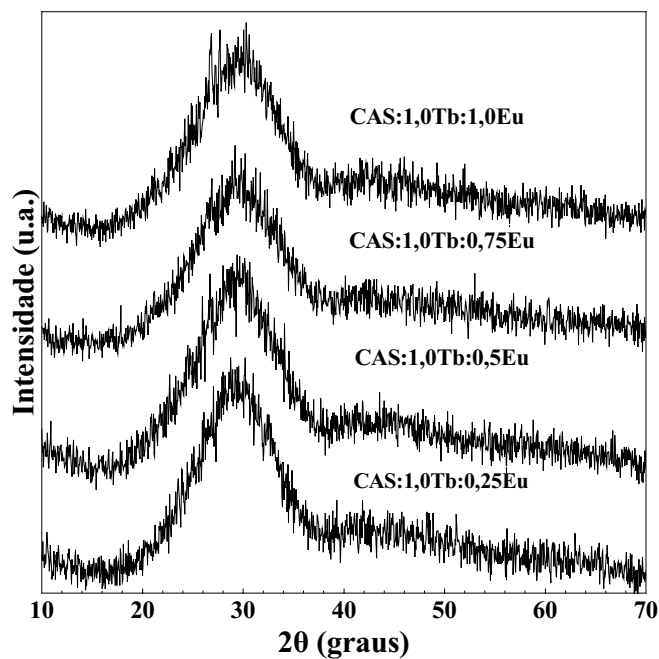


Figura 4.23: Difratogramas da série de vidro CAS:Tb³⁺/Eu³⁺.

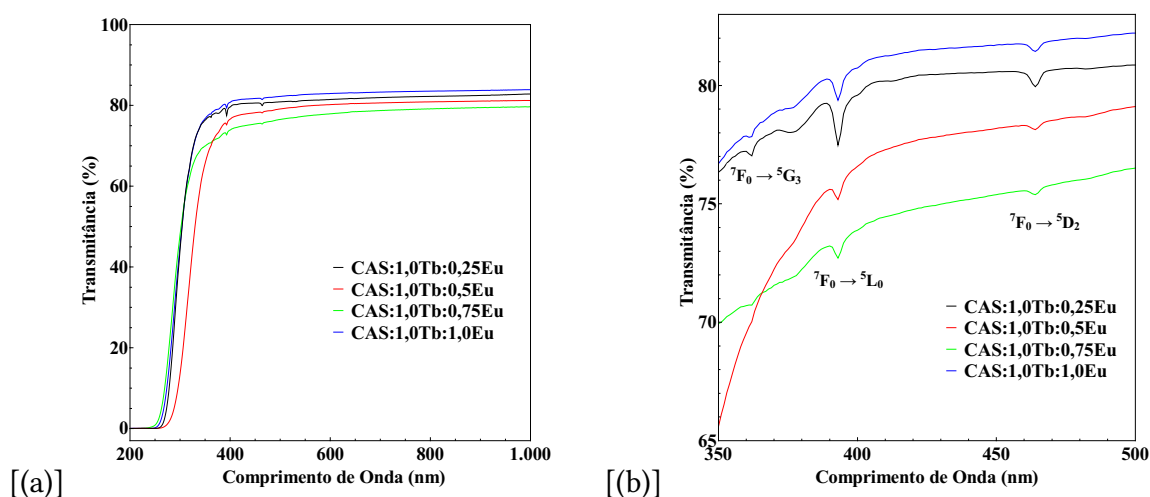


Figura 4.24: (a) Curvas de Transmitância na região do UV-Vis para os vidros CAS:Tb³⁺/Eu³⁺ com espessuras de ~ 1,5 mm. (b) Bandas de absorção características do Eu³⁺ apresentadas nas curvas de transmitância no Uv-Vis.

As curvas de transmitância ótica na região do IR são mostradas na figura 4.25. Todos os vidros dessa série, apresentam uma redução na transmitância em ~ 2,8 μm e uma pequena redução em ~ 3,3 μm, causadas pelas bandas de absorção de radicais OH⁻.

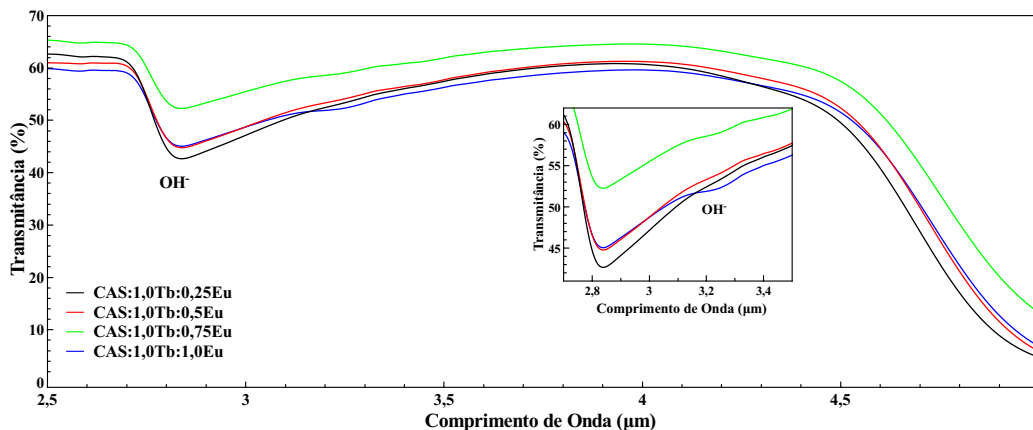


Figura 4.25: Curvas de Transmittância na região do Infravermelho (IR) para os vidros CAS:Tb³⁺/Eu³⁺ com espessuras de ~ 1,5 mm.

4.5 Fotoluminescência dos vidros CAS:Tb³⁺/Eu³⁺

Foram obtidos espectros de luminescência dos vidros co-dopados excitando-os em dois comprimentos de onda, 366 nm e 385 nm, esses foram escolhidos uma vez que foram os comprimentos de onda utilizados nas amostras dopadas com térbio e próximo a banda de absorção do európio utilizado nas amostras dopadas somente com európio.

As emissões características de cada dopante se mantiveram presentes nas amostras co-dopadas. Nas figuras 4.26, 4.27, 4.28 e 4.29 são mostrados os espectros de luminescência para as amostras CAS:1,0Tb:0,25Eu, CAS:1,0Tb:0,5Eu, CAS:1,0Tb:0,75Eu e CAS:1,0Tb:1,0Eu, respectivamente, quando excitadas nos dois comprimentos de onda.

Aparentemente o Eu³⁺ não pode ser excitado em 366 nm, como visto na figura 4.9 de coeficiente de absorção ótica da amostra dopada unicamente com Eu³⁺. Contudo, as emissões características dos íons Eu³⁺ do seu nível ⁵D₀ para os níveis inferiores ⁷F_J (J = 1, 2, 3 e 4) foram observadas com clareza. Este fato pode sugerir que Tb³⁺ seja capaz de sensibilizar a emissão de Eu³⁺. De fato, segundo a regra de Kasha (KASHA, 1950) o mesmo espectro de emissão de fluorescência é observado independentemente do comprimento de onda de excitação. Pode ser que ao excitarmos a amostra para um nível de energia mais alta o excesso de energia seja rapidamente dissipado, deixando o íon no nível vibracional metaestável. Devido a este relaxamento rápido, os espectros de emissão são, geralmente, independentes do comprimento de onda de excitação (LAKOWICZ, 2006; KASHA, 1950). O mesmo efeito não foi observado para o íon Tb³⁺, uma vez que quando excitado em 385 nm, suas emissões são suprimidas pelas do Eu³⁺, vide figura 4.30. Porém são observadas as emissões do nível metaestável ⁵D₃ para ⁷F_J (J = 3 e 4) e dos níveis ⁵D₄ para os níveis inferiores ⁷F_J (J = 5 e 6).

Observando os espectros da figura 4.31, nota-se que quando excitada em 366 nm, à medida que a quantidade de Eu₂O₃ diminui a intensidade da emissão, deste íon, aparente-

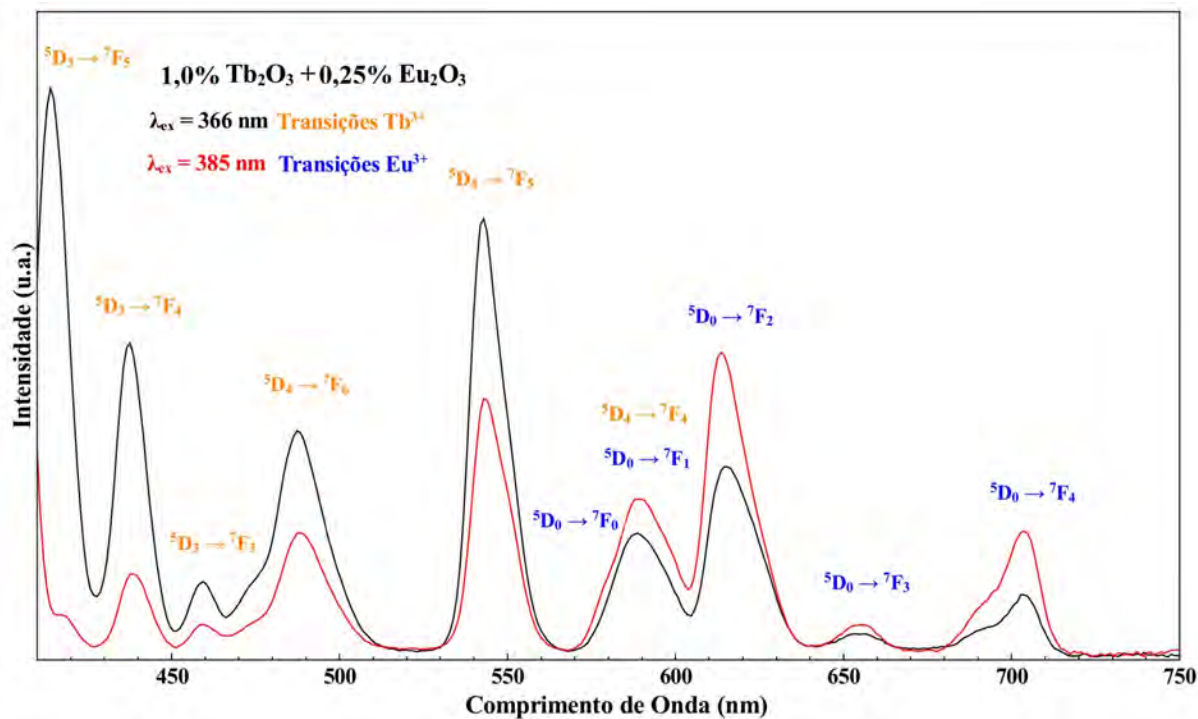


Figura 4.26: Espectros de Luminescência das amostras CAS:1,0Tb:0,25Eu quando excitadas por uma lâmpada de xenônio com comprimento de onda de excitação de 366 nm e 385 nm.

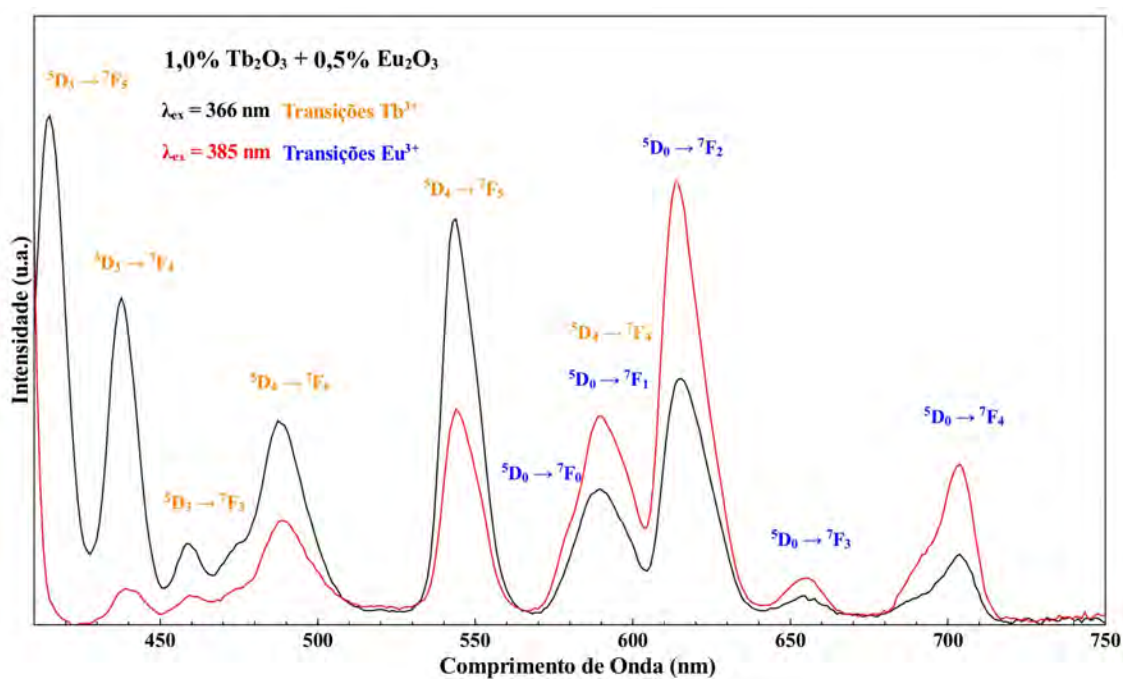


Figura 4.27: Espectros de Luminescência das amostras CAS:1,0Tb:0,5Eu quando excitadas por uma lâmpada de xenônio com comprimento de onda de excitação de 366 nm e 385 nm.

mente não é reduzida, sugerindo novamente uma possível transferência de energia do Tb^{3+} para o Eu^{3+} . Todavia, a medida que a quantidade de európio é acrescentada na matriz as

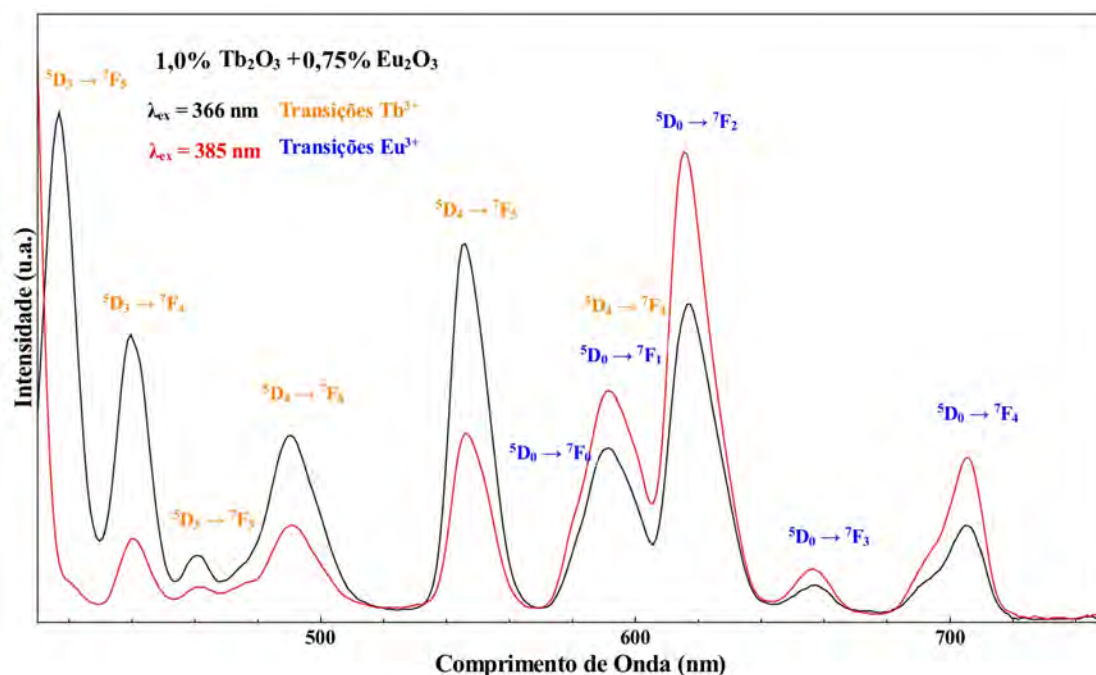


Figura 4.28: Espectros de Luminescência das amostras CAS:1,0Tb:0,75Eu quando excitadas por uma lâmpada de xenônio com comprimento de onda de excitação de 366 nm e 385 nm.

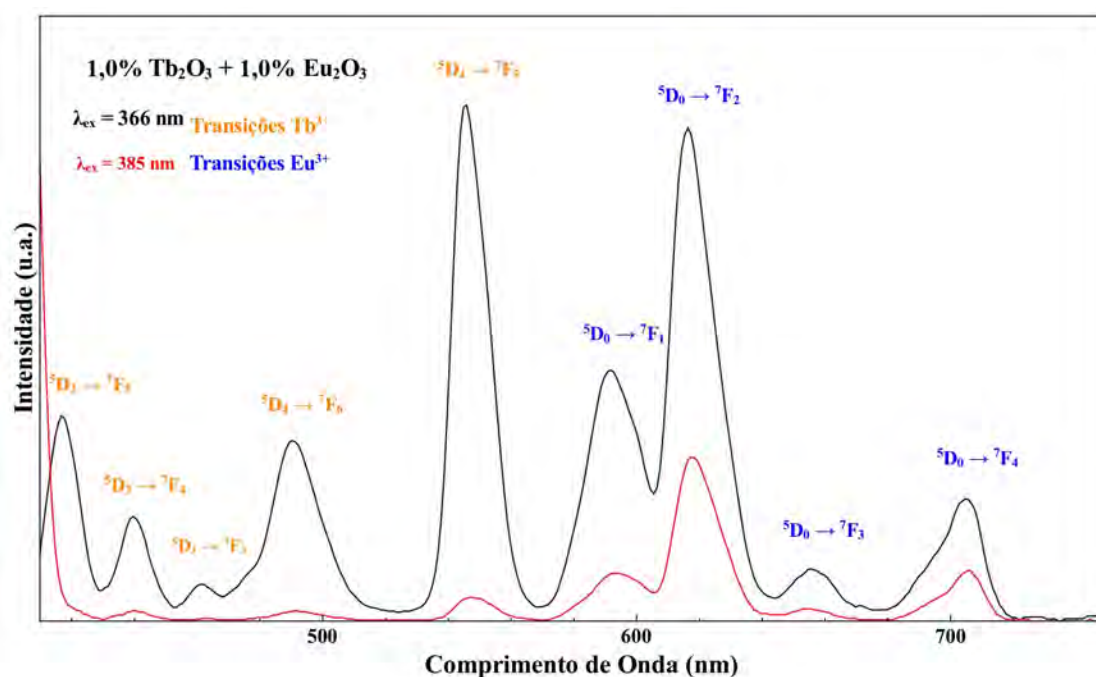


Figura 4.29: Espectros de Luminescência das amostras CAS:1,0Tb:1,0Eu quando excitadas por uma lâmpada de xenônio com comprimento de onda de excitação de 366 nm e 385 nm.

transições do nível 5D_3 do Tb³⁺ são reduzidas. Além disso, o vidro CAS:1,0Tb:1,0Eu, que possui a mesma quantidade dos dois dopantes, mostrou uma emissão intensa no verde (545 nm) do Tb³⁺, visto que nas demais amostras a emissão em 415 nm foi favorecida. Quando

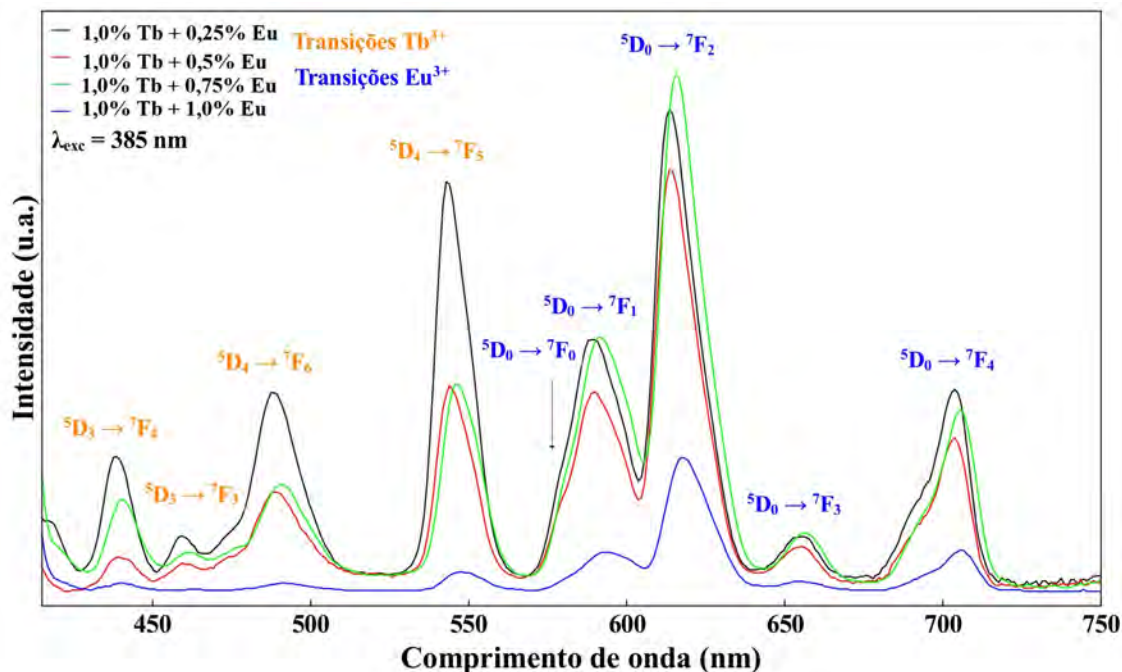


Figura 4.30: Espectros de Luminescência das série de amostras CAS:Tb³⁺/Eu³⁺ quando excitadas por uma lâmpada de xenônio com comprimento de onda de excitação de 385 nm.

comparamos os espectros da amostra com mais alto teor de Eu³⁺ com o de menor quantidade de Eu³⁺, quando excitadas em 366 nm, é notório que independente da quantidade de Eu³⁺ este se apresenta no material quase que com a mesma intensidade, e que a diminuição deste apenas favorece a emissão do Tb³⁺.

Todas as amostras co-dopadas, com diferentes concentrações de Eu³⁺, apresentaram as mesmas transições, mudando apenas as intensidades de cada emissão e a proporção entre elas. A intensidade das emissões UV-azul e verde dos íon Tb³⁺ são influenciadas pela crescente concentração de Eu³⁺, o que indica potencial transferência de energia entre os íons Tb³⁺ e Eu³⁺. A medida em que aumenta-se a concentração de európio, a intensidade da banda centrada em 614 nm (característica do európio) aumenta e a intensidade da banda centrada em 543 nm (características do térbio) diminui.

A medida em que é adicionado íons de Eu³⁺, a proporção entre as emissões Eu³⁺/Tb³⁺ diminui, como mostrado na inserção da figura 4.31. A área integrada das intensidades das emissões em 614 nm aumenta conforme a concentração de Eu³⁺ aumenta de 0,25 para 1,0 % em massa. Por outro lado, a área integrada das emissões de Tb³⁺ diminuem com o aumento da concentração de Eu³⁺ gerando valores da razão Eu³⁺/Tb³⁺ decrescente. Provavelmente este fato é devido à ocorrência de transferência de energia do Tb³⁺ para o Eu³⁺ nas amostras CAS:Tb³⁺/Eu³⁺.

A mudança de tonalidade na emissão, quando é alterado o comprimento de onda de excitação, é perceptível a olho nu como observado na figura 4.32, em que estão dispostas fotos da amostra CAS:1,0Tb:1,0Eu sob excitação da lâmpada de xenônio.

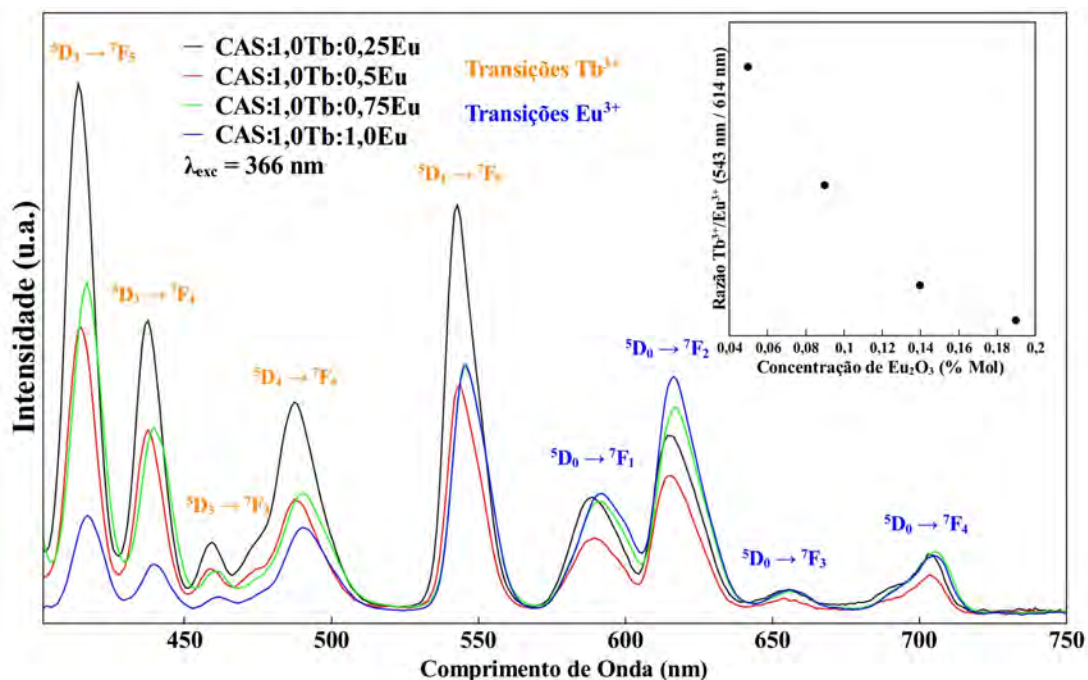


Figura 4.31: Espectros de Luminescência das série de amostras CAS:Tb³⁺/Eu³⁺ quando excitadas por uma lâmpada de xenônio com comprimento de onda de excitação de 366 nm. A inserção mostra a razão Tb³⁺/Eu³⁺ (614 nm / 545 nm) das intensidades de emissão integrada em função da concentração de Eu³⁺ nos vidros CAS:Tb³⁺/Eu³⁺.

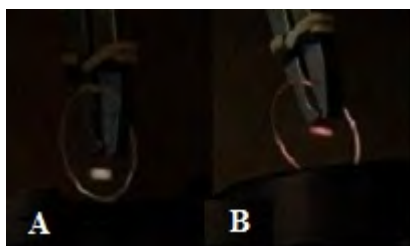


Figura 4.32: Cor da luz emitida pela amostra CAS:0,18Tb:0,19Eu, vista a olho nu, quando excitada em (A) 366 nm e (B) 385 nm.

O comprimento de onda ideal para excitar as amostra co-dopadas é em 366 nm, visto o equilíbrio nas intensidades das bandas de emissão entre a porção azul, verde e vermelha referentes as emissões do térbio e do európio na tentativa de encontrar emissão na região mais próximo do branco puro, a partir de uma combinação RGB. Nesta mesma tentativa, variou-se a concentração do dopante Eu³⁺, mantendo constante a concentração de Tb³⁺ em 1,0% em massa, como já mencionado anteriormente.

A faixa de comprimento de onda em que a emissão ocorre muda com o comprimento de onda da radiação da fonte de excitação, ou seja, a emissão pode ser sintonizada.

4.5.1 Diagrama de cromaticidade - CIE

A adição e a variação da concentração de íons de Eu^{3+} nos vidros co-dopados $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ influenciam nas emissões de Tb^{3+} , sendo assim, existe a possibilidade de ajustar os parâmetros de cromaticidade dos vidros $\text{CAS:Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$. Isso é interessante para aplicações nas áreas de iluminação.

A emissão global da cor obtida na luminescência dos vidros co-dopados $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$, com excitação em 385 nm, está representada no diagrama de cromaticidade CIE da figura 4.33. Conforme observado nos espectros, esse comprimento de onda de excitação favoreceu a emissão dos íons Eu^{3+} , o que fez com as emissões de cor fossem na região do laranja-vermelho. A medida que é reduzido a concentração de Eu^{3+} a emissão de cor global se desloca para regiões mais próximas do branco puro.

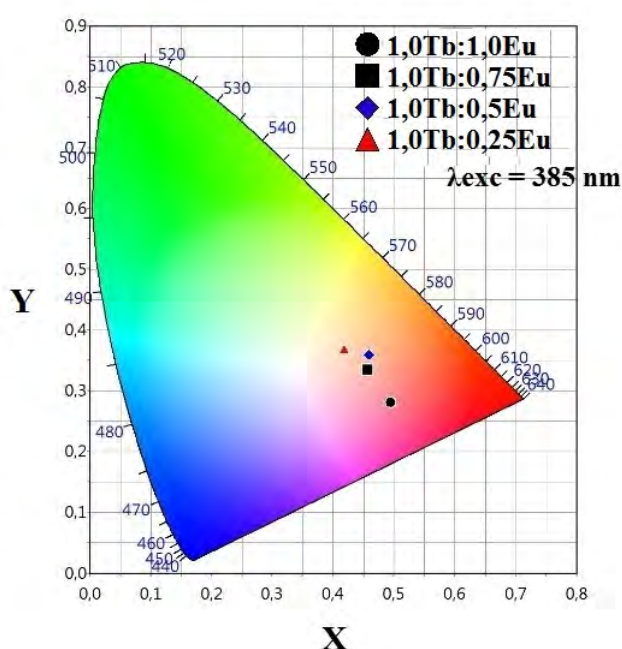


Figura 4.33: Diagrama de cromaticidade, CIE 1931, no qual é mostrado as regiões de emissões dos vidros co-dopados $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ com excitação em 385 nm.

Os valores das coordenadas x e y e temperatura de cor correlacionada (CCT) estão listados na tabela 4.6. A medida que se reduz a concentração de Eu^{3+} , a emissão de cor global se desloca para regiões mais próximas do branco puro e o valor de CCT se aproxima cada vez mais da temperatura de cores brancas. A amostra CAS:1,0Tb:1,0Eu apresentou CCT dentro da faixa de temperatura de cor de luz considerada branca quente.

A temperatura de cor de uma fonte de luz é a temperatura de um radiador de corpo negro que irradia luz de tonalidade comparável a fonte de luz, e a sua temperatura é expressa em Kelvin (K). Quando um corpo negro fica mais quente, ele emite um comprimento de onda de luz progressiva seguindo uma sequência de cores do vermelho para o azul, figura

Tabela 4.6: Coordenadas x e y do diagrama de cromaticidade CIE e temperatura de cor correlacionada (CCT) dos vidros CAS:Tb³⁺/Eu³⁺ quando excitados em 385 nm.

Amostra	CIE 2015, coord. x e y	CIE 2015, CCT (K)
CAS:1,0Tb:0,25Eu	0,4175; 0,3671	3135
CAS:1,0Tb:0,5Eu	0,4587; 0,3596	-
CAS:1,0Tb:0,75Eu	0,4571; 0,335	-
CAS:1,0Tb:1,0Eu	0,494; 0,281	-

4.34 (mostra uma escala de classificação da CCT das lâmpadas). Sendo assim, a medida que aumenta-se a concentração do dopante európio nos vidros co-dopados Tb³⁺/Eu³⁺ a CCT é deslocada cada vez mais para a região considerada quente, vermelho intenso.

A sequência das cores é descrita pela curva (Planck locus) dentro de um espectro de diagrama CIE. Dentro dessa classificação, as lâmpadas que emitem luz branca quente compreendem uma faixa de temperatura de 2700 - 3500 K, o branco neutro entre 4000 - 4500 K e o branco frio entre 5700 - 6500 K.

Com base na teoria de corpo negro, a cor azul ocorre a temperaturas mais elevadas, enquanto a vermelha ocorre a temperaturas mais baixas. Essa classificação é oposta as associações culturais atribuídas as cores. Dessa forma uma lâmpada incandescente emite luz com temperatura de cor em torno de 2700 K (avermelhada na curva de corpo negro). Isto ocorre porque utiliza um filamento aquecido com a finalidade de emitir luz. A análise espectral da luz visível faz com que seja possível definir a temperatura de cor de fontes de luz não incandescentes, tais como lâmpadas fluorescentes e LEDs.

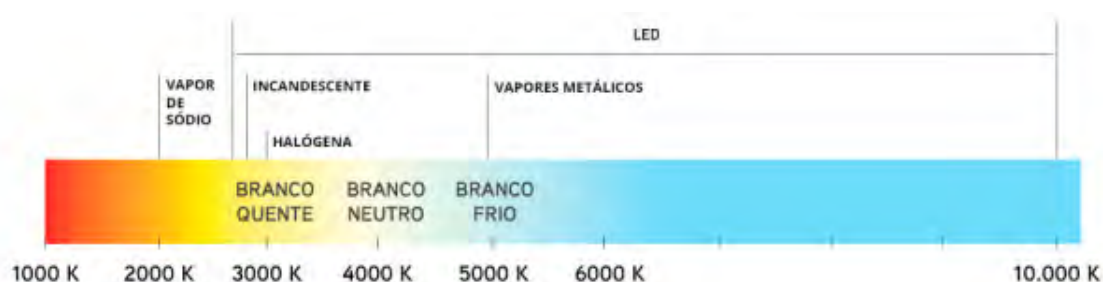


Figura 4.34: Temperatura de cor das lâmpadas.

O diagrama de cromaticidade CIE representando a emissão global da cor obtida na luminescência dos vidros co-dopados Tb³⁺/Eu³⁺ com excitação em 366 nm está representada na figura 4.35. Podemos observar na figura que a amostra CAS:1,0Tb:0,75Eu se apresentou na linha de emissão da cor branco padrão, bem próxima ao branco puro padrão que possui coordenadas CIE x = 0,333 e y = 0,333.

Na tabela 4.7 são mostrados as coordenadas CIE x e y de todas as amostras co-dopadas, sua CCT e a razão Tb³⁺/Eu³⁺ (543 nm/614 nm).

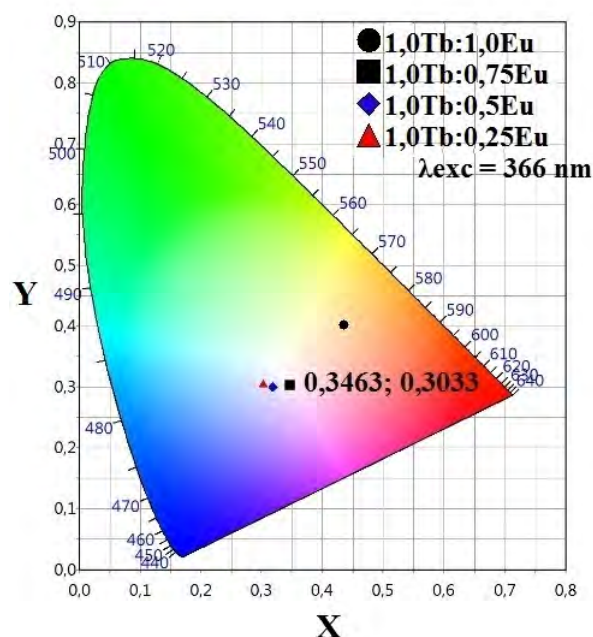


Figura 4.35: Diagrama de cromaticidade no qual é mostrado as regiões de emissões dos vidros co-dopados Tb^{3+}/Eu^{3+} com excitação em 366 nm.

Tabela 4.7: Coordenadas x e y do diagrama de cromaticidade CIE e temperatura de cor correlacionada (CCT) dos vidros CAS: Tb^{3+}/Eu^{3+} quando excitados em 366 nm.

Amostra	CIE 2015, coord. x e Y	CIE 2015, CCT (K)	Razão Eu^{3+}/Tb^{3+} (614 nm/543 nm)
CAS:1,0Tb:0,25Eu	0,3021; 0,3045	7438	1,656
CAS:1,0Tb:0,5Eu	0,3182; 0,3005	6289	1,279
CAS:1,0Tb:0,75Eu	0,3463; 0,3033	4678	0,959
CAS:1,0Tb:1,0Eu	0,4347; 0,4024	3126	0,847

Os valores de CCT calculados para o vidro CAS:1,0Tb:0,75Eu foi de 4678 K o que é considerado uma luz branca neutra (valores ~ 4500 K são considerados branco neutro). Essa amostra apresentou coordenadas de cromaticidade $x = 0,3463$ e $y = 0,3033$. O vidro CAS:1,0Tb:1,0Eu apresentou CCT de 3126 K, temperatura dentro da faixa considerada para as lâmpadas que emitem luz branca quente, esse se deu devido à maior concentração de európio na amostra, o que fez com que houvesse uma redução no valor de CCT. A luz branca quente é indicada para a iluminação de ambientes fechados, é indicada principalmente para leitura, devido à ser mais favorável para visão humana e criar uma atmosfera leve, confortável e acolhedora. O vidro CAS:1,0Tb:0,5Eu emite luz branca próxima a linha do branco puro padrão com valor de CCT de 6289 K, próximo aos valores considerados para LEDs emissores de luz branca fria (6000 K - 6500 K). O CAS:1,0Tb:0,25Eu possui coordenadas de cromaticidade CIE com valores próximo ao do branco puro, todavia o valor de CCT não

se encontra dentro da classificação de luz considerada branca. Portanto, a medida que a concentração de európio é reduzida na matriz dos vidros co-dopados a temperatura de cor aumenta, deslocando as do branco quente até o branco frio (3126 K até 6289 K) passando pelo branco neutro, 4678 K.

A emissão em 614 nm corresponde a transição radiativa de íons Eu^{3+} de ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ e a emissão em 543 nm é devido a transição radiativa ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ de íons Tb^{3+} . A proporção das intensidades $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ (614 nm / 543 nm) diminui a medida que a concentração de Eu^{3+} aumenta de 0,25 para 1,0 % em massa. Isto pode estar relacionado ao canal de transferência de energia entre esses íons, que pode ocorrer devido à existência de níveis de energia semelhantes, como é o caso do nível ${}^5\text{D}_4$ do Tb^{3+} e ${}^5\text{D}_1$ do Eu^{3+} .

4.5.2 Tempo de vida de Fluorescência dos vidros $\text{CAS:Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$

Para identificar a possível transferência de energia dos íons Tb^{3+} para Eu^{3+} , curvas de decaimento de fluorescência das amostras $\text{CAS:Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ foram medidas à temperatura ambiente sob excitação de 366 nm e monitorando a emissão em 543 nm dos íons Tb^{3+} . A figura 4.36 mostra o comportamento da curva da amostra CAS:1,0Tb:0,25Eu , as demais amostras apresentaram o mesmo comportamento. Os valores dos tempos de vida da luminescência estão dispostos na tabela 4.8 assim como a eficiência de transferência de energia de Tb^{3+} para Eu^{3+} .

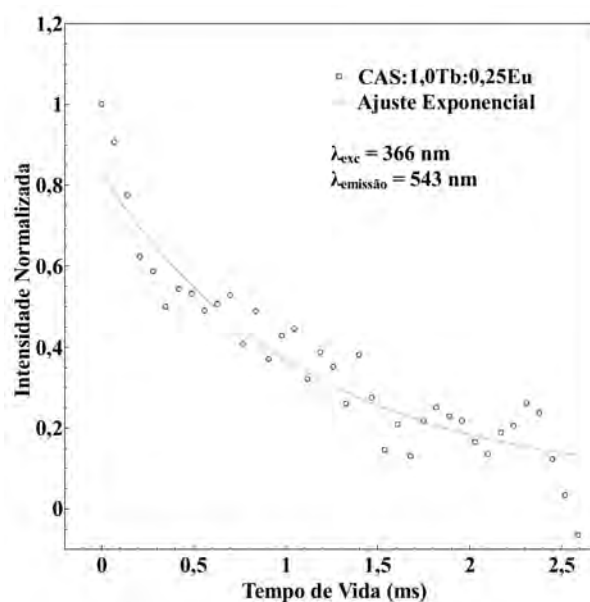


Figura 4.36: Perfil de tempo de decaimento para a emissões em 543 nm do vidro CAS:1,0Tb:0,25Eu excitado a 366 nm.

Valores de 205 a 109 μs foram obtidos para o tempo de decaimento do nível ${}^5\text{D}_4$ de Tb^{3+} nos vidros CAS:1,0Tb:0,0Eu e CAS:1,0Tb:1,0Eu , respectivamente. O tempo de decaimento mais rápido de Tb^{3+} na presença de Eu^{3+} pode ser atribuído à transferência

Tabela 4.8: Tempo de vida medido experimentalmente (τ_{exp}) sob λ_{exc} monitorando a emissão em 543 nm e eficiência de transferência de energia $\eta_{Tb \rightarrow Eu}$.

Amostra (% em massa)	τ_{exp} (μs) $\lambda_{emiss} = 543$ nm	$\eta_{Tb \rightarrow Eu}$ (μs)
CAS:1,0Tb:0,0Eu	205	-
CAS:1,0Tb:0,25Eu	168	22,0 %
CAS:1,0Tb:0,5Eu	149	37,6 %
CAS:1,0Tb:0,75Eu	113	81,4 %
CAS:1,0Tb:1,0Eu	109	88,1 %

de energia não-radiativa de íons Tb^{3+} para Eu^{3+} , que poderia ser descrita pela possível rota de transferência de energia mostrada no diagrama de energia simplificado de figura 4.37.

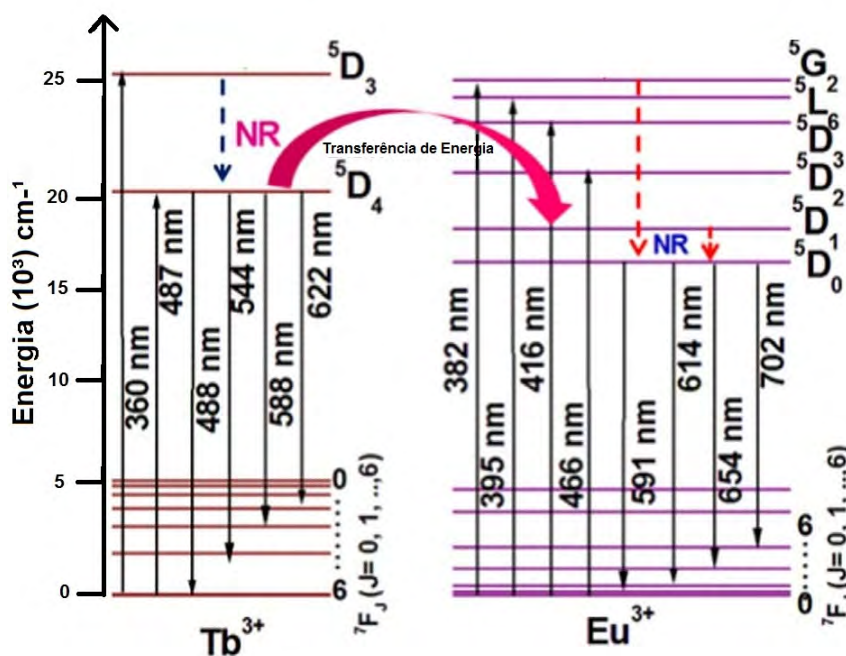


Figura 4.37: Diagramas de nível de energia do Tb^{3+} e Eu^{3+} , e possível rota de TE entre eles. As setas pretas representam as transições de absorção e emissão dos íons terras raras, as setas tracejadas na cor azul e vermelha representam as relaxações não-radiativas, a seta rosa representa a rota de TE entre Tb^{3+} e Eu^{3+} .

Para o Tb^{3+} , o estado excitado 5D_4 apresenta um estado energético ligeiramente superior ao estado excitado 5D_1 do íon Eu^{3+} , este atributo transfere energia via processo de relaxação cruzada entre o estado excitado 5D_4 (Tb^{3+}) e 5D_1 (Eu^{3+}). Por transição não radiativa um elétron salta do estado excitado 5D_1 para o estado excitado 5D_0 com emissão não radiativa e depois relaxa para o estado fundamental radiando as emissões laranja e vermelha correspondentes a $^5D_0 \rightarrow ^7F_{1,2}$. Isso corrobora com os resultados observados nos espectros de emissão, nos quais foi observado uma supressão da emissão verde na presença do ativador (Eu^{3+}) com sensibilizante (Tb^{3+}).

Considerando que íons de Eu^{3+} podem ser excitados em 366 nm devido aos íons de Tb^{3+} , o diagrama de níveis de energia para transições eletrônicas, bem como processos de transferência de energia entre Tb^{3+} e Eu^{3+} , mostrado na figura 4.37, indica que alguns dos íons Tb^{3+} excitados transferiram energia parcial para íons Eu^{3+} . Embora o nível de energia $^5\text{D}_4$ de Tb^{3+} seja ligeiramente superior ao nível de energia $^5\text{D}_1$, a transferência de energia (TE) é possível devido ao relaxamento não radiativo do nível $^5\text{D}_4$ de Tb^{3+} para o nível de $^5\text{D}_1$ de Eu^{3+} .

Na rede hospedeira $\text{CAS:Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$, as transições dos íons Tb^{3+} foram extintas devido à transferência de energia de íons Tb^{3+} para os íons vizinhos Eu^{3+} . Gerando um aumento na intensidade da emissão de íons de Eu^{3+} , quando houve um aumento na concentração de Eu^{3+} e, ao mesmo tempo, houve uma queda nas emissões de Tb^{3+} , sugerindo transferência de energia de Tb^{3+} para Eu^{3+} .

A eficiência de transferência de energia $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ foi estimada usando os dados de tempo de vida do térbio na transição na presença e ausência de íons aceitadores (Eu^{3+}) através da equação 2.12, de modo que, a eficiência de transferência de energia aumentou com o acréscimo da concentração de íons aceitadores.

4.6 Fósforos dopados com Eu^{3+} e Tb^{3+}

Na figura 4.38 são mostrados os difratogramas de raios x dos fósforos obtidos logo após a combustão, do fósforo calcinado a 1000°C durante uma hora e do vidro base cristalizado a 1000°C durante 3 horas. Como pode ser observado, a calcinação alterou a estrutura do fósforo. Sendo assim, resolvemos fazer a calcinação nas próximas amostras por um período de tempo bem mais longo, de 24 horas, para estudarmos as mudanças estruturais que poderiam ocorrer. Geralmente, o método de combustão em solução não precisa de calcinação, porque as impurezas são vaporizadas durante o processo, porém em alguns casos o tratamento térmico posterior é necessário para auxiliar na formação de uma única fase cristalina. Visto que várias fases podem ser formadas. Quando comparamos os difratogramas da combustão com o difratograma do vidro cristalizado, observa-se um deslocamento na posição dos picos. Além dos picos do vidro cristalizado serem mais estreitos e mais bem definidos. Esses resultados indicam que a produção de um material de mesma composição por métodos diferentes podem fazer com que haja alterações na estrutura do material.

Nas figuras 4.39 a), b), c), d) e e) são mostradas as imagens de todo o processo de preparo dos fósforos pelo método de combustão. As imagens mostram as etapas de produção da amostra FCAS:0,5Eu , porém, todas as amostras passaram pelas mesmas etapas de preparo. Na primeira imagem temos o momento logo após a homogeneização de todos os reagentes. Na figura 4.39 b) é o momento logo após a eliminação de grande parte da água

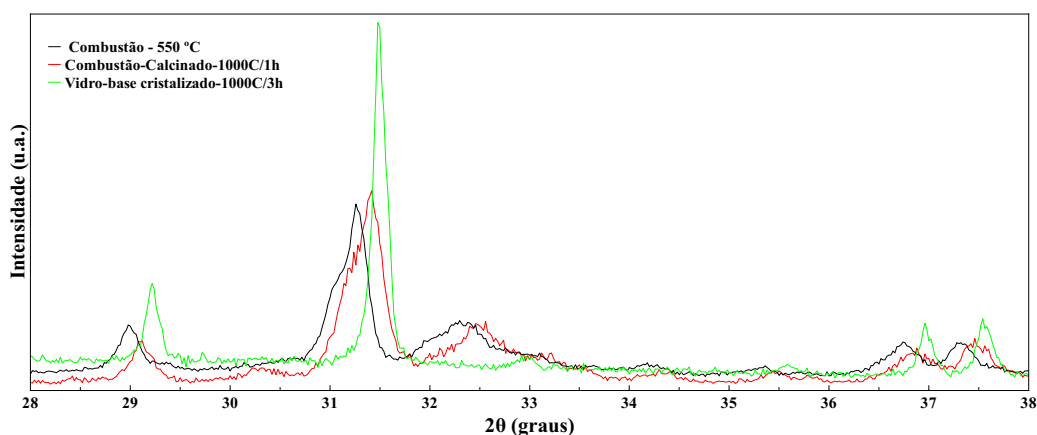


Figura 4.38: Difratogramas da matriz base do fósforo preparado via combustão com temperatura de ignição de 550°C, fósforo calcinado a 1000°C por um período de 1 hora e vidro cristalizado a 1000°C por 3 horas.

utilizada na síntese. Na imagem 4.39 c), a formação do gel. As etapas podem ser rápidas ou demoradas já que depende de uma grande parte da eliminação da água, sendo assim, irá depender da quantidade de água utilizada durante o preparo. Na sequência de imagens 4.39 d) e e), temos gel seco, e já no cadinho de porcelana antes de ir ao forno e o fósforo formado após a combustão.

Durante o processo de combustão, que ocorre dentro do forno logo após alguns minutos na temperatura de ignição, ocorre uma explosão com a saída dos gases; NO_2 , NO , CO_2 e NH_4 .

A espectroscopia no infravermelho é capaz de identificar bandas de absorção orgânica em comprimentos de onda específico de certos grupos funcionais, contudo há a possibilidade de identificação de bandas inorgânicas, sendo assim, foram obtidos os espectros dos fósforos tanto antes quanto após a calcinação. Sabendo que a calcinação pode eliminar substâncias orgânicas, no caso das amostras preparadas a calcinação poderá eliminar, ou reduzir a intensidade, de bandas de uréia, amônia (produto da degradação da uréia) ou íons de NO_3^- .

As figuras 4.40, 4.41 e 4.42 apresentam as curvas de absorbância no IR por transformada de Fourier para o fósforo base FCAS:2,5Eu e FCAS:2,5Tb antes e após a calcinação. Os demais fósforos apresentaram curvas de absorbância semelhantes. As calcinações foram realizadas afim de verificar a influência da temperatura nas propriedades do material. É notório que esses espectros apresentaram bandas de absorção diferentes das dos vidros apresentados nesta tese. Todavia, são idênticos aos reportados por Pancrazi e colaboradores em 1984. Pancrazi foi o primeiro a reportar o preparo de materiais do sistema ternário $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Si}_2\text{O}_3$ via sol-gel. Porém, Pancrazi os preparou pelo método de Pechini.

Estão presentes em todos os espectros das figuras 4.40, 4.41 e 4.42 uma banda centrada em 1436 cm^{-1} característica de íons de NO_3^- , esta é reduzida após a calcinação,

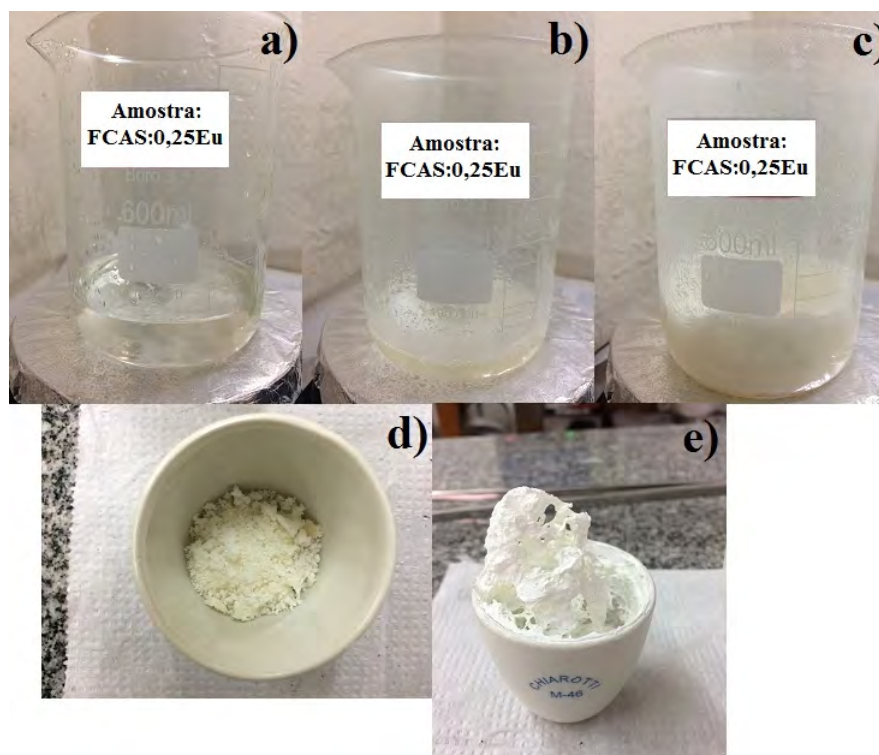


Figura 4.39: Imagens das etapas de preparo dos fósforos pelo método de combustão.

visto que a calcinação é capaz de eliminar ou reduzir substâncias orgânicas presente no material. A segunda banda em 1640 cm^{-1} , devido à deformação vibracional molecular da água, é eliminada após a calcinação. As bandas de natureza inorgânica, ou seja, pertencentes à estrutura cristalina, são: em 824 cm^{-1} , no espectro do fósforo não calcinado, que é atribuída à estrutura em anel tetraedro do SiO_4 , essa sempre aparece em espectros de gels ricos em sílica, as bandas de Si-O-Al que normalmente aparecem em espectros de alumino silicatos cristalinos, frequentemente na região entre $400\text{-}850\text{ cm}^{-1}$. As posições dessas bandas irão depender das coordenadas dos íons de alumina (PANCRAZI et al., 1984). As bandas em ~ 873 e $\sim 894\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas ao grupo funcional Al-O-Al da vibração da rede do hexa-aluminato, essas podem surgir entre $500\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ (SILVERSTEIN; WEBSTER, 1998).

Foram obtidos difratogramas dos fósforos base, e dos fósforos com as concentrações extremas dos dopantes. Todos os fósforos foram calcinados a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas. Essas calcinações foram feitas a fim de se estudar as mudanças estruturais que poderiam vir a ocorrer com as calcinações.

Os difratogramas de DRX, figura 4.43 mostram que os fósforos da matriz base são cristalinos, visto que apresentam picos característicos desse tipo de material. Diferentemente dos vidros da mesma matriz que são amorfos. Observando as imagens nota-se que a fase $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (JCPDS - 01-076-7523) se apresenta como a principal fase cristalina, tanto antes como após a calcinação. Antes da calcinação, há a presença da fase de MgO (JCPDS

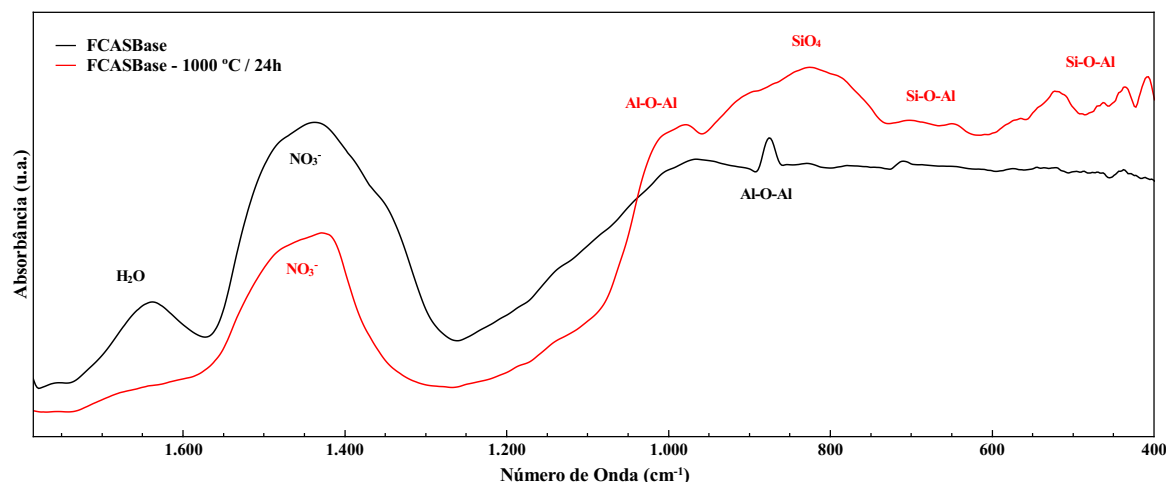


Figura 4.40: Espectros de FTIR do fósforo base antes e após calcinação a 1000 ° por 24 horas.

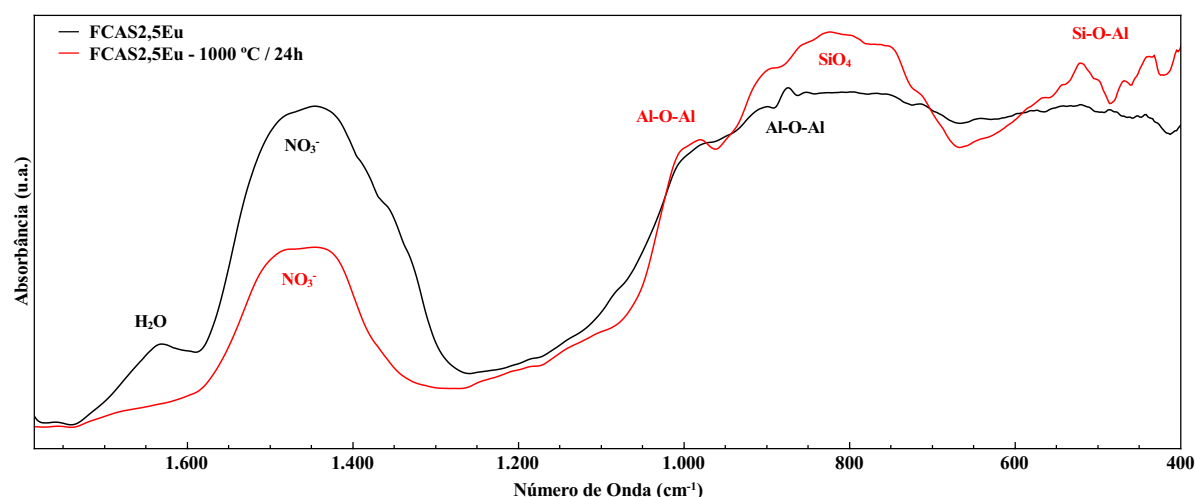


Figura 4.41: Espectros de FTIR do fósforo FCAS:0,48Eu antes e após calcinação a 1000 ° por 24 horas.

- 00-045-0946) e esta explicaria três picos presentes no fósforo, picos estes considerados os principais dessa fase. Contudo, após a calcinação essa fase desaparece e a mudança estrutural se dá pela fase $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (JCPDS 00-048-1882).

Todos os fósforos dopados com európio apresentaram a fase $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (JCPDS 00-38-1429) como fase cristalina principal com o pico mais intenso em $2\theta \approx 33,28^\circ$, vide figura 4.44. Além dessa fase cristalina, o fósforo FCAS0,25Eu apresentou picos cristalinos atribuídos à fase CaCO_3 (JCPDS 01-072-4582) evidenciando que, provavelmente, a homogeneização desse componente químico usado durante a síntese de preparo, não tenha sido eficiente. Contudo, após a calcinação a fase CaCO_3 (JCPDS 01-072-4582) desaparece, visto que a temperatura de 1000 °C é maior do que a temperatura de transformação de Carbonato de cálcio em óxido de cálcio e dióxido de carbono, que é de $\sim 900^\circ\text{C}$. Foi identificado picos cristalinos atribuídos à fase $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (JCPDS 01-083-1815) no fósforo

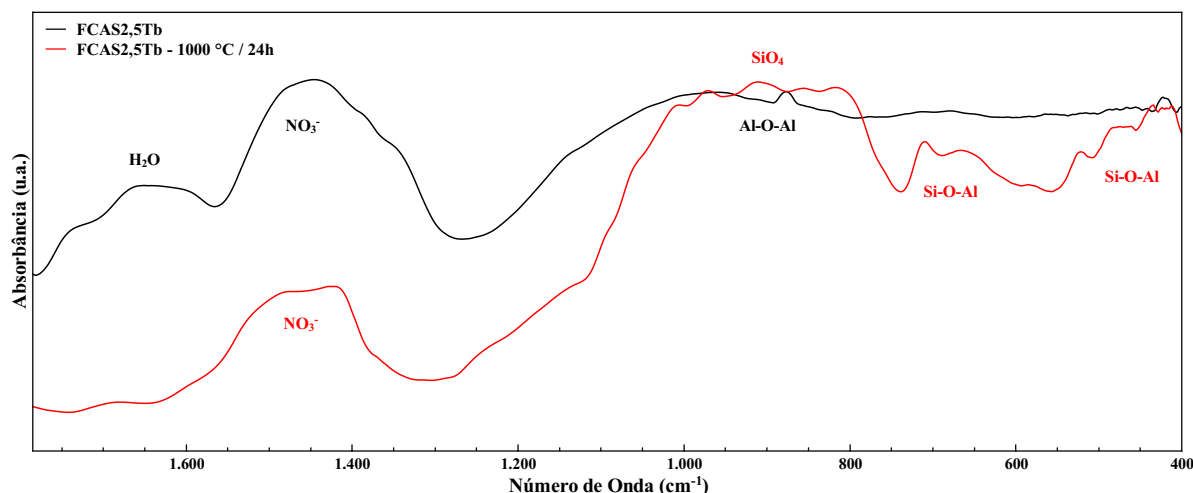


Figura 4.42: Espectros de FTIR do fósforo FCAS:0,45Tb antes e após calcinação a 1000° por 24 horas.

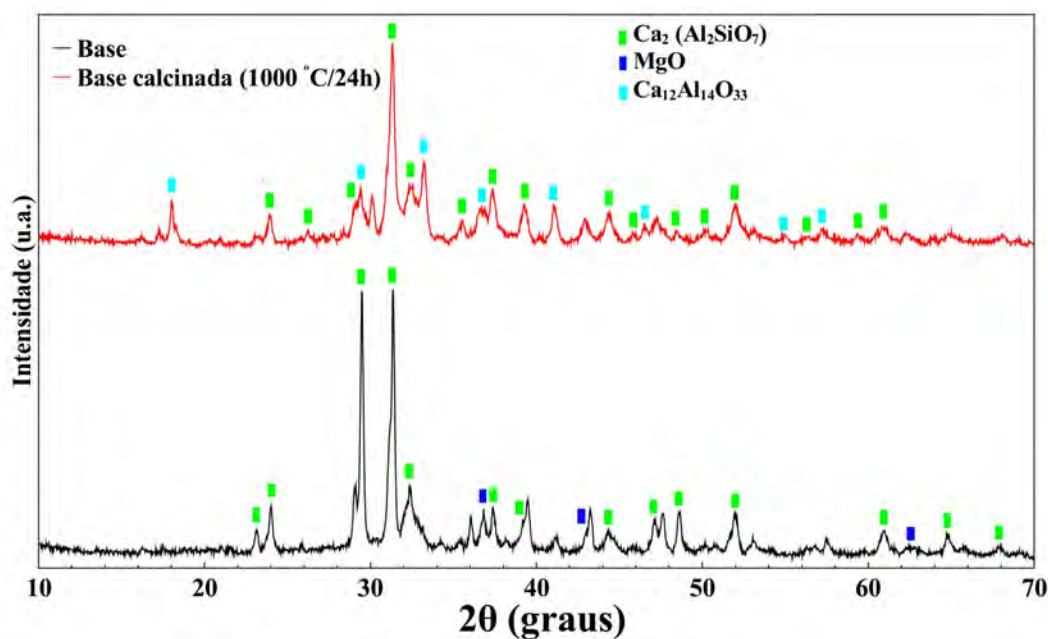


Figura 4.43: Difratogramas do fósforo base antes e após calcinação a 1000° por 24 horas, com as respectivas fases cristalinas identificadas.

FCAS2,5Eu, antes da calcinação, essa fase, também, foi identificada no fósforo da matriz base antes e após a calcinação. A fase $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ se mantém presente após a calcinação em ambos os fósforos dopados com európio. Foi identificado nos fósforos, FCAS0,25Eu e FCAS2,5Eu, quando calcinados a fase secundária $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (JCPDS 00-048-1882), também presente no fósforo base calcinado, com seu pico principal em $2\theta \approx 33,28^{\circ}$, o que explica o aumento da intensidade dos picos dessa posição após a calcinação. Os fósforos, FCAS0,25Eu e FCAS2,5Eu, apresentaram as mesmas fases após a calcinação, logo, possuem a mesma estrutura cristalina. Evidenciando que, a calcinação desses fósforos é capaz de mantê-los

com uma mesma estrutura cristalina, independente da concentração de dopante.

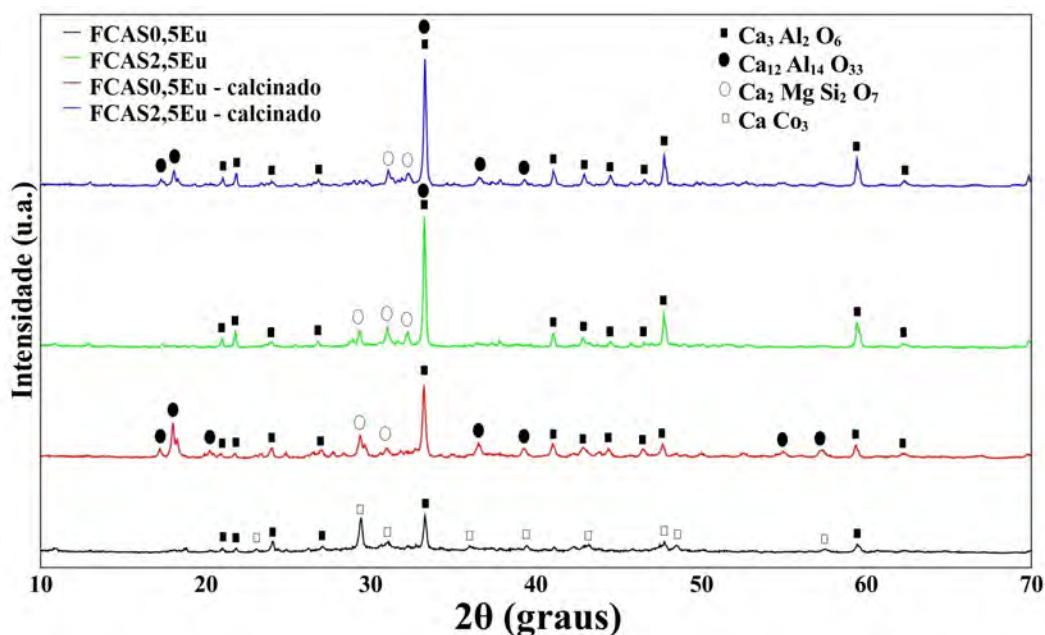


Figura 4.44: Difratogramas dos fósforos FCAS:0,5Eu e FCAS:2,5Eu antes e após calcinação a 1000 ° por 24 horas, com as respectivas fases cristalinas identificadas.

Os difratogramas dos fósforos dopados com Tb^{3+} são mostrados na 4.45, esses fósforos apresentaram uma única fase cristalina independente da concentração do dopante e da calcinação, sendo essa, a fase $Ca_2Al_2SiO_7$ (JCPDS - 01-076-7523) com o pico principal centrado em $2\theta = 31,43^\circ$. Sugerindo que os fósforos dopados com Tb^{3+} possuem a mesma estrutura. A fase $Ca_2Al_2SiO_7$ já havia sido identificada nos fósforos base e nos fósforos dopados com európio, logo sugere que esses fósforos possuem uma estrutura semelhante aos anteriores.

Os fósforos FCAS:0,5Eu e FCAS:2,5Tb apresentaram uma componente residual amorfa, vide figuras, 4.46 (a) e (b), todavia, após as calcinações essa componente não se mostra presente nos fósforos, visto que a alta temperatura de calcinação induz a cristalinidade.

Nas figuras 4.47 e 4.48 são apresentados os difratogramas comparativos de todos os fósforos, independente dos dopantes, antes e após as calcinações.

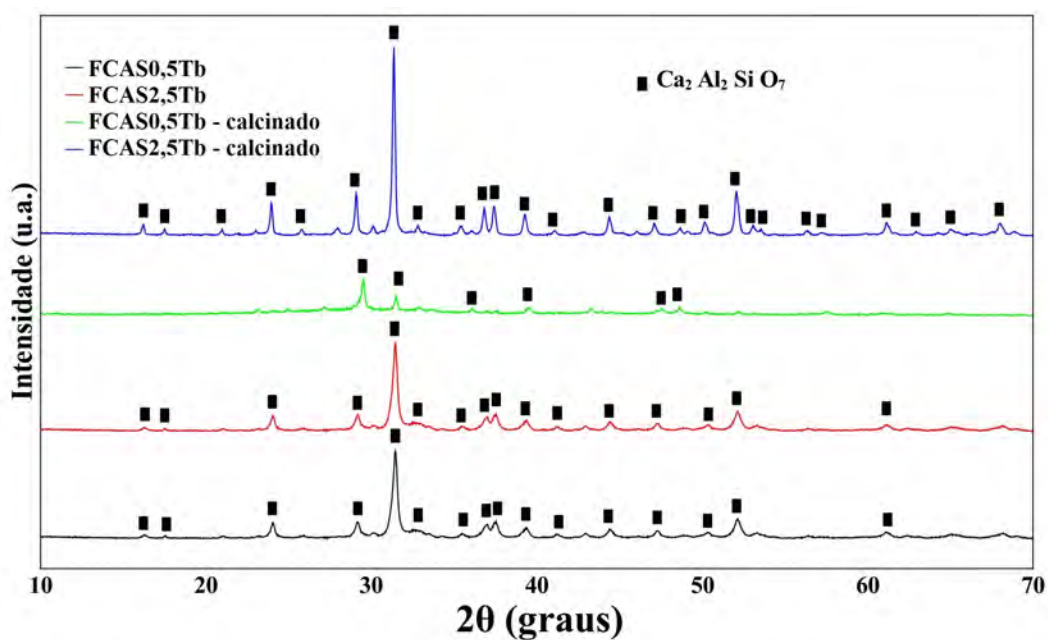


Figura 4.45: Difratomogramas dos fósforos FCAS:0,5Tb e FCAS:2,5Tb antes e após calcinação a 1000° por 24 horas, com as respectivas fases cristalinas identificadas.

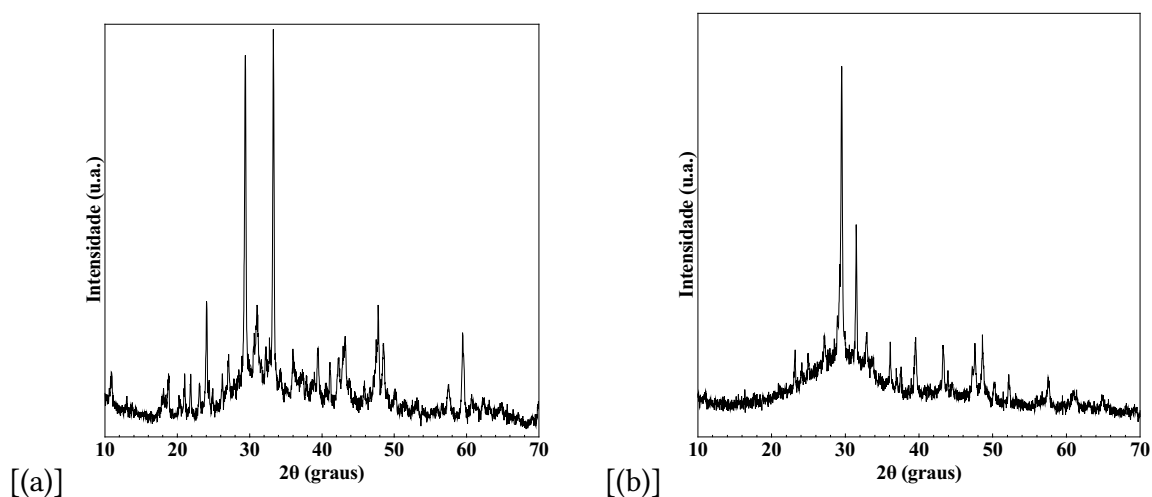


Figura 4.46: (a) Difratomograma do fósforo FCAS:0,5Eu. (b) Difratomograma do fósforo FCAS:2,5Tb.

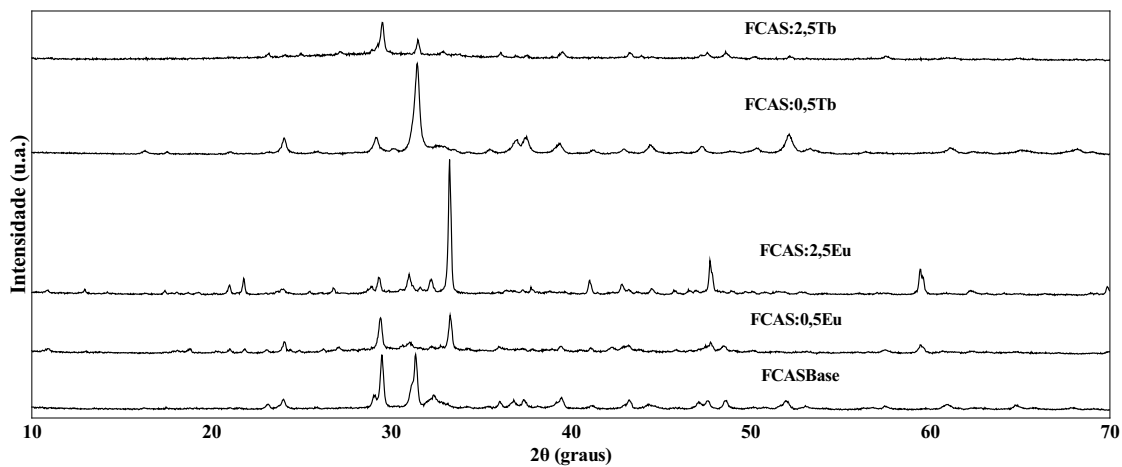


Figura 4.47: Difratomogramas dos fósforos base, FCAS:0,5Eu, FCAS:2,5Eu, FCAS:0,5Tb e FCAS:2,5Tb logo após a combustão.

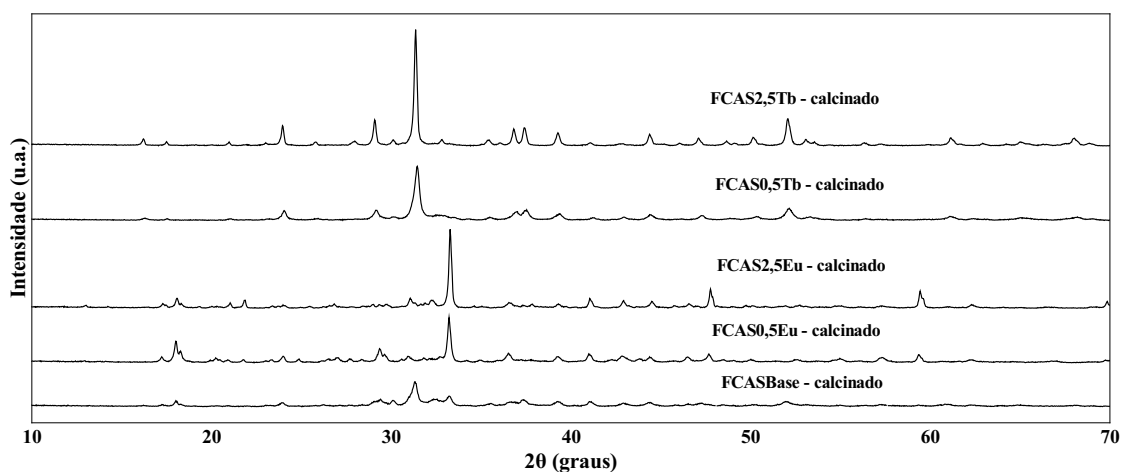


Figura 4.48: Difratomogramas dos fósforos base, FCAS0,5Eu, FCAS:2,5Eu, FCAS:0,5Tb e FCAS:2,5Tb após calcinação a 1000 ° por 24 horas.

4.7 Fotoluminescência dos Fósforos FCAS:Eu³⁺

Foram obtidos espectros de toda a série de fósforo dopado com európio, seja ele calcinado ou não. Esses são mostrados nas figuras 4.49 e 4.50. Apesar dos fósforos possuírem a mesma composição dos vidros, eles apresentaram espectros diferentes, visto que o pico, geralmente, mais intenso do Eu³⁺ em ~ 614 nm, devido à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, não se apresentou como o principal pico. Todavia o pico em ~ 700 nm, da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, se mostrou cada vez mais intenso a medida que a concentração do dopante era aumentada, isso fica ainda mais evidenciado após a calcinação. Além disso, não foi observada a emissão atribuída a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, observada nos vidros. Também foram observados picos atribuídos às seguintes transições: $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ em 589 nm e 655 nm, respectivamente. O principal motivo da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ não se mostrar como a mais intensa se deve ao fato dessa transição ser hipersensível ao campo em que esta inserido, devido a essa transição ser do tipo dipolo elétrico forçado (HEGDE et al., 2017), sendo assim, a emissão em 614 nm depende fortemente do hospedeiro ao qual esta inserido.

Também não foi observado emissão característica do Eu²⁺. Pois era esperado uma redução dos íons de európio devido ao método de preparo. Visto que, em alguns trabalhos isto foi alcançado (KUMAR; SINGH; RAI, 2013; LINGYUAN et al., 2012; YADAV; PANDEY; PANDEY, 2010). Todavia os fósforos dessa matriz ainda não haviam sido sintetizados.

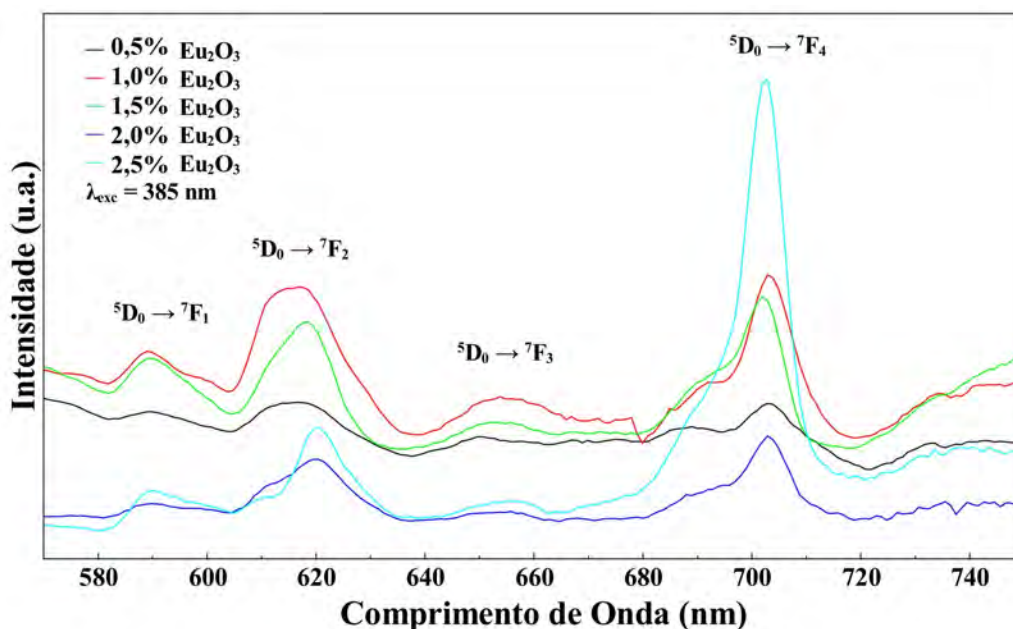


Figura 4.49: Espectros de luminescência da série de pastilhas de fósforos dopados com Eu³⁺ antes da calcinação.

Os espectros dos fósforos FCAS:0,5Eu e FCAS:1,0Eu apresentaram baixa intensidade de emissão, quando comparado aos demais, após a calcinação.

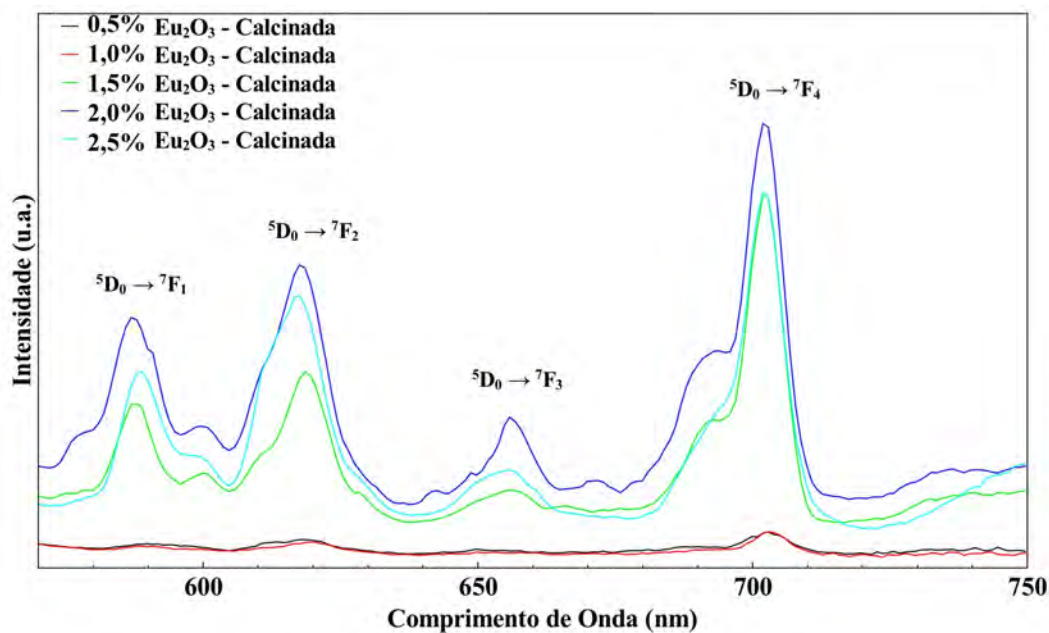


Figura 4.50: Espectros de luminescência da série de pastilhas de fósforos dopados com Eu^{3+} após calcinação a 1000° por 24 horas.

A figura 4.51 mostra uma comparação da emissão do fósforo FCAS:2,5Eu e FCAS:2,5Eu - calcinado, com as suas respectivas transições radiativas. Em ambos os espectros a emissão em 700 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$) se apresenta como a mais intensa. Todavia, a calcinação reduziu a intensidade das emissões atribuídas às transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$.

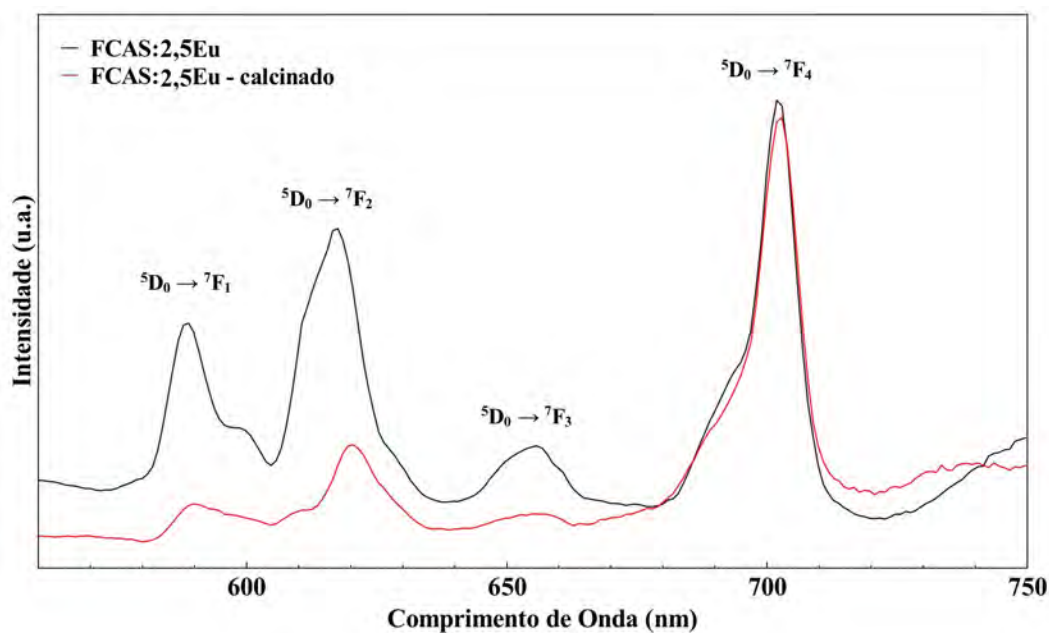


Figura 4.51: Espectros de luminescência das pastilhas de fósforos FCAS:2,5Eu calcinado e não calcinado.

Apesar de possuírem a mesma matriz, a estrutura e a luminescência dos fósforos

dopados com európio se apresentam diferente dos vidros, visto as bandas de absorção no FTIR e os difratogramas, que no caso dos vidros é amorfo e dos fósforos cristalinos. A luminescência dos vidros se apresentou com a intensidade das emissões mais baixa, quando comparada as emissões do fósforo, todavia, seus picos são mais bem definidos. O pico em 614 nm, devido a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, sofreu forte interferências do campo cristalino, na matriz do fósforo. A figura 4.52 mostra uma comparação dos espectros de luminescência dos fósforos dopados com 2,5 % em massa de Eu_2O_3 com o vidro de mesma composição.

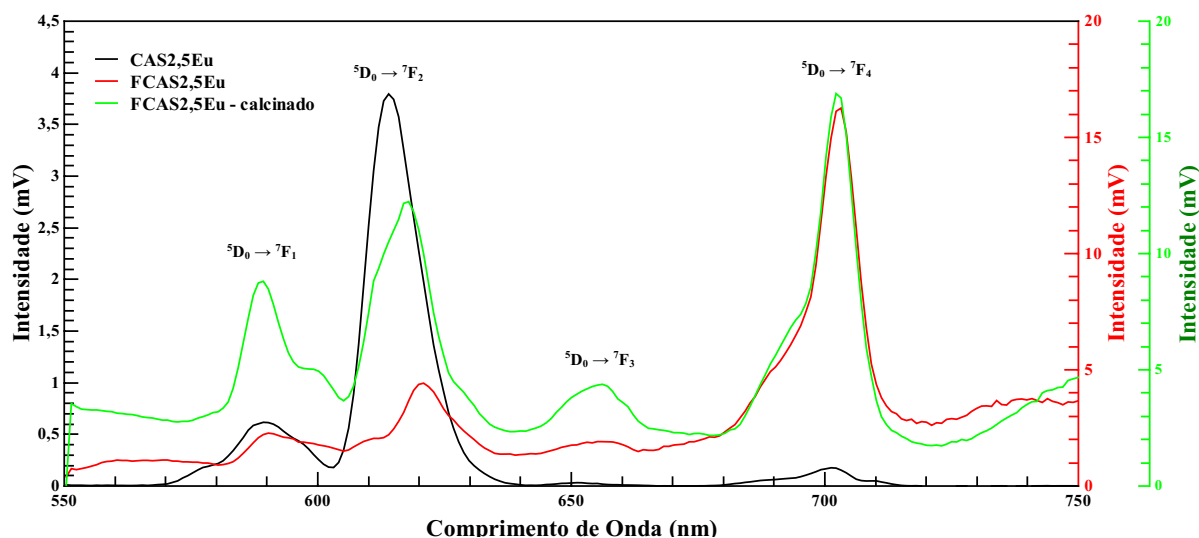


Figura 4.52: Comparação dos espectros dos vidros e dos fósforos dopados com 2,5 % em massa de Eu_2O_3 .

4.7.1 Diagrama de cromaticidade - CIE

A emissão de cor global dos fósforos dopados com európio são representados no diagrama de cromaticidade CIE da figura 4.53. Conforme já era esperado, esses fósforos emitem apenas luz vermelha, visto que possui apenas as emissões características de Eu^{3+} . Os valores das coordenadas x e y, CIE 2015, dos fósforos são apresentados na tabela 4.9.

Tabela 4.9: Coordenadas x e y do diagrama de cromaticidade CIE dos fósforos dopados com Eu^{3+} quando excitados em 385 nm.

Amostra	CIE 2015, coord. x e y
FCAS:0,5Eu	0,5479; 0,4519
FCAS:1,0Eu	0,5575; 0,4415
FCAS:1,5Eu	0,5456; 0,4533
FCAS:2,0Eu	0,5790; 0,4202
FCAS:2,5Eu	0,6023; 0,3970

A emissão de cor global dos fósforos calcinadoa também foram representados no diagrama de cromaticidade CIE 2015, figura 4.54. A emissão de cor dos fósforos após a

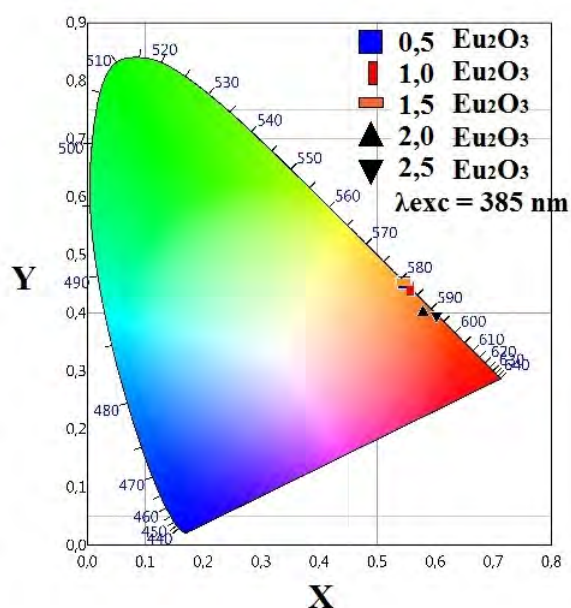


Figura 4.53: Diagrama de cromaticidade, CIE 1931, no qual é mostrado as regiões de emissões das pastilhas dos fósforos dopados Eu^{3+} antes da calcinação com excitação em 385 nm.

calcinação se apresentam na região do vermelho, contudo os valores das coordenadas de cromaticidade x e y possuem valores próximos. Na tabela 4.10 são apresentados os valores das coordenadas x e y dos fósforos após a calcinação.

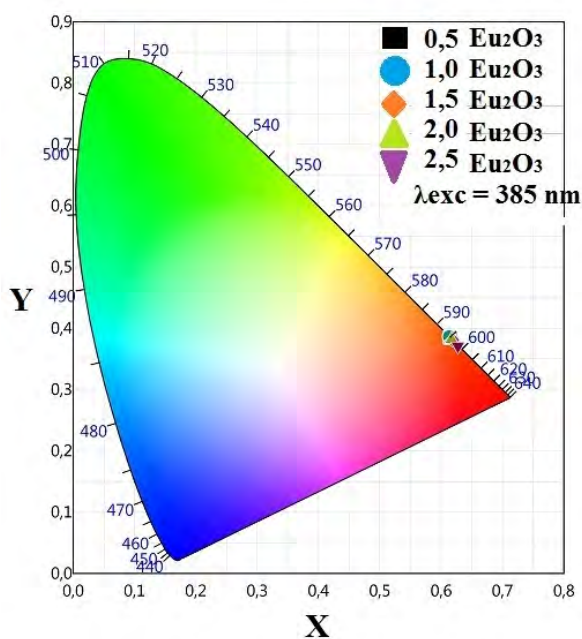


Figura 4.54: Diagrama de cromaticidade, CIE 1931, no qual é mostrado as regiões de emissões das pastilhas dos fósforos dopados Eu^{3+} após calcinação a 1000 °C por 24 horas quando excitados em 385 nm.

Tabela 4.10: Coordenadas x e y do diagrama de cromaticidade CIE dos fósforos dopados com Eu^{3+} , calcinados, quando excitados em 385 nm.

Amostra	CIE 2015, coord. x e y
FCAS:0,5Eu	0,6149; 0,3846
FCAS:1,0Eu	0,6129; 0,3866
FCAS:1,5Eu	0,6186; 0,3809
FCAS:2,0Eu	0,6169; 0,3827
FCAS:2,5Eu	0,6271; 0,3725

Esses resultados indicam que quando calcinados os fósforos tendem a deslocar sua emissão para comprimentos de ondas maiores, na região do vermelho. Além disso, fica evidente que somente a calcinação já é capaz de deslocar a posição das emissões de cor, tornando esses fósforos sintonizáveis e fazendo com que as emissões de cor global ocorram quase que na mesma posição independente da concentração do dopante.

4.8 Fotoluminescência dos Fósforos FCAS:Tb³⁺

Foram obtidos os espectros de luminescência das pastilhas dos fósforos dopados com térbio, antes e após as calcinações. Os espectros dos fósforos FCAS:Tb³⁺, calcinados e não calcinados, não apresentaram todas as emissões características e conhecidas do Tb³⁺, além de se apresentarem demasiadamente ruidosos. A figura 4.55 apresenta os espectros de fotoluminescência das pastilhas de fósforos FCAS:Tb³⁺, nessa série de amostras foi identificada uma única linha de emissão no verde, em 543 nm, atribuída à transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, geralmente, essa linha de emissão se apresenta como a mais intensa do Tb³⁺.

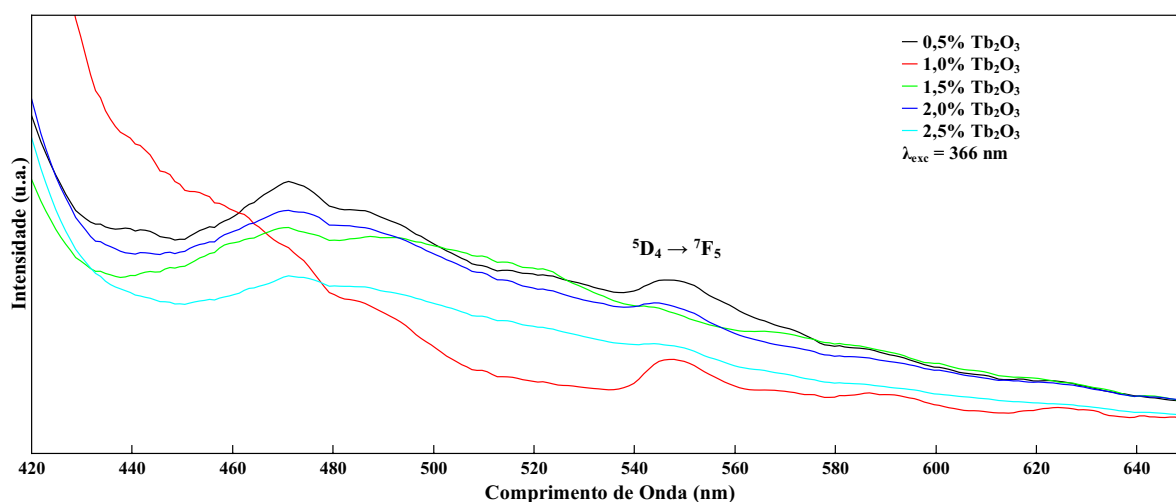


Figura 4.55: Espectros de luminescência da série de pastilhas de fósforos dopados com Tb³⁺ antes da calcinação.

Após as calcinações, a transição eletrônica ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ não foi identificada, sendo observada, apenas, a emissão em 486 nm (azul - verde), devido à seguinte transição eletrônica ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$, vide figura 4.56.

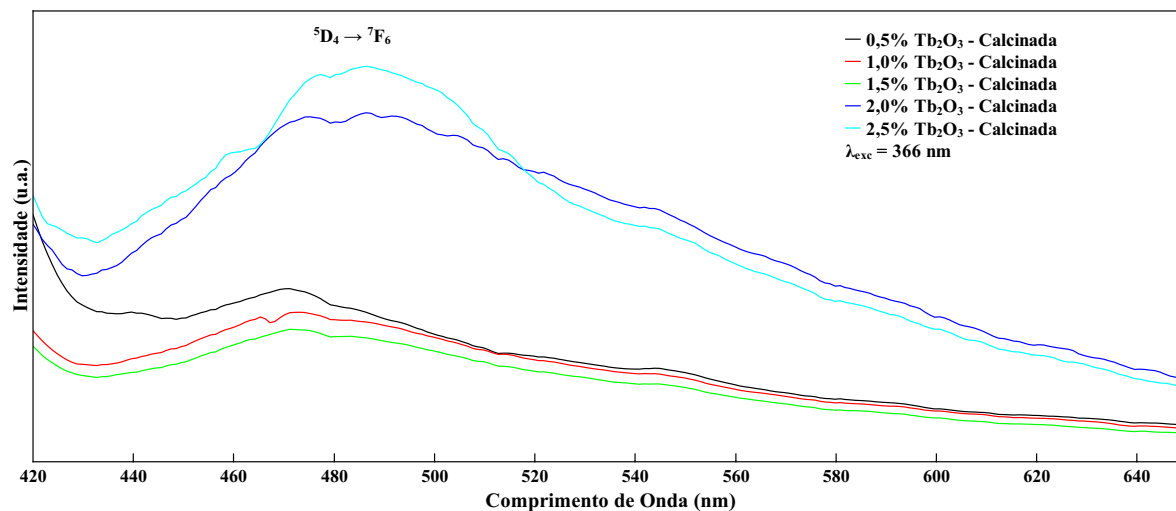


Figura 4.56: Espectros de luminescência da série de pastilhas de fósforos dopados com Tb^{3+} após calcinação a 1000° por 24 horas.

Os fósforos FCAS: Tb^{3+} apresentaram espectros diferentes dos vidros, principalmente por não apresentarem todas as sete linhas de emissão características do Tb^{3+} , das transições ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 5, 4$ e 3) e ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 6, 5, 4$ e 3). A figura 4.57 mostra uma comparação dos espectros de luminescência dos fósforos dopados FCAS: Tb^{3+} com 2,5 % em massa de Tb_2O_3 com o do vidro CAS:2,5Tb.

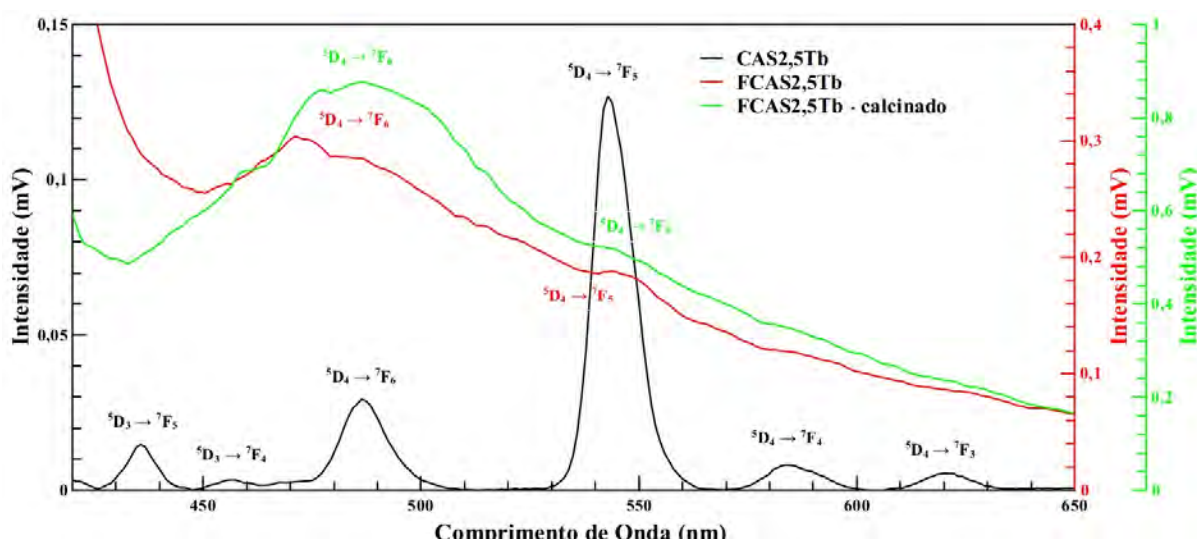


Figura 4.57: Comparação dos espectros dos vidros e dos fósforos dopados com 2,5 % em massa de Tb_2O_3 .

As emissões dos fósforos dopados com Tb^{3+} puderam ser observadas a olho nu, e, na figura 4.58 é mostrada a foto da amostra com 1,0 % em massa de Tb_2O_3 sob a excitação da luz da lâmpada de xenônio operando em 366 nm.



Figura 4.58: Cor da luz emitida pela pastilha do fósforo FCAS:1,0Tb, vista a olho nu, à frente da lâmpada de xenônio operando em 366 nm, antes da calcinação.

4.8.1 Diagrama de cromaticidade - CIE

A emissão de cor global das pastilhas dos fósforos dopados com Tb^{3+} são mostrados na figura 4.59, na qual podemos notar que quase todas os fósforos se encontram na região de cor verde, bem próximo a linha de emissão de cor branca, com exceção do fósforos com 0,5 % em massa de Tb_2O_3 . Na tabela 4.11 estão os valores das coordenadas x e y do diagrama de cromaticidade, CIE 2015, para os fósforos dopados com térbio antes da calcinação.

Tabela 4.11: Coordenadas x e y do diagrama de cromaticidade CIE dos fósforos dopados com Tb^{3+} quando excitados em 366 nm.

Amostra	CIE 2015, coord. x e y
FCAS:0,5Tb	0,2618; 0,3466
FCAS:1,0Tb	0,2421; 0,2540
FCAS:1,5Tb	0,2703; 0,3602
FCAS:2,0Tb	0,2611; 0,3385
FCAS:2,5Tb	0,2573; 0,3350

Na figura 4.60, estão representados no diagrama de cromaticidade as emissões de cor das pastilhas dos fósforos FCAS: Tb^{3+} , após as calcinações. Conforme observado nos espectros da figura 4.56 as emissões dessas amostras ocorreram na região do azul, devido à seguinte transição eletrônica $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$. O que nos sugere que as calcinações podem induzir as mudanças nos comprimentos de ondas das emissões, o que conseqüentemente

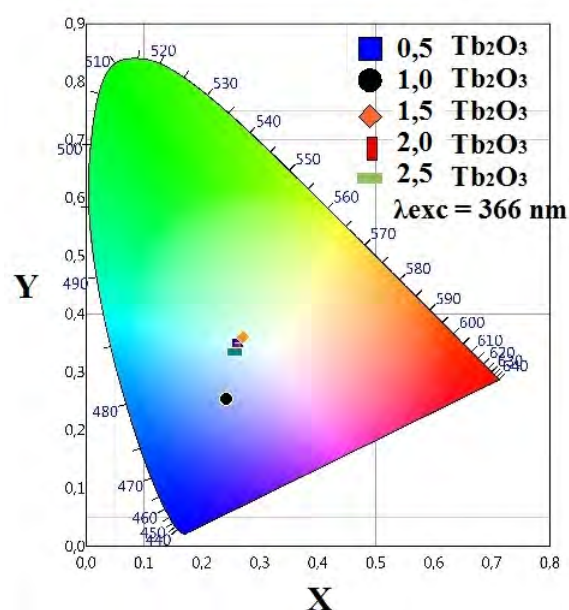


Figura 4.59: Diagrama de cromaticidade no qual é mostrado as regiões de emissões das pastilhas dos fósforos dopados Tb³⁺ quando excitados em 366 nm.

leva a mudança nos valores das coordenadas x e y do diagrama de cromaticidade. Na tabela 4.12 são apresentados os valores das coordenadas x e y, CIE 2015, dos fósforos FCAS:Tb³⁺ quando calcinados a 1000 °C por 24 horas.

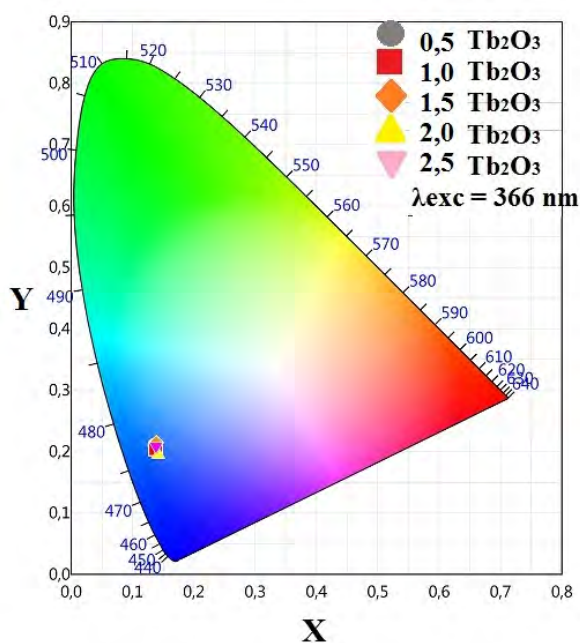


Figura 4.60: Diagrama de cromaticidade no qual é mostrado as regiões de emissões das pastilhas dos fósforos dopados Tb³⁺ após calcinação a 1000 °C por 24 horas quando excitados em 366 nm.

Esses resultados nos informa que os fósforos dessa matriz além de, serem capaz

Tabela 4.12: Coordenadas x e y do diagrama de cromaticidade CIE dos fósforos dopados com Tb^{3+} , calcinados, quando excitados em 366 nm.

Amostra	CIE 2015, coord. x e y
FCAS:0,5Tb	0,1367; 0,2103
FCAS:1,0Tb	0,1379; 0,2041
FCAS:1,5Tb	0,1392; 0,2145
FCAS:2,0Tb	0,1419; 0,1960
FCAS:2,5Tb	0,1387; 0,2104

de emitir luz, quando inserido TR em sua composição, são capazes também de serem sintonizáveis em diferentes comprimentos de onda, para tal basta calcina-los.

5 Conclusão e Perspectivas Futuras

5.1 Conclusões

É possível concluir que os vidros aluminossilicato de cálcio foram preparados com êxito, pelo método de fusão e resfriamento rápido, já que todos os difratogramas de raios x dos vidros analisados não apresentaram picos de cristalinidade. Entretanto, os fósforos desse mesmo sistema apresentaram picos característicos de materiais cristalinos, sendo identificadas as seguintes fases cristalinas: $\text{Ca}_2(\text{Al}_2\text{SiO}_7)$, $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, MgO , $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, CaCO_3 e $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$.

Foram observados nos espectros de FTIR dos vidros (CAS:Eu³⁺, CAS:Tb³⁺ e CAS:Tb³⁺/Eu³⁺) as mesmas bandas de absorção, sendo essas, a banda devido à vibração assimétrica de Si-O-Si da unidade tetragonal SiO₄, em torno de 1040 cm⁻¹, uma banda em aproximadamente 940 cm⁻¹ atribuída à vibrações de Si-O⁻, na região 600-800 cm⁻¹ as vibrações tetraédricas que são atribuídas à ligação de Si-O-Si, uma banda em 1130 cm⁻¹ devido às vibrações de deformação longitudinal de unidades de [SiO₄]_{poly} que indicam a presença de rede de silicato polimerizado, banda essa característica dos vidros aluminossilicato com alto teor de sílica. Os fósforos apresentaram bandas de absorção distintas as dos vidros. Mas, assim como no caso dos vidros, todos os fósforos apresentaram os mesmos espectros. Foram observados nos espectros de FTIR dos fósforos a banda centrada em 1436 cm⁻¹ característica de íons de NO₃⁻, que é reduzida com a calcinação, devido à sua natureza orgânica. Uma banda em 1640 cm⁻¹ devido à deformação vibracional molecular da água, que é eliminada após a calcinação. Foram observados bandas de características inorgânicas, pertencentes a estrutura cristalina do material, sendo essas em 824 cm⁻¹ que é atribuída a estrutura em anel tetraedro do SiO₄, as bandas de Si-O-Al que normalmente aparecem em espectros de alumino silicatos cristalinos, na região entre 400-850 cm⁻¹, bandas centradas em 873 e 894 cm⁻¹ que são atribuídas ao grupo funcional Al-O-Al da vibração da rede do hexa-aluminato.

Os vidros dopados com európio apresentaram 5 emissões, quando excitado em 380 nm, características dos íons Eu³⁺, nos seguintes comprimentos de onda, 577 nm, 589 nm, 614 nm, 667 nm e 701 nm que são atribuídos às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ (J = 0, 1, 2, 3 e 4). O estudo das propriedades luminescentes dos fósforos dopado com Eu³⁺ apresentou o pico em 700 nm, da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ como o mais intenso, e, também foram observadas as emissões em 589 nm, 614 e 655 nm, das seguintes transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$, respectivamente. A emissão em 614 nm não se apresentou como a mais intensa nos fósforos visto que é considerada uma transição de dipolo elétrico hipersensível ao campo

cristalino ao qual esta inserido.

O diagrama de cromaticidade CIE, no qual foi mostrado a emissão global dos vidros com diferentes concentrações de európio quando excitados a 380 nm mostrou que a área das emissões dos vidros CAS:Eu³⁺ fica na região de cor vermelha. A emissão de cor global dos fósforos dopados com Eu₂O₃ mostrou que esses emitem apenas cor vermelha, devido apenas a presença de íons de Eu³⁺. Entretanto, quando calcinados suas coordenadas de cromaticidade x e y apresentaram valores próximos. Os resultados confirmaram que o vidro CAS:Eu³⁺ e os fósforos FCAS:Eu³⁺ têm potencial para atuar como material emissor de luz na região de cor vermelha. Além de, poder contribuir de forma significativa com a componente de cor vermelha para materiais emissores de luz branca.

Os espectros de emissão dos vidros CAS:Tb³⁺, quando excitado em 366 nm, mostraram 7 emissões características desse íon, desde o nível metaestável (⁵D₃). Foi notado nos espectros que a emissão em 543 nm, da transição ⁵D₄ → ⁷F₅, aumentava a intensidade, a medida que a concentração do dopante aumentava na matriz do vidro CAS, em contrapartida foi observado que as transições na região do UV-azul, em 413, 435 e 457 nm, atribuída as transições eletrônicas ⁵D₃ → ⁷F_J (J = 5, 4 e 3), eram reduzidas. Indicando que, possivelmente, tenha ocorrido uma relaxação cruzada, e que a população do nível ⁵D₃ esteja sendo deslocada para o nível ⁵D₄. Os espectros de luminescência dos fósforos dopados com térbio mostraram apenas uma emissão característica dos íons de Tb³⁺, em 543 nm, atribuída a transição ⁵D₄ → ⁷F₅, antes da calcinação, e após a calcinação, em 486 nm (azul - verde), devido à seguinte transição eletrônica ⁵D₄ → ⁷F₆. Esse comportamento, de mudança no comprimento de onda de emissão com a calcinação, comprovou que os fósforos dessa matriz são capazes de serem sintonizáveis apenas com as mudanças de temperatura do material. Assim como no caso dos fósforos dopados com európio, após as calcinações, os fósforos apresentaram coordenadas de cromaticidade x e y bem semelhantes. Contudo, os fósforos dopados com térbio antes de serem calcinados se apresentam na região de emissão de cor global do verde, bem próxima a linha de emissão de cor branca. Os diagramas de cromaticidade CIE dos vidros CAS:Tb³⁺ indicam que à medida que aumentava a quantidade do dopante a emissão se aproximava cada vez mais da região verde. A amostra com 1,0% em massa de térbio foi a que mais se aproximou do branco puro, apresentando coordenadas x = 0,2176 e y = 0,2850. Provavelmente isso ocorreu devido à mistura das cores das emissões azul (486 nm), verde (543 nm) e vermelha (620 nm) fazendo com que os vidros somente com esse íon já seja capaz de forma um sistema do tipo RGB. Foi observado que a relação de intensidade das emissões pode ser ajustada variando a concentração de íons Tb³⁺. Os resultados dos vidros CAS:Tb³⁺ confirmam que esses tem potencial para atuar como material emissor de luz na região do verde e ou azul e que vidros dopados somente com Tb³⁺ podem ser capaz de forma um sistema do tipo RGB.

Foi observado que quando os vidros CAS:Tb³⁺/Eu³⁺ eram excitados em 385 nm,

favorecia as emissões do Eu^{3+} , assim, o comprimento de onda ideal para excitar as amostra co-dopadas é em 366 nm, visto o equilíbrio nas intensidades das bandas de emissão entre a porção azul, verde e vermelha referentes as emissões do térbio e do európio. A adição e a variação da concentração de íons de Eu^{3+} nos vidros co-dopados $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ influenciam nas emissões de Tb^{3+} , tornando-as menos intensas, isto pode ocorrer devido à uma possível transferência de energia do Tb^{3+} para o Eu^{3+} , sendo assim, as emissões podem ser ajustadas variando a concentração de íons de Eu^{3+} de forma a alcançar diferentes tonalidades na emissão de luz branca.

Uma vez que a luz branca pode ser classificada levando em consideração a temperatura de cor correlacionada (CCT), a introdução de íons Eu^{3+} nas amostras co-dopadas tornou a emissão de luz cada vez mais quente, devido à forte emissão em 614 nm do íon Eu^{3+} . Os valores de CCT calculados para o vidro CAS:1,0Tb:0,75Eu foi de 4678 K o que é considerado uma luz branca neutra, essa amostra apresentou coordenadas de cromaticidade $x = 0,3463$ e $y = 0,3033$. O vidro CAS:1,0Tb:1,0Eu apresentou CCT de 3126 K, temperatura dentro da faixa considerada para as lâmpadas que emitem luz branca quente, e valores de coordenadas $x = 0,4347$ e $y = 0,4024$. O vidro CAS:1,0Tb:0,5Eu apresentou CCT de 6289 K, considerada luz branca fria, com coordenadas de cromaticidade x e y , 0,3182; 0,3005, todos esses valores quando excitadas em 366 nm. Quando excitada em 385 nm, somente o vidro CAS:1,0Tb:0,25Eu emitiu luz branca, com coordenadas x e y iguais a 0,4175 e 0,3671 e CCT de 3135 K, considerado para luz quente. A medida que a concentração de európio é reduzida na matriz a temperatura de cor aumenta, deslocando as do branco quente até o branco frio (3126 K até 6289 K) passando pelo branco neutro, 4678 K.

Esses resultados indicam que foi possível produzir vidros que emitam luz branca, com diferentes temperaturas de cor, a partir de uma combinação do tipo RGB na matriz aluminossilicato de cálcio. Além de, confirmar que é possível produzir fósforos dopados nessa mesma matriz, e que esses são promissores para aplicação desejável, emissão de luz branca, visto os resultados alcançados. Além disso, os fósforos se encontram ao final do preparo na forma de pó, o que facilitaria a produção em larga escala, já que a proposta é a deposição de um filme de fósforo a frente de um LED emissor de luz ultravioleta capaz de excitar o terra rara presente no material.

5.2 Perspectivas Futuras

- Como já foi observado que os vidros co-dopados CAS: $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ são sintonizáveis devido às mudanças nas composições do Eu^{3+} , sugiro a produção de vidros com composições diferentes de Eu^{3+} .

- Pode se sugerir uma mudança na composição fixa de Tb^{3+} para 1,5% em massa, nos vidros co-dopados $CAS:Tb^{3+}/Eu^{3+}$, na tentativa de alcançar coordenadas x e y mais próximas da emissão de luz branca padrão.
- Fazer espectros de excitação, monitorando as emissões mais intensas característica de cada dopante, inserido na matriz hospedeira, a fim de escolher o melhor comprimento de onda para excitar as amostras dopadas, co-dopadas e os fósforos.
- Fazer um estudo mais aprofundado a respeito dos fósforos, visto que é a primeira vez que essa matriz foi preparada por esse método.
- Diversificar as porcentagens dos dopantes dos fósforos, a fim de obter um estudo mais amplo sobre as suas propriedades luminescentes. Além de, fazer tentativas de co-dopagens e utilização de outros íons TR. Para estudar o comportamento dos mesmo nessa matriz a partir desse método de preparo.
- Fazer medidas de tempo de vida radiativo e calcular os parâmetros de Judd-Ofelt para quantificar os valores de tempo de vida radiativo e obter a eficiência quântica da luminescência aliado ao tempo de vida experimental.

Referências

- AEGERTER, M. A. Vidros a partir de geis (Concurso de livre docência) - IFSC-USP. 1987.
- AHEMEN, I.; DEJENE, F.; BOTHA, R. Strong green-light emitting Tb³⁺ doped tetragonal ZrO₂ nanophosphors stabilized by Ba²⁺ ions. **Journal of Luminescence**, v. 201, p. 303 – 313, 2018. ISSN 0022-2313.
- ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O. **Química Nova na Escola - Cadernos Temáticos (Vidros)**. Química Nova, 2001. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/cadernos/02/>>.
- ANDRADE, L. H. C. et al. **Physical Review Letters**, v. 100, n. 027402, 2008.
- ANDREWS, D. L. **Fundamentals of Photonics and Physics**. [S.l.: s.n.], 2015.
- ANURADHA T. V.; RANGANATHAN, S. M. T. P. K. C. (Ed.). **Combustion synthesis of nanostructured barium titanate**. 2001. 2237-2241 p.
- ASSADI, A. et al. Tb³⁺ as a probe for the molecular structure of mixed barium magnesium alumino silicate glasses. **Journal of Luminescence**, v. 199, p. 384 – 390, 2018.
- ASSIRATI LUCAS; TERRA, I. A. A.; NUNES, L. A. O. Utilização do sensor linear de luz ilx554 em espectroscopia óptica. **Química Nova**, v. 35, n. 1, p. 213–217, 2012.
- AUZEL, F. Multiphonon processes, cross-relaxation and up-conversion in ion-activated solids, exemplified by minilaser materials. In: **Radiationless Processes**. [S.l.]: Springer Science Business Media, 1980. p. 213–286. ISBN 978-1-4613-3176-6.
- AUZEL, F. **Radiationless Processes**. [S.l.]: Springer Science Business Media, 1980. ISBN 13: 978-1-4613-3176.
- BACH, H.; NEUROTH, N. **The properties of optical glass**. [S.l.]: Springer, 1998.
- BACH, H.; NEUROTH, N. **The Properties of Optical Glass**. [S.l.]: Springer, 2012.
- BAESSO, M. L. et al. Absolute thermal lens method to determine fluorescence quantum efficiency and concentration quenching of solids. **Physical Review B**, American Physical Society (APS), v. 57, n. 17, p. 10545–10549, 1998.
- BAEYENS, W. R. G. et al. Principles and applications of luminescence spectrometry coupled to liquid chromatographic techniques. 1989.
- BAKHMAN, N. N. A stoichiometric coefficient reflecting the elemental composition of fuel and oxidizer. **Combustion, Explosion and Shock Waves**, v. 4, n. 1, p. 9–10, Mar 1968.
- BANDO K.; SAKANO, K. N. Y. S. Y. Development of high-bright and pure-white led lamps. **J. Light Visual Environ.**, v. 22, n. 1, p. 2–5, 1998.

- BARBOZA, M. J. **Propriedades termo-ópticas e transferência de energia nos vidros aluminossilicatos de cálcio co-dopados com Er e Yb**. Tese (phdthesis) – Departamento de Física. Universidade Estadual de Maringá, 2010.
- BARROS, B. S. et al. Preparation and characterization of spinel $M\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($M = \text{Zn}, \text{Co}, \text{Cu}$ and Ni) by combustion reaction. **Journal of Metastable and nanocrystalline Materials**, v. 20-21, p. 325–332, 2004.
- BENGISU, M. et al. Aluminoborate and aluminoborosilicate glasses with high chemical durability and the effect of P_2O_5 additions on the properties. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier BV, v. 352, n. 32-35, p. 3668–3676, sep 2006.
- BERGER, D. et al. Pure and doped lanthanum manganites obtained by combustion method. **Journal of the European Ceramic Society**, Elsevier BV, v. 27, n. 13-15, p. 4395–4398, jan 2007.
- BORN M.; WOLF, E. **Principles of Optics**. New York, USA: Elsevier S&T, 2013.
- BOUCHOUICHA, H. et al. Synthesis and luminescent properties of Eu^{3+} Eu^{3+} co-doped calcium aluminosilicate glass-ceramics. **Journal of Luminescence**, Elsevier BV, v. 169, p. 528–533, jan 2016.
- BUONO-CORE G.; LI, H. M. B. Quenching of excited states by lanthanide ions and chelates in solution. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 99, p. 55–87, 3 1990.
- CASTILLO, B. D. et al. A few historical considerations concerning some luminescence phenomena. 1988.
- CHAI, R. et al. In situ preparation and luminescence properties of CaWO_4 and $\text{CaWO}_4:\text{Ln}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$) nanoparticles and transparent $\text{CaWO}_4:\text{Ln}/\text{PMMA}$ nanocomposites. **Journal of Luminescence**, v. 202, p. 65 – 70, 2018.
- CHEN, Y. et al. Tunable luminescence mediated by energy transfer in $\text{tm}^{3+}/\text{dy}^{3+}$ co-doped phosphate glasses under uv excitation. **Optical Materials**, v. 73, p. 535 – 540, 2017. ISSN 0925-3467.
- CHEN, Z.; YAN, Y. Crystallinity and luminescent properties of citrate sol-gel derived bam phosphor. **Material Letters**, ELSEVIER SCIENCE BV, PO BOX 211, 1000 AE AMSTERDAM, NETHERLANDS, 61, n. 18, p. 3927–3930, JUL 2007.
- CHEWPRADITKUL W.; SHEN, Y. C. D. B. A. N. M. Luminescence of Tb^{3+} doped high silica glass under UV and X-ray excitation. **Journal Optical Materials**, v. 35, p. 426–430, 2013.
- CIE. **Diagrama de Cromaticidade - (Organization Commission Intaernationale de l'Eclairage)**. 1931.
- CIVERA, A. et al. Combustion synthesis of perovskite-type catalysts for natural gas combustion. **Catalysis Today**, v. 83, n. 1, p. 199 – 211, 2003. ISSN 0920-5861. 5th International Workshop on Catalytic Combustion.
- COSTA, A. C. F. M. **Síntese por reação de combustão, sinterização e caracterização de ferritas Ni-Zn**. Tese (phdthesis), 2002.

- COSTA, A. C. F. M. et al. Comparison of Ni-Zn ferrite powder preparation by combustion reaction using different synthesis routes. **Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials**, v. 20-21, p. 582–587, 2004.
- COSTA A.C. F. M., M. M. K. R. H. Combustion synthesis processing of nanoceramics. **Handbook of Nanoceramics and Their Based Nanodevices**, 2007.
- DAVY, J. R. Development of Calcium Aluminate Glasses for use in infrared-spectrum to 5- μ -m. **Glass Technology**, SOC GLASS TECHNOLOGY, SHEFFIELD, v. 19, n. 2, p. 32–36, 1978. ISSN 0017-1271.
- DEVLIN K.; O'KELLY, B. T. Z. M. C. M. J. A structural study of the sol-gel process by optical fluorescence and decay time spectroscopy. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 135, n. 1, p. 8–14, 1991.
- DEXTER, D. L. A theory of sensitized luminescence in solids. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 21, n. 5, p. 836, 1953.
- DOREMUS, R. H.; SIGEL, G. H. Glass science. **Physics Today**, AIP Publishing, v. 47, n. 12, p. 63–63, 1994.
- DUAN Q.; QIN, F. W. D. X. W. C. J. Quantum cutting mechanism in Tb³⁺ - Yb³⁺ co-doped oxyfluoride glass. **Journal of Applied Physics**, 2011.
- EKAMBARAM, S.; PATIL, K.; MAAZA, M. Synthesis of lamp phosphors: facile combustion approach. **Journal of Alloys and Compounds**, ELSEVIER SCIENCE SA, PO BOX 564, 1001 LAUSANNE, SWITZERLAND, 393, n. 1-2, p. 81–92, MAY 3 2005.
- ELLIOT, S. **Physics of Amorphous Materials**. London, UK.: Longman, 1990.
- FADERLIK, I. **Interaction between radiation and glass**. In: **Faderlik, I. Optical properties of glass**. New York: Elsevier, 1993.
- FAN, S. et al. White light emission from irradiated Ag/Eu co-doped phosphate glass under NUV light excitation. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier BV, v. 518, p. 80–85, mar 2012.
- FARIAS, A. M. **Influência da composição nas propriedades termo ópticas e espectroscópicas de vidros aluminossilicato de cálcio dopados com Er:Yb**. Dissertação (mathesis) – Departamento de Física. Universidade Estadual de Maringá, 2009.
- FARIAS, A. M. **Estudo das propriedades luminescentes dos íons Eu²⁺ e Eu³⁺ incorporados em vidros Aluminossilicato de Cálcio**. Tese (phdthesis) – Departamento de Física. Universidade Estadual de Maringá, 2013.
- FARIAS, A. M. et al. Emission tunability and local environment in europium-doped OH-free calcium aluminosilicate glasses for artificial lighting applications. **Materials Chemistry and Physics**, Elsevier BV, v. 156, p. 214–219, apr 2015.
- FILHO P. C. DE S.; SERRA, O. A. I. Rare Earths in Brazil: Historical aspects, production, and perspectives. **Química Nova**, v. 37, n. 4, p. 753–760, 2014.

- FREITAS, N. L. et al. Combustion synthesis of alpha-Al₂O₃ powders. In: **Materials Science Forum**. [S.l.: s.n.], 2006. v. 530-531, p. 631–636.
- FU L.; XIA, H. D. Y. L. S. J. H. C. B. Cooperative Down-Conversion Luminescence in Tb³⁺/Yb³⁺ Co-Doped LiYF₄ Single Crystals. **IEEE Journal Photonics**, v. 6, n. 1, 2 2014.
- FUMO, D.; MORELLI, M.; SEGADÀES, A. Combustion synthesis of calcium aluminates. **Materials Research Bulletin**, v. 31, n. 10, p. 1243 – 1255, 1996. ISSN 0025-5408.
- FUMO D. A., J. J. R. S. A. M. F. J. R. Combustion synthesis of iron-substituted strontium titanate perovskites. In: . [S.l.]: Materials Research Bulletin, 1997. v. 32, p. 1459–1470.
- GANDHI, S. et al. Solvothermal synthesis of red and green emitting Ca_{1.65}Sr_{0.35}SiO₄:Eu³⁺ and Ca_{1.65}Sr_{0.35}SiO₄:Eu²⁺ phosphors for solid-state lighting applications. **CERAMICS INTERNATIONAL**, THE BOULEVARD, LANGFORD LANE, KIDLINGTON, OXFORD OX5 1GB, OXON, ENGLAND, 40, n. 4, p. 5245–5254, MAY 2014.
- GOKTAS, A. A.; WEINBERG, M. C. Preparation and crystallization of sol-gel calcia alumina compositions. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, n. 5, p. 1066–1070, maio 1991.
- GORE, M. G. **Spectrophotometry and Spectrofluorimetry**. Second. [S.l.]: Oxford University Press, 2000. ISBN 0199638128.
- GUPTA, P. K. Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier BV, v. 195, n. 1-2, p. 158–164, 1996.
- HAFNER, H. C.; KREIDL, N. J.; WEIDEL, R. A. Optical and physical properties of some calcium aluminate glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, AMER CERAMIC SOC, WESTERVILLE, v. 41, n. 8, p. 315–323, 1958. ISSN 0002-7820.
- HARTMANN, P. et al. Optical glass and glass ceramic historical aspects and recent developments: a schott view. **Applied Optics**, The Optical Society, v. 49, p. D157–D179, 2010.
- HE S.; XIA, H. T. Q. S. Q. Z. J. Z. Y. C. B. Cooperative Energy Transfer Up-/Down-Conversion Luminescence in Tb³⁺/Yb³⁺ Co-Doped Cubic Na₅Lu₉F₃₂ Single Crystals by Gd³⁺ Co-Doping. **American Chemical Society**, p. 3163–3169, 2017.
- HEGDE, V. et al. Spectroscopic investigation on europium doped heavy metal borate glasses for red luminescent application. **Applied Physics A**, v. 123, n. 5, 4 2017.
- HENDERSON, B.; IMBUSCH, G. F. **Optical Spectroscopy of Inorganic Solids**. [S.l.: s.n.], 1989. 658 p. ISBN 0-19-851372-0.
- HEWAK, D. **Glass and Rare-Earth Doped Glasses for Optical Fibers**. London: Short Run Press, 1993.
- HIGBY, P. L. et al. Glass-formation and thermal-properties of low-silica calcium aluminosilicate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, ELSEVIER SCIENCE BV, AMSTERDAM, v. 126, n. 3, p. 209–215, Dec 1990.
- HOKÉ, E. T.; HARDIN, B. E.; MCGEHEE, M. D. Modeling the efficiency of forster resonant energy transfer from energy relay dyes in dye-sensitized solar cells. **Opt. Express**, The Optical Society, v. 18, n. 4, p. 3893, feb 2010.

- HOLONYAK N.; BEVACQUA, S. F. Coherent (visible) light emission from Ga(As_{1-x} P_x) junctions. **Appl. Phys. Lett.**, v. 1, p. 82–83, 12 1962.
- HU, J. et al. Tunable luminescence of Dy³⁺ single-doped and Dy³⁺/Tm³⁺ co-doped tungsten borate glasses. **Optical Materials**, v. 38, p. 108 – 112, 2014.
- HUANG, C. **Rare Earth Coordination Chemistry: Fundamentals and Applications**. [S.l.: s.n.], 2010.
- HUANG, C.; BEHRMAN, E. C. Structure and properties of calcium aluminosilicate glasses. **JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS**, ELSEVIER SCIENCE BV, AMSTERDAM, v. 128, n. 3, p. 310–321, May 1991. ISSN 0022-3093.
- HUANG, S.; LI, G. Photoluminescence properties of Li₂SrGeO₄:RE³⁺ (RE=Ce/Tb/Dy) phosphors and enhanced luminescence through energy transfer between Ce³⁺ and Tb³⁺ Dy³⁺. **Optical Materials**, Elsevier BV, v. 36, n. 9, p. 1555–1560, jul 2014.
- HWANG C. C., T. J. S. H. T. H. Combustion synthesis of ni-zn ferrite by using glycine and metal nitrates-investigations of precursor homogeneity, product reproducibility, and reaction mechanism. **Materials Chemistry and Physics**, v. 93, p. 330–336, 2005.
- JACQUIER, B. **Rare Earth-Doped Fiber Lasers and Amplifiers**. New York: Springer Nature, 1997. 303–365 p. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4615-4100-4_6>.
- JAIN, S.; ADIGA, K.; VERNEKER, V. P. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. **Combustion and Flame**, v. 40, p. 71 – 79, 1981.
- JANG, H. S.; JEON, D. Y. Yellow-emitting Sr₃SiO₅:Ce³⁺, Li⁺ phosphor for white-light-emitting diodes and yellow-light-emitting diodes. **Applied Physics Letters**, AIP Publishing, v. 90, n. 4, p. 041906, jan 2007.
- JANG, H. S. et al. White Light-Emitting Diodes with Excellent Color Rendering Based on Organically Capped CdSe Quantum Dots and Sr₃SiO₅:Ce³⁺, Li⁺ Phosphors. **Advanced Materials**, Wiley-Blackwell, v. 20, n. 14, p. 2696–2702, jul 2008.
- JENKINS, R. **X-Ray Fluorescence Spectrometry**. Pennsylvania: Wiley, Swarthmore, 1988.
- JINKYU, H. **Synthesis and luminescence properties of rare earth activated phosphors for near UV-emitting LEDs for efficacious generation of white light**. Tese (Doutorado) – eScholarship, Universty of California, San Diego, 2013.
- KASHA, M. Characterization of electronic transitions in complex molecules. **Discussions of the Faraday Society**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 9, p. 14, 1950.
- KIMINAMI, R. H. G. A. Combustion synthesis of nanopowder ceramic powders. In: **Kona Powder and Particle**. [S.l.: s.n.], 2001. v. 19, p. 156–165.
- KING, W. A.; SHELBY, J. E. Strontium calcium aluminate glasses. **PHYSICS AND CHEMISTRY OF GLASSES**, SOC GLASS TECHNOLOGY, SHEFFIELD, v. 37, n. 1, p. 1–3, Feb 1996. ISSN 0031-9090.
- KOECHNER, W. **Solid State Laser Engineering**. 4th.. ed. Berlin: Springer, 1996.

KOLTE, M. et al. Tunable emission in Ln^{3+} ($\text{Ce}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$, $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$) doped $\text{KNa}_3\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$ phosphor synthesized by combustion method. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 116, p. 338 – 346, 2018. ISSN 0022-3697.

KOSEVA, I. et al. Some investigations on Tb^{3+} and Eu^{3+} doped Na_2SiO_3 as a material for LED application. **Optik**, v. 168, p. 376 – 383, 2018. ISSN 0030-4026.

KRAMES, M. R. et al. Status and Future of High-Power Light-Emitting Diodes for Solid-State Lighting. v. 3, p. 160–175, 2007.

KUMAR, A. S.; KUMAR, R. A.; BHATTACHARJEE, R. R. Synthesis and optical characterization of Tm^{3+} doped CaAl_4O_7 for near UV LED based white light. **Journal of Luminescence**, v. 182, p. 130–136, 2 2017.

KUMAR, K.; SINGH, A. K.; RAI, S. B. Laser excited long lasting luminescence in CaAl_2O_4 : $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+} + \text{Nd}^{3+}$ phosphor. **Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, THE BOULEVARD, LANGFORD LANE, KIDLINGTON, OXFORD OX5 1GB, ENGLAND, 102, p. 212–218, FEB 2013.

LAKOWICZ, J. R. **Topics in Fluorescence Spectroscopy**. First. [S.l.]: Springer, 2002.

LAKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. Third. [S.l.]: Springer, 2006. v. 1. ISBN 0-387-31278-1.

LAKSHMINARAYANA G.; YANG, H. Q. J. White light emission from $\text{Tm}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ codoped oxyfluoride germanate glasses under UV light excitation. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, n. 4, p. 669–676, 2009.

LI, B.; HUANG, X. Multicolour tunable luminescence of thermal-stable $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ -triacivated $\text{Ca}_3\text{Gd}(\text{GaO})_3(\text{BO}_3)_4$ phosphors via $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ energy transfer for near-UV WLEDs applications. **Ceramics International**, v. 44, n. 5, p. 4915 – 4923, 2018.

LIMA, S. M. et al. Eu^{2+} doped OH^- -free calcium aluminosilicate glass: A phosphor for smart lighting. **Journal of Luminescence**, 2013.

LIMA, S. M. et al. Broad combined orange-red emissions from Eu^{2+} and Eu^{3+} doped low-silica calcium aluminosilicate glass. **Optics Express**, OPTICAL SOC AMER, 2010 MASSACHUSETTS AVE NW, WASHINGTON, DC 20036 USA, v. 20, n. 12, p. 12658–12665, JUN 4 2012.

LIMA, S. M. et al. Mode-mismatched thermal lens spectrometry for thermo-optical properties measurement in optical glasses: a review. **Journal of Non-Crystalline Solids**, ELSEVIER SCIENCE BV, AMSTERDAM, v. 273, n. 1-3, p. 215–227, Aug 2000.

LIN, L.; WANJUN, T. Effects of Tb^{3+} doping on luminescence properties of $\text{NaMg}_4(\text{PO}_4)_3:\text{Eu}^{2+}$. **Journal of Luminescence**, v. 198, p. 405 – 409, 2018.

LINGYUAN, W. et al. Photoluminescence studies of $\text{Eu}^{2+}-\text{Yb}^{3+}$ co-doped $\text{BaMgAl}_10\text{O}_{17}$ phosphor synthesized by the combustion method. **JOURNAL OF RARE EARTHS**, ELSEVIER SCIENCE BV, PO BOX 211, 1000 AE AMSTERDAM, NETHERLANDS, 30, n. 12, p. 1213–1216, DEC 2012. ISSN 1002-0721.

- LUEWARASIRIKUL, N. et al. White light emission of dysprosium doped lanthanum calcium phosphate oxide and oxyfluoride glasses. **Optical Materials**, v. 66, p. 559 – 566, 2017.
- MACFARLANE, A. BEYOND THE IVORY TOWER: A world of glass. In: **Science, American Association for the Advancement of Science (AAAS)**. [S.l.: s.n.], 2004. v. 305, n. 5689, p. 1407–1408.
- MANGALARANJA, R. V. et al. Characterization of $Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ synthesized by flash combustion technique. **Materials Science and Engineering A**, v. 367, p. 301–305, 2004.
- MARTINS, T.; ISOLANI, P. Rare earths: Industrial and biological applications. **QUIMICA NOVA**, SOC BRASILEIRA QUIMICA, CAIXA POSTAL 26037, 05599-970 SAO PAULO, BRAZIL, 28, n. 1, p. 111–117, JAN-FEB 2005.
- MCCAMY, C. S. (Ed.). **Correlated color temperature as an explicit function of chromaticity coordinates**. [S.l.]: Color Research & Application, 1992. 142-144 p.
- MCKITTRICK, J. et al. The influence of processing parameters on luminescent oxides produced by combustion synthesis. **Displays**, Elsevier BV, v. 19, n. 4, p. 169–172, feb 1999.
- MENG, L.; LIANG, L.; WEN, Y. Deep red phosphors $SrMgAl_{10}O_{17}:Mn^{4+}$, M (M = Li^+ , Na^+ , K^+ , Cl^-) for warm white light emitting diodes. **Journal of Materials Science-Materials in Electronics**, SPRINGER, VAN GODEWIJCKSTRAAT 30, 3311 GZ DORDRECHT, NETHERLANDS, 25, n. 6, p. 2676–2681, JUN 2014.
- MISHRA, L. et al. White light emission and color tunability of dysprosium doped barium silicate glasses. **Journal of Luminescence**, v. 169, p. 121 – 127, 2016.
- MIYAKAWA, T.; DEXTER, D. L. Cooperative and Stepwise Excitation of Luminescence: Trivalent Rare-Earth Ions in Yb^{3+} Sensitized Crystals. **Physical Review B**, American Physical Society (APS), v. 1, n. 1, p. 70–80, jan 1970.
- MOELLER, T. **The Chemistry of the Lanthanides**. [S.l.]: Elsevier, 1975.
- MOORE, M. **Improvements on Instrumentation to Explore the Multidimensionality of Luminescence Spectroscopy**. 195 p. Tese (Doutorado), 2015.
- MURESAN, L. et al. Studies on terbium doped apatite phosphors prepared by precipitation under microwave conditions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 755, p. 135 – 146, 2018.
- MUTELET, B. et al. $La(1-x)Ln(x)H(O_3PCH_3)_2$ (Ln = Tb, Eu; $0 < x \leq 1$): an organic-inorganic hybrid with lanthanide chains and tunable luminescence properties. **Dalton Transactions**, ROYAL SOC CHEMISTRY, THOMAS GRAHAM HOUSE, SCIENCE PARK, MILTON RD, CAMBRIDGE CB4 0WF, CAMBS, ENGLAND, 44, n. 3, p. 1186–1192, 2015.
- NAKAMURA, S. Characteristics of InGaN multi-quantum-well-structure laser diodes. In: . [s.n.], 1997. v. 449, p. 1135–1142. Cited By 13. Disponível em: <<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0030706441&partnerID=40&md5=91a37b5da01f62be5a50f0734b2fe1c7>>.

OLIVEIRA, S. L. et al. Thermal lens determination of fluorescence quantum efficiency of F-3(4) level of Tm^{3+} ions in solids. **Journal de Physique IV**, E D P SCIENCES, LES ULIS CEDEX A, v. 125, p. 193–196, Jun 2005.

OSRAM. **Color Calculator. V. 7.15**. Disponível em: <<https://www.osram.com>>.

PANCRAZI, F. et al. Preparation of gels in the CaO-Al₂O₃-SiO₂ system from metal alkoxides. **Journal of Non-Crystalline Solids**, ELSEVIER SCIENCE BV, PO BOX 211, 1000 AE AMSTERDAM, NETHERLANDS, 63, n. 1-2, p. 81–93, 1984.

PÁTEK, K. **Glass Lasers**. [S.l.]: London Iliff books, 1970.

PAYNE, S. A. et al. Infrared cross-section measurements for crystals doped with Er^{3+} , Tm^{3+} , and Ho^{3+} . **IEEE Journal of Quantum Electronics**, IEEE, v. 28, n. 11, p. 2619–2630, 1992.

M. P. Pechini e N. Adams. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. 1967.

PENG, T. et al. Combustion synthesis and photoluminescence of SrAl₂O₄:Eu,Dy phosphor nanoparticles. **Materials Letters**, Elsevier BV, v. 58, n. 3-4, p. 352–356, jan 2004.

PESSANHA, E. S. **Desenvolvimento e caracterização de materiais para emissão de luz branca do sistema CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO dopados com Eu₂O₃, obtidos pelo processo sol-gel tipo Pechini**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Norte Fluminense, Brasil, 2014.

RAVINDER D.; KUMAR R. G.; VENUDHAR, Y. C. High-temperature thermoelectric power studies of copper substituted nickel ferrites. **Journal of alloys and compounds**, v. 363, p. 6–9, 2004.

RAWSON, H. **The absorption of radiation by glasses**. In: **Rawson, H. Properties and Application of glass**. [S.l.: s.n.], 1980.

REDDY, B. N. K. et al. Optical characterization of Eu^{3+} ion doped alkali oxide modified borosilicate glasses for red laser and display device applications. **Ceramics International**, v. 43, n. 12, p. 8886 – 8892, 2017.

SALEH B. E. A.; TEICH, M. C. **Fundamentals of Photonics**. [S.l.: s.n.], 2007.

SAMPAIO, J. A. et al. Rare earth doping effect on the elastic moduli of low silica calcium aluminosilicate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 304, p. 293–298, 2002.

SAMPAIO, J. A. et al. Structure and properties of water free Nd₂O₃ doped low silica calcium aluminate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, ELSEVIER SCIENCE BV, AMSTERDAM, v. 247, p. 196–202, May 1999.

SAMPAIO, J. A. et al. Study on the observation of Eu^{2+} and Eu^{3+} valence states in low silica calcium aluminosilicate glasses. **Journal of Physics-Condensed Matter**, IOP PUBLISHING LTD, TEMPLE CIRCUS, TEMPLE WAY, BRISTOL BS1 6BE, ENGLAND, 22, n. 5, FEB 10 2010.

SANDRINI, M. **Síntese e caracterização de vidros aluminosilicato de cálcio dopados com európio, com concentração de sílica entre 7 e 30%**. Dissertação (mathesis) – Departamento de Física. Universidade Estadual de Maringá, 2012.

SCHOLZE, H. **Le Verre: nature, structure et propriétés** ["Glas, Natur, Struktur und Eigenschaften"]. 34, rue Michel-Ange: Institut du verre, 1980.

SCHUBERT E. F. ; KIM, J. K. Solid-state light sources getting smart. **Science**, v. 308, n. 5726, p. 1274–1278, 5 2005.

SCHWEIZER, T. et al. Infrared emission and ion–ion interactions in thulium- and terbium-doped gallium lanthanum sulfide glass. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 16, n. 2, p. 308–316, 1999.

SEGADÄES, A. M.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. G. Combustion synthesis of aluminium titanate. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, n. 7, p. 771 – 781, 1998.

SEKAR, M. M. A.; PATIL, K. C. Combustion synthesis and properties of fine-particle dielectric oxide materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 2, n. 7, p. 739–743, 1992.

SHAMSHAD, L. Development of Li₂O-SrO-GdF₃-B₂O₃ oxyfluoride glass for white light LED application. **Journal of Molecular Structure**, v. 1125, p. 601–608, 12 2016.

SHAMSHAD, L. et al. Development of Li₂O-SrO-GdF₃-B₂O₃ oxyfluoride glass for white light LED application. **Journal of Molecular Structure**, v. 1125, p. 601 – 608, 2016. ISSN 0022-2860.

SHELBY, J. **Introduction to glass science and technology**. 2nd. ed. [S.l.]: Royal Society of Chemistry, 2005.

SHELBY, J. E. . **Introduction to Glass Science and Technology**. 1. ed.. ed. [S.l.]: Royal Society Of Chemistry, 1997.

SHELBY, J. E. Formation and properties of calcium aluminosilicate glasses. **Journal of the American Society**, AMER CERAMIC SOC, WESTERVILLE, v. 68, n. 3, p. 155–158, 1985.

SHEPHERD, E. S.; RANKIN, G. A.; WRIGHT, F. E. The Binary Systems of Alumina with Silica, Lime and Magnesia. **American Journal of Science**, v. 28, n. 4, p. 293–333, 1909. CAG0001.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. Rio de Janeiro, Brasil: LTC, 1998.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios da Análise Instrumental**. [S.l.: s.n.], 2002.

SMALENSKAITE, A. et al. Sol-gel synthesis and characterization of hybrid inorganic-organic Tb(III)-terephthalate containing layered double hydroxides. **Optical Materials**, v. 80, p. 186 – 196, 2018.

SO, P. T.; DONG, C. Y. Fluorescence Spectrophotometry. 2002.

SOKOLNICKI, J. Rare earths (Ce, Eu, Tb) doped Y₂Si₂O₇ phosphors for white LED. **Journal of Luminescence**, v. 134, p. 600–606, fev. 2013.

SONTAKKE, A. D.; ANNAPURNA, K. Study on Tb³⁺ containing high silica and low silica calcium aluminate glasses: Impact of optical basicity. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Elsevier BV, v. 94, p. 180–185, aug 2012.

- SONTAKKE, A. D.; BISWAS, K.; ANNAPURNA, K. Concentration-dependent luminescence of Tb^{3+} ions in high calcium aluminosilicate glasses. **Journal of Luminescence**, v. 129, n. 11, p. 1347 – 1355, 2009.
- SOTOMAYOR, M. D. P. T. et al. Application and advances in the luminescence spectroscopy in pharmaceutical analyses. v. 31, p. 1755–1774, 2008.
- SOITYS, M. et al. Structural and spectroscopic properties of lead phosphate glasses doubly doped with Tb^{3+} and Eu^{3+} ions. **Journal of Molecular Structure**, v. 1163, p. 418 – 427, 2018.
- SOUSA, D. F. de et al. On the observation of 2.8 μ m emission from diode-pumped Er^{3+} and Yb^{3+} doped low silica calcium aluminate glasses. **Applied Physics Letters**, AMER INST PHYSICS, WOODBURY, v. 74, n. 7, p. 908–910, Feb 1999.
- SRISITTIPOKAKUN, N.; KAEWKHAO, J. Optical and luminescence properties of Dy^{3+} doped sodium silicate glass. In: **AIP Conference Proceedings**. [S.l.: s.n.], 2017. v. 1858.
- STANWORTH, J. E. On the Structure of Glass. **Journal of the Society of Glass Technology**, v. 32, p. 154–172, 1948.
- STEIMACHER, A. et al. Characterization of thermo-optical and mechanical properties of calcium aluminosilicate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier BV, v. 352, n. 32-35, p. 3613–3617, 2006.
- STEIMACHER, A. et al. Preparation of Nd_2O_3 doped calcium aluminosilicate glasses and thermo-optical and mechanical characterization. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier BV, v. 354, n. 42-44, p. 4749–4754, 2008.
- SUN, K. H. Fundamental Condition of Glass Formation. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 30, n. 9, p. 277–281, 9 1947.
- TARELHO, L. V. G. **Caracterização espectroscópica e dinâmica temporal dos processos de transferência de energia entre íons Tm^{3+} - Ho^{3+} + e Yb^{3+} - Tm^{3+} em cristais de $LiYF_4$ e $LiLuF_4$** . Tese (phdthesis), 2001.
- TERRA, I. A. A. **Investigação espectroscópica e estudo dos processos de conversão de energia em vidros e nano-cristais co-dopados com íons Tb^{3+} e Yb^{3+}** . Tese (phdthesis) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais Universidade de São Paulo - USP, 2013.
- TERRA, I. A. A. et al. Analysis of energy transfer processes in Yb^{3+} Tb^{3+} co-doped, low-silica calcium aluminosilicate glasses. **Journal of Applied Physics**, v. 110, n. 8, p. 083108–1–083108–5, 2011.
- TONILO, J. C. **Influência da razão combustível - oxidante nas características de óxidos nanoestruturados sintetizados por combustão em solução**. Tese (phdthesis) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - Porto Alegre, 2009.
- TONOOKA, K.; NISHIMURA, O. Spectral changes of Tb^{3+} fluorescence in borosilicate glasses. **Journal of Luminescence**, Elsevier BV, v. 87-89, p. 679–681, may 2000.

- TSVETKOVA, M. N. et al. Study of photophosphors for white LEDs. **Journal of Optical Technology**, The Optical Society, v. 78, n. 6, p. 403, jun 2011.
- UNESCO. **International Year of Light 2015**. 2015. Disponível em: <<http://www.light2015.org/Home.html>>.
- VALEUR, B. **Molecular Fluorescence: Principles and Applications**. [S.l.: s.n.], 2001. First. 399 p. ISBN 3-527-29919-X.
- VARSHNEYA, A. K. **Fundamentals of Inorganic Glasses**. [S.l.]: ACADEMIC PR INC, 1993.
- VIANA, J. R. M. **Investigação do estado de oxidação dos íons eurÃ³pio e titânio incorporados na matriz vítrea Aluminosilicato de Cálcio**. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Física. Universidade Estadual de Maringá, 2010.
- VICENTE, F. de et al. Photoluminescence tuning and energy transfer process from Tb³⁺ to Eu³⁺ in GPTMS/TEOS–derived organic/silica hybrid films. **Journal of Luminescence**, v. 197, p. 370 – 375, 2018.
- VOGEL, W. **Glass Chemistry**. 2nd. ed. Berlin: Springer Nature, 1994.
- VOLF, M. B. **Mathematical Approach to Glass (Glass Science and Technology)**. [S.l.]: Elsevier Science Ltd, 1988. v. 9.
- WANG, C. C. et al. Development of a novel combustion synthesis method for synthesizing of ceramic oxide powders. **Materials Science Engineering B**, v. 111, p. 49–56, 2004.
- WANG, L. et al. Fluorescence resonance energy transfer of CaF₂: Eu²⁺, Tb³⁺ applied to dye-sensitized solar cells. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 202, p. 76 – 80, 2018.
- WARREN, B. E. Summary of work on atomic arrangement in glass. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 24, n. 8, p. 256–261, 8 1941.
- WORRALL, A. J. Materials for infra-red optics. **Infrared Physics**, v. 8, p. 49–58, 1968.
- WRIGHT, J. D.; SOMMERDIJK, N. A. J. M. **Sol-Gel materials chemistry and applications**. First. New York: CRC Press, 2001.
- WYBOURNE, B. G. . **Spectroscopic Properties of Rare Earths**. [S.l.]: Interscience Publishers, 1965.
- YADAV, K.; JAGGI, N. Effect of Ag doping on structural and optical properties of ZnSe nanophosphors. **Materials Science in Semiconductor Processing**, ELSEVIER SCI LTD, THE BOULEVARD, LANGFORD LANE, KIDLINGTON, OXFORD OX5 1GB, OXON, ENGLAND, 30, p. 376–380, FEB 2015.
- YADAV, R. S.; PANDEY, S. K.; PANDEY, A. C. Blue-Shift and Enhanced Photoluminescence in BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ Nanophosphor under VUV Excitation for PDPs Application. **Materials Sciences and Applications**, Scientific Research Publishing, Inc, v. 01, n. 01, p. 25–31, 2010.

- YAMASHITA, T.; OHISHI, Y. Amplification and Lasing Characteristics of Tb³⁺ doped Fluoride Fiber in the 0.54 μ m Band. **Japanese Journal of Applied Physics**, Japan Society of Applied Physics, v. 46, n. No. 41, p. L991–L993, oct 2007.
- YANG, Y. et al. White light emission, quantum cutting, and afterglow luminescence of Eu³⁺ doped Ba₅Gd₈Zn₄O₂₁. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 577, p. 170–173, nov. 2013.
- YASAKA P.; KAEWKHAO, J. Luminescence from lanthanides-doped glasses and applications: A review. In: 2015 4th International Conference on Instrumentation, Communications, Information Technology, and Biomedical Engineering (ICICI-BME). In: **Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE)**. [S.l.: s.n.], 2015.
- YASAKA P.; KAEWKHAO, J. White emission materials from glass doped with rare earth ions: A review. In: **AIP Conference Proceedings**. [S.l.: s.n.], 2016. v. 1719, n. 1, p. 020002.
- YATSIMIRSKII K.; DAVIDENKO, N. . Absorption spectra and structure of lanthanide coordination compounds in solution. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 27, n. 3, p. 223–273, 1979.
- YEH, C. **Applied Photonics**. [S.l.]: Elsevier Science, 1994.
- ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. **Journal of the American Chemical Society**, American Chemical Society (ACS), v. 54, n. 10, p. 3841–3851, 1932.
- ZARZYCKI, J. **Glasses and Amorphous Materials**. [S.l.]: Wiley-VCH, 1991. v. 9. (Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment, v. 9).
- ZENG, C. et al. Color-tunable properties and energy transfer in Ba₃GdNa(PO₄)₃F:Eu²⁺, Tb³⁺ phosphor pumped for n-UV w-LEDs. **Optics & Laser Technology**, Elsevier BV, v. 74, p. 6–10, nov 2015.
- ZENG, H. et al. The effect of B₂O₃ on the luminescent properties of Eu ion-doped aluminoborosilicate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier BV, v. 357, n. 11-13, p. 2328–2331, jun 2011.
- ZHANG, Q. et al. Reduction of Eu³⁺ to Eu²⁺ in Eu-doped high silica glass prepared in air atmosphere. **Optical Materials**, v. 32, n. 3, p. 427–431, jan. 2010.
- ZHANG Y., S. Y. G. C. Preparation of fine multicomponent oxide ceramic powder by a combustion synthesis process. **Journal Materials**, v. 9, p. 1997–2004, 1994.