



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
Fundação Instituída nos termos da lei nº 5.152, de 21/10/1966- São Luís – MA
Centro de Ciências Sociais, da Saúde e Tecnologia – CCSST
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - PPGCM



SUZANNY LIMA DE BRITO

Estudo das propriedades ópticas e espectroscópicas de vidros cálcio-boroaluminato codopados com $\text{Eu}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Franciana Pedrochi

Co-orientador: Prof. Dr. Alysson Steimacher

Imperatriz-MA
2018

SUZANNY LIMA DE BRITO

**Estudo das propriedades ópticas e espectroscópicas de vidros cálcio-boroaluminato
codopados com $\text{Eu}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$**

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Franciana Pedrochi

Coorientador: Prof. Dr. Alysso Steimacher

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Imperatriz - MA
2018

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DEFESA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DA ALUNA **SUZANNY LIMA DE BRITO**, APRESENTADO AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS (PPGCM),

Imperatriz, 12 de julho de 2018.

COMISSÃO JULGADORA

Prof^a. Dr^a. Franciana Pedrochi (Orientadora e Presidente) – UFMA

Prof. Dr. Márcio José Barboza – UFMA

Prof. Dr. Nelson Guilherme Castelli Astrath - UEM

Agradecimentos

A Deus, pela vida, saúde e força para enfrentar as dificuldades ao longo deste caminho;

Aos meus pais, por todo amor e dedicação, por não pouparem esforços para me proporcionar uma ótima educação, mesmo diante de várias dificuldades;

Aos meus irmãos, pelo amor e apoio;

Ao Ádano, por compartilhar comigo todos os momentos, pela sua compreensão e incentivo;

Aos amigos do mestrado Anderson, Luana, Leonardo, Mônica, Rachel e Valéria, pela amizade e pelos momentos de descontração. Sem vocês este trabalho teria sido muito mais difícil.

Aos colegas do LEOF, por toda a amizade, disponibilidade e ajuda proporcionada;

A todos os professores, pela colaboração e pelo conhecimento compartilhado. Em particular, ao Prof. Dr. Adenilson, com quem tive a oportunidade de trabalhar, pela força, pelo incentivo e pelo exemplo de profissionalismo;

Ao professor e coorientador Dr. Alysson Steimacher, pela ajuda, orientação e exemplo;

À minha orientadora Prof^a Dra. Franciana Pedrochi, pela orientação, exemplo, dedicação, paciência, ternura e por me ajudar a chegar até aqui.

A todos que contribuíram de forma direta e/ou indireta para este trabalho.

Resumo

O estudo de vidros codopados com íons terras raras, como os íons Sm^{3+} e Eu^{3+} tem crescido significativamente, devido à demanda crescente por novas fontes de luz que operem na região do visível. Neste trabalho foram sintetizados e caracterizados vidros CaBAI codopados com Eu^{3+} e Sm^{3+} . As amostras com a composição de $(23-x)\text{CaO}-50\text{B}_2\text{O}_3-15\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{CaF}_2-2\text{Eu}_2\text{O}_3-x\text{Sm}_2\text{O}_3$, com concentração de Sm_2O_3 variando de 0,5 a 3% em massa, foram preparadas utilizando o método de fusão-resfriamento em forno de atmosfera a ar. Os vidros foram preparados com uma concentração fixa de Eu_2O_3 e diferentes concentrações de Sm_2O_3 visando compreender a influência de Sm^{3+} e Eu^{3+} nas propriedades ópticas e espectroscópicas das amostras e estudar a possível transferência de energia do Sm^{3+} para o Eu^{3+} . Os resultados de difração de raios X (DRX) confirmaram a natureza amorfa das amostras. O aumento dos valores da densidade volumétrica e da polarizabilidade eletrônica indicam que a adição de samário provoca uma modificação nas unidades estruturais do vidro. Os dados de FTIR indicaram a presença de grupos borato trigonal e tetraédrico. Os valores de N_4 revelaram que a codopagem com $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{Sm}_2\text{O}_3$ favoreceu a conversão de unidades estruturais BO_4 para BO_3 . A partir das análises de DTA foi observada uma pequena mudança nos valores de T_g e T_x das amostras com o aumento da concentração de Sm_2O_3 . As bandas de absorção óptica observadas foram atribuídas às transições do Eu^{3+} e Sm^{3+} , do estado fundamental ${}^6\text{H}_{5/2}$ e ${}^7\text{F}_0$, respectivamente, para vários estados excitados. Os resultados de excitação revelaram picos de excitação em 405 nm e 488 nm. Os espectros de luminescência, obtidos ao excitar as amostras em 405 e 488 nm, exibem bandas distintas de emissão do Eu^{3+} e Sm^{3+} na região do visível. A transferência de energia do nível ${}^4\text{G}_{5/2}$ do Sm^{3+} para o nível ${}^5\text{D}_0$ do Eu^{3+} foi verificada por meio dos resultados de luminescência. Nenhum declínio expressivo é observado na intensidade de emissão do Sm^{3+} e Eu^{3+} com o aumento da temperatura, até 480 K. O tempo de vida radiativo da transição ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ diminuiu com o aumento da concentração de Sm_2O_3 , devido às interações ion-ion e a transferência de energia do Sm^{3+} para o Eu^{3+} . A taxa de transferência de energia (η) dos íons Sm^{3+} para Eu^{3+} foi calculada utilizando o tempo de decaimento da emissão do Sm^{3+} em vidros dopados com Sm^{3+} e codopados $\text{Eu}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ em 488 nm. O mecanismo de transferência de energia do Sm^{3+} para Eu^{3+} é de natureza dipolo-dipolo, o que foi confirmado pela equação de transferência de energia de Dexter e pela teoria de Reisfeld sobre as curvas de decaimento. Os resultados indicam que a transferência de energia do Sm^{3+} para Eu^{3+} é eficiente, que estes vidros possuem uma excelente combinação de propriedades estruturais, ópticas e térmicas, com grande potencial para aplicações em dispositivos ópticos sintonizáveis na região do visível.

Palavras chaves: vidros, codopagem, európio, samário, vidros ópticos.

Abstract

Rare-earth (RE) codoped glasses have been strongly studied due to its optical properties. Investigations in rare-earth ions codoped glass, such as Sm^{3+} and Eu^{3+} ions, has increased significantly due to the demand by new light sources. In this work Sm^{3+} and Eu^{3+} codoped CaBAI glasses were synthesized and characterized. The samples with composition of $(23-x)\text{CaO} - 50\text{B}_2\text{O}_3 - 15\text{Al}_2\text{O}_3 - 10\text{CaF}_2 - 2\text{Eu}_2\text{O}_3 - x\text{Sm}_2\text{O}_3$, with Samarium concentration varying from 0.5 to 3 wt%, have been prepared by using melt-quenching method in air atmosphere. The glasses were prepared with a fixed concentration of Eu_2O_3 and different concentrations of Sm_2O_3 in order to understand the influence of Sm^{3+} and Eu^{3+} on the optical and spectroscopic properties of the samples. The amorphous nature of these samples was confirmed by X-ray diffraction (XRD). The increase in the volumetric density and electronic polarizability values indicated that the addition of samarium causes a modification in the structural units of the glass. The FTIR spectroscopies indicated the existence of trigonal and tetrahedral borate groups. The N_4 values revealed that $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{Eu}_2\text{O}_3$ codoping favored the conversion of structural units from BO_4 to BO_3 . From DTA analysis was observed a small change of T_g , T_x values with the increase of Sm_2O_3 . The absorption bands were attributed to Eu^{3+} and Sm^{3+} , transitions from the ground state $^6\text{H}_{5/2}$ and $^7\text{F}_0$ to the various excited states. Excitation results showed excitation peaks at 405 nm and 488 nm. The luminescence spectra, under 405 and 488 nm excitation, exhibit characteristic emission bands of Eu^{3+} and Sm^{3+} . The energy transfer from the level $^4\text{G}_{5/2}$ of Sm^{3+} to the $^5\text{D}_0$ level of Eu^{3+} was verified by means of the luminescence results. With the addition of Sm^{3+} , emission intensity of Eu^{3+} has been enhanced due to migration of Sm^{3+} excitation energy. No expressive decrease was observed in the emission intensity of Sm^{3+} and Eu^{3+} due to increase of temperature, up to 480 °K. A decrease in lifetime of $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ transition with the increase of the Sm_2O_3 was observed, due ion-ion interactions and energy transfer from Sm^{3+} to Eu^{3+} . The energy transfer efficiency (η) from Sm^{3+} to Eu^{3+} ions was estimated using the luminescence lifetimes of Sm^{3+} doped glasses with and without Eu^{3+} in 488 nm. The mechanism for energy transfer from Sm^{3+} to Eu^{3+} was studied by Dexter energy transfer equation and Reisfeld's theory on decay curves, which presented dipole-dipole nature. The above mentioned results show that the $\text{Eu}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ codoped CaBAI glasses have a good combination of thermal, structural and optical properties and be promising candidates to development of optical devices.

Keywords: glasses, codoped, europium, samarium, optical glasses.

Lista de Figuras

Figura 1. Processo de vitrificação e cristalização em função da temperatura[7].	15
Figura 2. Representação esquemática bidimensional da estrutura de: (a) um composto cristalino “ A_2O_3 ”; (b) a forma vítrea do mesmo composto.[20].	17
Figura 3. Representação da estrutura vítrea do grupo boroxol (B_3O_6)(Adaptado[22]).	18
Figura 4. Representação esquemática de diferentes unidades estruturais presentes em vidros boratos: (a) grupo diborato; (b) grupo triborato; (c) grupo BO_4 ; (d) grupo ortoborato;(e) grupo piroborato; (f) grupo pentaborato; (g) grupo dipentaborato; (h) cadeia de metaborato; (i) anel de metaborato (Adaptada[28]).	19
Figura 5. Diagrama esquemático do desdobramento dos níveis de energia dos íons terras raras trivalentes devido às interações eletrostática, spin-órbita e campo ligante[37].	21
Figura 6. Diagrama dos níveis de energia do samário e suas respectivas emissões, sendo bombeado por um laser de 405 nm.(Adaptado[44]).	22
Figura 7. Diagrama dos níveis de energia do Eu^{3+} (Adaptado[48]).	23
Figura 8. Espectro de luminescência do vidro lítio-borato codopado Sm^{3+} e Eu^{3+} excitados em 400nm[16].	24
Figura 9. Espectro de fotoluminescência de vidros boratos (a) dopados com Sm^{3+} (b) dopados com Eu^{3+} (c) codopados com Sm^{3+}/Eu^{3+} [50].	25
Figura 10. Espectro de excitação ($\lambda_{em}= 612$ nm) do vidro KFP codopado com Sm^{3+}/Eu^{3+} [51].	26
Figura 11. Espectro de emissão do vidro KFP codopado com Sm^{3+}/Eu^{3+} em diferentes comprimentos de onda de excitação[51].	27
Figura 12. Esquema de excitação, emissão e transferência de energia em vidro KFP codopado com Sm^{3+}/Eu^{3+} [51].	27
Figura 13. Espectro de emissão de vidro ZPBT codopado com Sm^{3+} : Eu^{3+} [52].	28
Figura 14. Representação esquemática da transferência de energia entre o doador e aceitador: a) transferência radiativa ressonante, b) transferência não radiativa ressonante, c) transferência não radiativa assistida por fônons e d) relaxação cruzada[7].	30
Figura 15. Figura representativa de um gráfico obtido meio da análise térmica diferencial (DTA) para a amostra 1Sm2Eu, no qual pode-se observar os pontos de T_g , T_x e T_p	35
Figura 16. Esquema da montagem utilizada para as medidas de índice de refração.	37

Figura 17. Aparato experimental para medidas de luminescência.	40
Figura 18. Curvas das cores padrões CIE para $X(\lambda)$, $Y(\lambda)$ e $Z(\lambda)$ [79].	41
Figura 19. Diagrama de cromaticidade do CIE (Adaptado [81]).	42
Figura 20. Esquema de montagem do aparato para realização das medidas de luminescência em função da temperatura.....	43
Figura 21. Curva de decaimento da emissão para amostra 2Eu2Sm em 300 K.	44
Figura 22. Aparato experimental para as medidas do tempo de vida das amostras.	45
Figura 23. Esquema experimental para as medidas de luminescência com excitação em 488 nm.	46
Figura 24. Fotos dos vidros CaBAI base e codopados com Eu_2O_3 e Sm_2O_3	47
Figura 25. Espectro de raios-X das amostras de vidros CaBAI base e dopados com Eu_2O_3 e Sm_2O_3	48
Figura 26. Densidade e volume molar em função da concentração de Sm_2O_3	49
Figura 27. Espectro FTIR de vidros CABAI-Base e codopados com $\text{Eu}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$	50
Figura 28. Espectro de FTIR deconvoluído do vidro 1Sm2Eu.	51
Figura 29. Fração de boro tetracoordenado (N_4) em função da concentração de Sm_2O_3	52
Figura 30. Calor específico de vidros CaBAI em função da concentração de Sm_2O_3	54
Figura 31. Índice de refração em função da concentração de Sm_2O_3	55
Figura 32. Polarizabilidade eletrônica em função da concentração de Sm_2O_3	56
Figura 33. Coeficiente de absorção do vidro CaBAI-Base.....	57
Figura 34. Coeficiente de Absorção para vidros CaBAI codopados com Eu_2O_3 e Sm_2O_3 . No inset é mostrado o coeficiente de absorção para a transição ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{3/2}$ (402 nm).	58
Figura 35. Espectro de excitação normalizados dos vidros 2Eu e 2Sm2Eu monitorando a emissão em 613 nm.	59
Figura 36. Espectro de emissão dos vidros CaBAI codopados com Eu_2O_3 e Sm_2O_3	60
Figura 37. Espectro de emissão dos vidros CaBAI dopados com Eu_2O_3 , Sm_2O_3 e codopados com Eu_2O_3 - Sm_2O_3	61
Figura 38. Diagramas de nível de energia e transições dos íons Sm^{3+} e Eu^{3+} . O processo de transferência de energia do Sm^{3+} para o Eu^{3+} é indicado[109].	62
Figura 39. Identificação das coordenadas de emissão no diagrama de cromaticidade CIE 1931 para vidros CaBAI dopados com Eu_2O_3 e codopados com Eu_2O_3 - Sm_2O_3	63
Figura 40. Luminescência em função da temperatura para a amostra 2Sm2Eu.....	64
Figura 41. Intensidade de emissão em 598 (${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{H}_{7/2}$) e 610 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) para os vidros CaBAI codopados com $\text{Eu}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ em função da temperatura.	65

Figura 42. Tempo de vida radiativo em função da concentração de Sm_2O_3	66
Figura 43. Distância entre os íons Sm-Sm em função da concentração de Sm_2O_3	67
Figura 44. Distância interiônica em função do tempo de vida radiativo das amostras CaBAI codopadas com $\text{Eu}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$	68
Figura 45. Espectro de emissão dos vidros CaBAI codopados com $\text{Eu}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ com excitação em 488nm.	69
Figura 46. Tempo de vida radiativo com feixe de excitação em 488 nm em função da concentração de Sm_2O_3	70
Figura 47. Variação da distância interiônica Sm-Eu e eficiência da transferência de energia de vidros CaBAI codopados com $\text{Eu}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ em função da concentração de Sm_2O_3	72
Figura 48. Eficiência de transferência de energia em função distância $\text{Eu}^{3+}\text{-Sm}^{3+}$ de vidros CaBAI codopadas com $\text{Eu}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$	73
Figura 49. A dependência do tempo de vida ($\tau d_0/\tau_0$) em função da concentração [$\text{CSm}3 + \text{Eu}3 +]n/3$ de Sm^{3+} quando $n = 6$, $n = 8$ e $n = 10$	74
Figura 50. Desenho em perspectiva e detalhamento do calorímetro de relaxação térmica [6].	87
Figura 51. Esquema da montagem do calorímetro para realização das medidas de calor específico [6].	88

Índice de tabelas

Tabela 1. Número atômico, símbolo químico, configuração eletrônica neutra e trivalente dos íons terras-raras [33].	20
Tabela 2. Nomenclatura e composição (% em peso e % mol) das amostras preparadas.	31
Tabela 3. Nomenclatura e composição (% em peso e % mol) das amostras 2Sm e 2Eu.	31
Tabela 4. Dados de DTA para os vidros CaBAI-base e codopados com Eu_2O_3 e Sm_2O_3 .	53
Tabela 5. Tempo de vida (τ), eficiência da transferência de energia (η) e distância interiônica Eu-Sm de vidros CaBAI codopados com $\text{Eu}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$, com excitação em 488 nm, monitorando a emissão em 598 nm.	71

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
2.1 VIDROS.....	15
2.2 VIDROS CÁLCIO BOROALUMINATO	18
2.3 TERRAS RARAS	19
2.4 TERRA RARA SAMÁRIO.....	21
2.5 TERRA RARA EURÓPIO	23
2.6 A CODOPAGEM $Sm^{3+}: Eu^{3+}$	24
2.7 PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA.....	29
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	31
3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	32
3.2.1 Caracterização Estrutural	32
3.2.1.1 Difratomia de Raios X.....	32
3.2.1.2 Densidade volumétrica (ρ).....	33
3.2.1.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	34
3.2.2 Caracterização térmica	34
3.2.2.1 Análise Térmica Diferencial (DTA)	34
3.2.2.2 Calor específico	36
3.2.3 Caracterização de propriedades ópticas e espectroscópicas.....	36
3.2.3.1 Índice de refração.....	36
3.2.3.2 Espectroscopia de Absorção Óptica.....	38
3.2.3.3 Excitação.....	39
3.2.3.4 Luminescência e Cromaticidade com excitação em 405 nm.....	39
3.2.3.5 Luminescência em função da temperatura com excitação em 405 nm.....	42
3.2.3.6 Tempo de vida radiativo com excitação em 405 nm	43
3.2.3.7 Luminescência e tempo de vida com excitação em 488 nm.....	45
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47

4.1	CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS	47
4.1.1	Difratometria de Raios-X	47
4.1.2	Densidade volumétrica	48
4.1.3	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	49
4.2	CARACTERIZAÇÕES TÉRMICAS	52
4.2.1	Análise Térmica Diferencial (DTA)	52
4.2.2	Calor específico (Cp)	53
4.3	CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS E ESPECTROSCÓPICAS	54
4.3.1	Índice de Refração	54
4.3.2	Espectroscopia de Absorção Óptica	56
4.3.3	Espectros de Excitação	58
4.3.4	Luminescência e Cromaticidade com feixe de excitação em 405 nm	59
4.3.5	Luminescência em função da temperatura com excitação em 405 nm	63
4.3.6	Tempo de vida radiativo com excitação em 405 nm	65
4.3.7	Luminescência com excitação em 488 nm	68
4.3.8	Tempo de vida com feixe de excitação em 488 nm	70
5.	CONCLUSÕES	75
	REFERÊNCIAS	76

1. Introdução

O vidro, do latim *vitrum*, refere-se a um dos materiais mais antigos conhecidos pelo homem. Considerado um material nobre por excelência, teve sua origem marcada em torno de 4000 a. C. A aplicabilidade do vidro é diversificada, sendo utilizado para fins domésticos, comerciais, industriais e tecnológicos. Essa diversidade de aplicações tem incentivado a pesquisa para obtenção de novos materiais vítreos com propriedades diferenciadas[1,2].

Atualmente as pesquisas na área de vidros buscam desenvolver materiais com novas funcionalidades, tais como alta resistência mecânica, atividade biológica, boas propriedades ópticas ou catalíticas, e/ou que combinem essas características. Uma das áreas que mais se expandiu nos últimos anos teve como objetivo o desenvolvimento de materiais com propriedades especiais, que possam vir a ser usados em aplicações tecnológicas específicas e sofisticadas[3–5].

Uma classe de materiais vítreos que tem despertado grande interesse científico é a dos vidros ópticos. O desenvolvimento de vidros ópticos para utilização na região espectral do visível e do infravermelho próximo e médio permite a fabricação de instrumentos como lasers, moduladores, guias de ondas, etc. Para a obtenção de propriedades que possibilitem algumas destas aplicações faz-se necessário a dopagem de matrizes vítreas[3,6,7].

Os dopantes mais utilizados nos materiais vítreos são os íons terras-raras. Quando íons terras-raras são introduzidos em uma matriz vítrea, eles podem induzir alterações nas propriedades desse material, gerando assim modificações em suas propriedades ópticas, estruturais e térmicas[2,8].

Os vidros de interesse neste trabalho são da família Cálcio-BoroAluminato (CaBAI), os quais apresentam diversas características desejáveis em vidros ópticos, tais como baixa temperatura de síntese, boa estabilidade térmica, elevada resistência química, excelentes propriedades mecânicas e térmicas, índice de refração relativamente alto e boa capacidade de incorporação de dopantes[9,10].

Vidros CaBAI dopados com íons terras raras têm sido intensamente estudados devido às suas aplicações luminescentes, objetivando principalmente a obtenção de matrizes de estado sólido para dispositivos lasers que operem na região do visível[9,11,12]. Estudos realizados no Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica (LEOF), da Universidade federal do Maranhão (UFMA), obtiveram bons resultados para o vidro CaBAI dopado com Eu^{3+} e

Sm^{3+} (separadamente), como vários níveis de emissão no visível quando dopado com Sm^{3+} e tempo de vida longo (ms) na dopagem com Eu^{3+} [12,13].

Apesar dos bons resultados obtidos, algumas transições do európio, como a $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$, têm intensidades muito baixas e raramente são observadas. Diante disso, vários autores buscam sensibilizar o Eu^{3+} com outros íons terras raras, para aumentar sua emissão. Íons doadores, tais como, o Samário (Sm^{3+}), são adicionados à matriz para aumentar a absorção de bombeamento e, por meio da transferência de energia, aumentar a intensidade de luminescência do Eu^{3+} [14–16].

Nesse contexto e, diante dos resultados dos trabalhos citados, este trabalho tem como objetivo a síntese e a caracterização de vidros de base CaBAI com composição $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$, codopados com 2 % em peso de Eu_2O_3 e concentrações de 0,5%; 1%; 2% e 3% em peso de Sm_2O_3 , avaliando suas propriedades estruturais, ópticas e espectroscópicas, observando as alterações nas propriedades dos vidros codopados, com relação ao vidro base e os vidros dopados.

2. Fundamentação teórica

2.1 Vidros

O vidro é um material tão comum nas nossas vidas que, na maioria das vezes, não nos damos conta da sua importância. Para isso, basta olharmos ao nosso redor e verificamos que vários objetos de nosso cotidiano são fabricados com vidro. São utilizados para fins domésticos, comerciais, industriais e tecnológicos. Mas, o que é o vidro?

Segundo Elliott (1990)[17] “vidros são materiais amorfos que não apresentam ordem translacional de longo alcance (periodicidade), exibindo uma região de transição vítrea”. Transição vítrea pode ser definida como o fenômeno pelo qual uma fase amorfa sólida exhibe, devido à mudança de temperatura, uma variação repentina na derivada das propriedades termodinâmicas em relação a suas fases líquida e cristalina. A transição vítrea é discutida detalhadamente com o auxílio do diagrama da Figura 1.

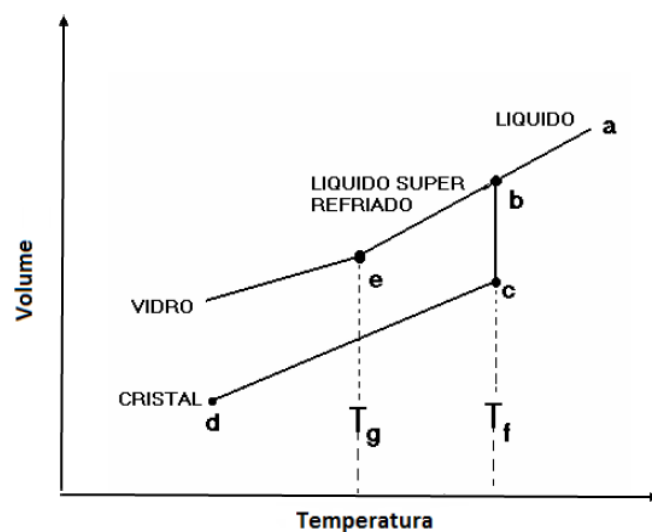


Figura 1. Processo de vitrificação e cristalização em função da temperatura[7].

Todo material possui uma temperatura característica de fusão. O estado em que o material vai estar, acima de sua T_f é o líquido e abaixo é o sólido. Observando na Figura 1, o líquido ao ser resfriado a partir do estado **a**, diminuirá seu volume uniformemente ao longo da linha **ab**. Este decréscimo junto com a diminuição da temperatura é devido a mudanças na estrutura do material fundido que resulta em maior compactação à medida que a temperatura cai. Para temperaturas próximas a temperatura de fusão (T_f), pode ocorrer cristalização, desde que o material seja resfriado lentamente. O volume diminuirá abruptamente de **b** até **c**, pois as

moléculas que antes estavam soltas, passam a se ordenar na forma de cristais, e em seguida, o sólido se contrairá com a queda de temperatura ao longo de **cd**. A reta **cd** tem menor inclinação que a **ab**, pois no estado sólido os átomos estão arranjados na forma de cristais e tem menor liberdade de movimentação[7,18].

Também pode ocorrer mudanças estruturais rápidas com o decréscimo repentino da temperatura, aumentando assim, a viscosidade até que ocorra uma atenuação no declive na curva. A temperatura que ocorre este declive, ponto **e**, é chamada de temperatura de transição vítrea (T_g), abaixo dele o comportamento do material é de um sólido e é o vidro que conhecemos, e acima é de um líquido. Mas, como esta temperatura não é bem definida, pois depende da taxa de resfriamento, é mais correto se referir a um intervalo de temperatura de transição[7,18].

Um das primeiras teorias sobre a formação de vidros foi baseada nas observações de Goldschmidt, em 1926. Ele verificou que vidros com fórmula R_nO_m tinham mais facilidade de se formar quando a razão entre o raio iônico do cátion, R , e o íon oxigênio se encontram na faixa entre 0,2 e 0,4. Visto que as razões nessa faixa tendem a produzir cátions circundados por quatro átomos de oxigênio, Goldschmidt acreditava que apenas vidros com configuração tetraédrica pudessem ser formados[3,19].

Pouco tempo depois, em 1932, Zachariasen[19] publicou um trabalho que ampliou as ideias de Goldschmidt, e tentou explicar porque certos números de coordenação podem favorecer a formação do vidro. Ele assumiu que o arranjo atômico nos vidros se estende em uma estrutura de rede tridimensional e que são mantidos juntos pelas mesmas forças que em um cristal, porém, com ausência de periodicidade e simetria a longo alcance. Na Figura 2, temos uma ilustração de um cristal " A_2O_3 " e sua representação na forma vítrea, em que podemos observar a ausência de simetria e periodicidade.

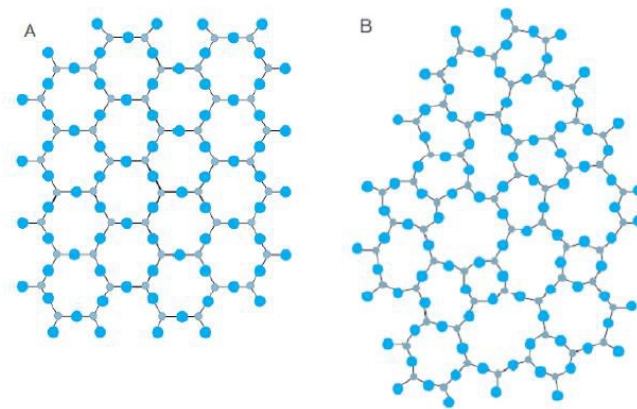


Figura 2. Representação esquemática bidimensional da estrutura de: (a) um composto cristalino “ A_2O_3 ”; (b) a forma vítrea do mesmo composto.[20].

Considerando que uma rede aleatória é necessária à formação dos vidros óxidos simples, Zachariasen[21] estabeleceu um modelo considerando os arranjos estruturais que poderiam formar uma rede vítrea, que estão descritos abaixo:

- 1 – O átomo de oxigênio não pode estar ligado a mais de dois cátions;
- 2 – O número de átomos de oxigênio em torno do cátion deve ser pequeno;
- 3 – O poliedro do oxigênio compartilha vértices, mas não faces e arestas;
- 4 – Pelo menos três vértices em cada poliedro devem ser compartilhados, o que dá um caráter tridimensional à rede.

Zachariasen[21] também generalizou suas regras para vidros óxidos afirmando que um vidro óxido complexo pode ser formado se:

- 5 – A amostra contiver uma alta porcentagem de cátions circundados por oxigênios tetraedros ou triângulos;
- 6 – Os tetraedros ou triângulos compartilhem apenas vértices entre si;
- 7 – Alguns átomos de oxigênio se ligarem a apenas dois cátions da rede e não formarem ligações com outros cátions.

Por fim, ele observa que as condições citadas acima são requisitos para que um vidro possa se formar, mas é necessário que o fundido seja resfriado de maneira adequada para que isso ocorra.

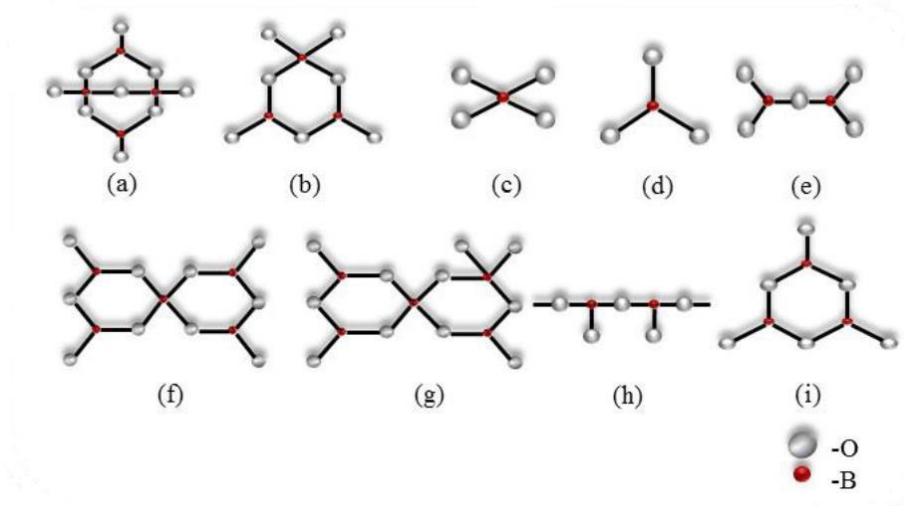


Figura 4. Representação esquemática de diferentes unidades estruturais presentes em vidros boratos: (a) grupo díborato; (b) grupo triborato; (c) grupo BO_4 ; (d) grupo ortoborato; (e) grupo piroborato; (f) grupo pentaborato; (g) grupo dipentaborato; (h) cadeia de metaborato; (i) anel de metaborato (Adaptada[28]).

O óxido de boro é o principal elemento formador de rede do sistema vítreo Calcio Boro Aluminato. Este sistema foi produzido primeiramente por Sir Herbert Jackson, em 1973, no *British Association Scientific Instruments Research RRAS* e cunhou o nome de vidro CaBAI[29].

Neste trabalho, para formar o vidro CaBAI, são adicionados ao óxido de boro, o CaO , o Al_2O_3 e o CaF_2 . O CaO e o Al_2O_3 atuam como modificadores de rede, melhoram a durabilidade química e mantêm a facilidade de fusão do material. O fluoreto de cálcio, possui função de agente finalizante, removendo as bolhas de ar da massa fundida do vidro. Além disso, o CaF_2 , segundo a literatura, ainda pode diminuir a energia de fônons das bases nas quais é incorporado, resultando em uma maior eficiência da luminescência. Materiais vítreos com essa composição apresentam excelentes propriedades, como boa estabilidade química, baixa temperatura de síntese, boa estabilidade térmica, boa aptidão para formação de vidro e boa capacidade de incorporação de dopantes[5,10,29,30].

2.3 Terras raras

Os íons lantanídeos, também denominados de elementos terras raras, são formados pelos 15 elementos químicos cujos números atômicos vão de 57, para o lantânio (La), até 71, para o Lutécio (Lu). A esses são incluídos, o ítrio ($Z=39$) e o escândio ($Z=21$), pois possuem

propriedades físico-químicas e características de ocorrência semelhantes, totalizando 17 elementos[31].

Os elementos terras raras, com exceção do escândio e ítrio, possuem configuração eletrônica base do Xenônio ($[\text{Xe}] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$), com dois ou três elétrons mais externos ($6s^2$ ou $5d6s^2$), em que os elétrons da subcamada 4f incompleta varia de 1 até 14[31,32]. A Tabela 1 mostra as distribuições eletrônicas para os íons lantanídeos.

Tabela 1. Número atômico, símbolo químico, configuração eletrônica neutra e trivalente dos íons terras-raras [33].

Número Atômico	Elemento químico	Símbolo químico	Configuração Eletrônica Neutra	Configuração Eletrônica do íon Trivalente
57	Lantânio	La	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^0 5d^1$	$[\text{Xe}] 4f^0$
58	Cério	Ce	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^1$	$[\text{Xe}] 4f^1$
59	Praseodímio	Pr	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^3$	$[\text{Xe}] 4f^2$
60	Neodímio	Nd	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^4$	$[\text{Xe}] 4f^3$
61	Promécio	Pm	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^5$	$[\text{Xe}] 4f^4$
62	Samário	Sm	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^6$	$[\text{Xe}] 4f^5$
63	Európio	Eu	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^7$	$[\text{Xe}] 4f^6$
64	Gadolínio	Gd	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^7 5d^1$	$[\text{Xe}] 4f^7$
65	Térbio	Tb	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^9$	$[\text{Xe}] 4f^8$
66	Disprósio	Dy	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{10}$	$[\text{Xe}] 4f^9$
67	Hólmio	Ho	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{11}$	$[\text{Xe}] 4f^{10}$
68	Érbio	Er	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{12}$	$[\text{Xe}] 4f^{11}$
69	Túlio	Tm	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{13}$	$[\text{Xe}] 4f^{12}$
70	Itérbio	Yb	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14}$	$[\text{Xe}] 4f^{13}$
71	Lutécio	Lu	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^1$	$[\text{Xe}] 4f^{14}$

Os elementos terras raras podem apresentar-se nos estados de oxidação +2, +3 e +4. Nos vidros, os íons TR encontram-se, geralmente nas valências +2 e +3, em que a camada opticamente ativa é a 4f. Os íons trivalentes (+3) são diferenciados apenas pela quantidade de elétrons no orbital 4f, que são blindados eletrostaticamente pelas camadas mais externas $5s^2$ e $5p^6$ devido ao fato das funções de onda dos elétrons 4f terem raio médio inferior ao das funções

5s e 5p. Tal característica resulta na fraca interação dos elétrons 4f com o campo ligante e suas propriedades eletrônicas são pouco afetadas pelo ambiente externo[34,35].

A camada 4f incompleta confere aos íons terras raras grande número de níveis de energia, os quais são estabelecidos por meio de três tipos de interações que permitem a degenerescência do nível 4f: a interação coulombiana, que desdobra cada nível em $2S+1L$ termos, sendo L o momento angular total e S o momento angular de spin total; pela interação spin-órbita, em que as degenerescências do L são desdobradas em J níveis; e pela interação dos elétrons com o campo ligante, em que cada nível J desdobra-se em $2J + 1$ subníveis. Estes subníveis estão separados, em energia, em 10^2 cm^{-1} . O número real de subníveis depende da simetria local e do número de elétrons envolvidos no sistema (Figura 5)[7,36].

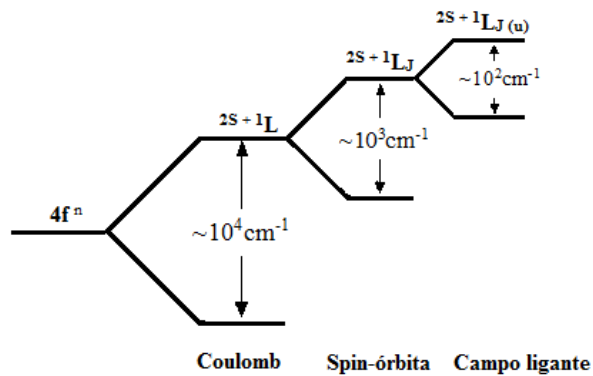


Figura 5. Diagrama esquemático do desdobramento dos níveis de energia dos íons terras raras trivalentes devido às interações eletrostática, spin-órbita e campo ligante[37].

Os níveis de energia dos íons terras raras podem gerar emissões desde o infravermelho até o ultravioleta. Essas emissões são atribuídas às transições internas dentro do nível 4f, pelo mecanismo de dipolo elétrico. A explicação para essas transições foi feita por B. R. Judd[38] e G. S. Ofelt[39], em 1962 e é conhecida como teoria de Judd-Ofelt. Detalhes sobre essa teoria podem ser obtidos nas referências[32,38,39].

2.4 Terra rara samário

O elemento químico samário é representado na tabela periódica pelo símbolo Sm, possui número atômico 62, massa atômica 150,36 g/mol, ponto de fusão 1074 °C e configuração eletrônica [Xe] $6s^2 4f^6$. Este elemento terra rara pode apresentar estados de oxidação +2 e +3[40].

Dentre todos os íons terras-raras, o íon Sm^{3+} é um dos mais interessantes quando se diz respeito a propriedades fotoluminescentes, pois apresentam amplas bandas de emissão devido às transições ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$, ${}^6\text{H}_{7/2}$, ${}^6\text{H}_{9/2}$, ${}^6\text{H}_{11/2}$, respectivamente. A mais intensa ocorre em aproximadamente 600 nm, correspondente a transição ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$, que apresenta emissão na região laranja do espectro eletromagnético. Além disso, o *gap* de energia entre o nível de emissão ${}^4\text{G}_{5/2}$ e o subnível ${}^6\text{F}_{11/2}$ é de aproximadamente 7000 cm^{-1} , o que reduz bastante a perda por fônons e permite a aplicação de íons Sm^{3+} em matrizes vítreas com alta energia de fônons, como os vidros boratos ($1350\text{-}1480 \text{ cm}^{-1}$)[41–43]. O diagrama de energia do Sm^{3+} pode ser observado na Figura 6.

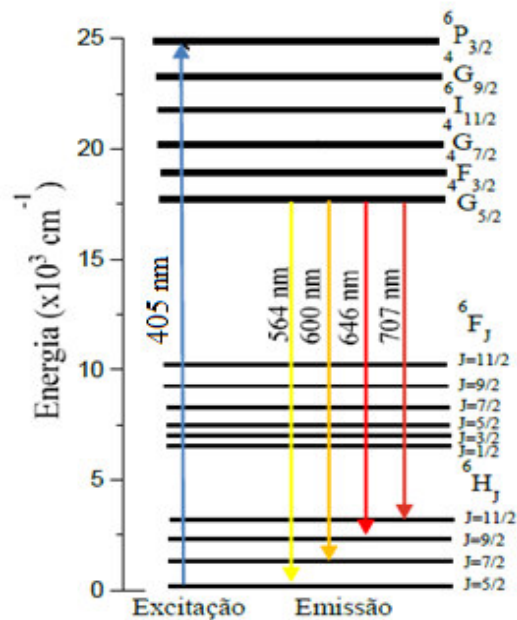


Figura 6. Diagrama dos níveis de energia do samário e suas respectivas emissões, sendo bombeado por um laser de 405 nm. (Adaptado[44])

Devido a estas propriedades, os íons de Sm^{3+} têm motivado pesquisas para várias aplicações, como lasers visíveis, armazenamento óptico de alta densidade, LEDs, sensores de temperatura e displays coloridos[41,45].

2.5 Terra rara európio

O elemento európio é representado na tabela periódica com o símbolo Eu. Possui número atômico $Z=63$, distribuição eletrônica $[\text{Xe}] 4f^7 6s^2$ e o estado de ionização mais comum é o trivalente (Eu^{3+}), podendo também ser encontrado na forma bivalente (Eu^{2+})[46].

Dentre os elementos terras raras, o Eu^{3+} é um dos que possuem maior capacidade de emissão. Exibe intensa luminescência no vermelho, com bandas de emissão bem definidas. Suas transições ocorrem do nível $^5\text{D}_0$ para os níveis $^7\text{F}_J$ ($J=0, 1, 2, 3, 4, 5$ e 6), sendo que as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$ possuem intensidade muito baixas e dificilmente são notadas nos espectros[47–49]. A Figura 7 mostra o diagrama de níveis de energia do európio, no qual são indicadas as transições e seus respectivos comprimentos de onda de emissão.

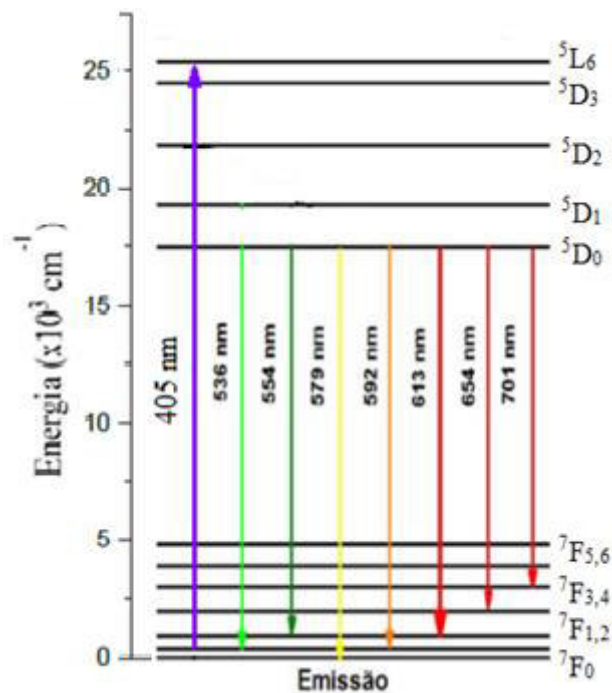


Figura 7. Diagrama dos níveis de energia do Eu^{3+} (Adaptado[48]).

Vidros contendo íons Eu^{3+} são frequentemente utilizados como eficientes fósforos vermelhos, como por exemplo, sensores de imagem de raios-X, monitores de plasma e lâmpadas fluorescentes livres de mercúrio devido a sua forte emissão no vermelho ($\sim 612\text{nm}$)[13].

2.6 A codopagem $\text{Sm}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$

As bandas de absorção do Eu^{3+} são relativamente fracas para comprimentos de ondas na região do visível. Por essa razão, íons sensibilizadores tais como, o Sm^{3+} , são adicionados na matriz para aumentar a eficiência de luminescência do európio, via transferência de energia.

A transferência de energia do Sm^{3+} para o Eu^{3+} é citada em um grande número de estudos de sistemas vítreos, como em fosfatos[15], boratos[14,50], lítio-boratos[16], potássio-fluorofosfato[51], dentre outros.

Elfayoumi et. al[16] analisou os espectros de fotoluminescência de vidros lítio-boratos codopados $\text{Sm}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ com diferentes concentrações de samário (Figura 8). Os resultados mostraram que quando a concentração de Sm^{3+} aumenta, não só aumenta a intensidade da emissão de Eu^{3+} (transição $5\text{D}_0 \rightarrow 7\text{F}_2$), mas também ocorrem picos adicionais em torno de 560nm, devido à emissão $\text{Sm}^{3+} 4\text{G}_{5/2} \rightarrow 6\text{H}_{5/2}$. Ele observou um alargamento na região de emissão do Eu^{3+} , consequência da transferência de energia do Sm^{3+} para este íon.

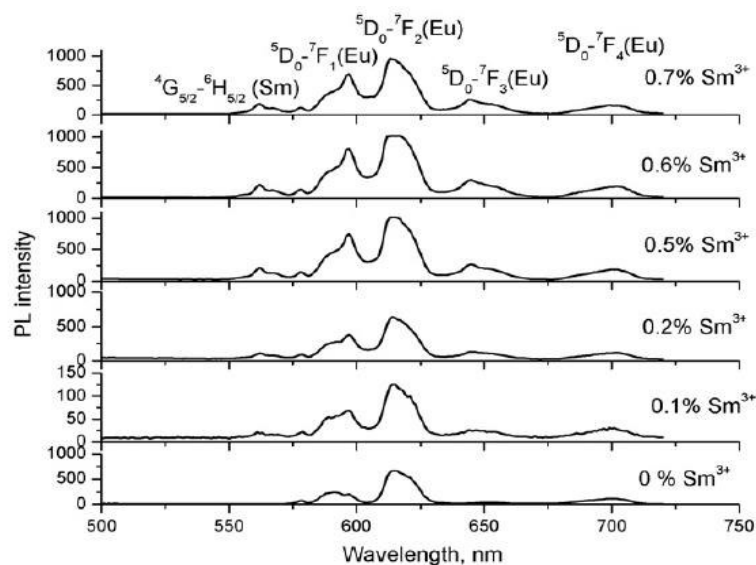


Figura 8. Espectro de luminescência do vidro lítio-borato codopado Sm^{3+} e Eu^{3+} excitados em 400nm[16].

Steudel et. al[50] estudou vidros boratos codopados com diferentes íons terras raras, entre eles o Sm^{3+} e o Eu^{3+} . O espectro de fotoluminescência dos vidros dopados com Sm^{3+} , com Eu^{3+} e codopados com $\text{Sm}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ são mostrados na Figura 9.

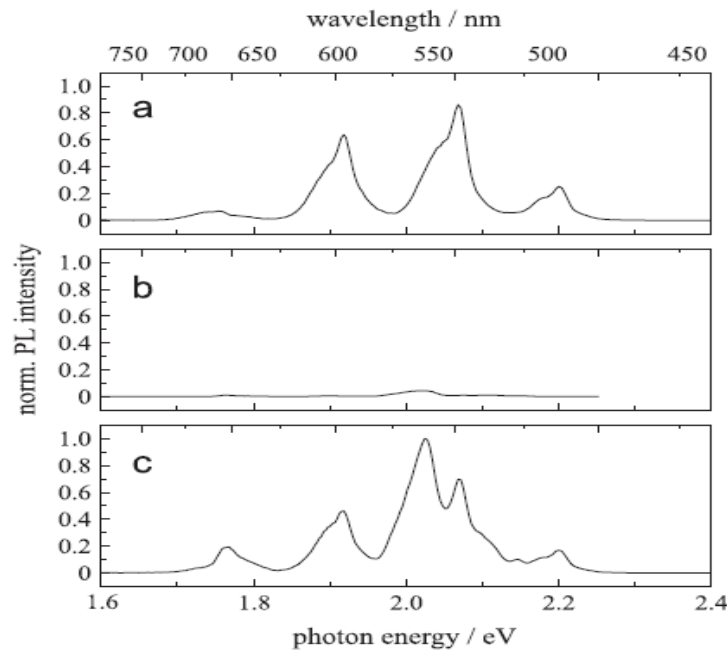


Figura 9. Espectro de fotoluminescência de vidros boratos (a) dopados com Sm^{3+} (b) dopados com Eu^{3+} (c) codopados com $\text{Sm}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ [50].

Para a excitação em 480 nm, o Sm^{3+} (a) tem uma forte banda de absorção devido à transição do estado fundamental $^6\text{H}_{5/2}$ para o estado excitado $^4\text{G}_{7/2}$. As emissões típicas relacionadas ao Sm^{3+} são fortes em intensidade. Para Eu^{3+} (b) a situação é diferente: com a excitação em 480nm, a emissão é de baixa intensidade, devido ao pequeno coeficiente de absorção de Eu^{3+} neste comprimento de onda. Para as amostras codopadas (c) o espectro de emissão exibe as emissões esperadas para o Sm^{3+} , mas também as emissões intensas relacionadas ao Eu^{3+} . Esse aumento de intensidade da emissão do európio mostra claramente que ocorre transferência de energia do Sm^{3+} para o Eu^{3+} .

Mais recentemente, em 2017, Kumar et. al[51], analisou as propriedades espectroscópicas e a transferência de energia em vidros potássio-flúor-fosfato codopados (KFP) com $\text{Sm}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$. A Figura 10 mostra o espectro de excitação da matriz de vidro KFP dopada com $\text{Sm}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$. A partir desta figura, observa-se que, além das bandas de excitação de íons Eu^{3+} , outras transições de excitação relacionadas aos íons Sm^{3+} também foram observadas. As bandas em 343, 397 e 440 nm correspondem às transições $^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{D}_{7/2}$, $^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^6\text{P}_{3/2}$ e $^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{M}_{17/2}$, respectivamente.

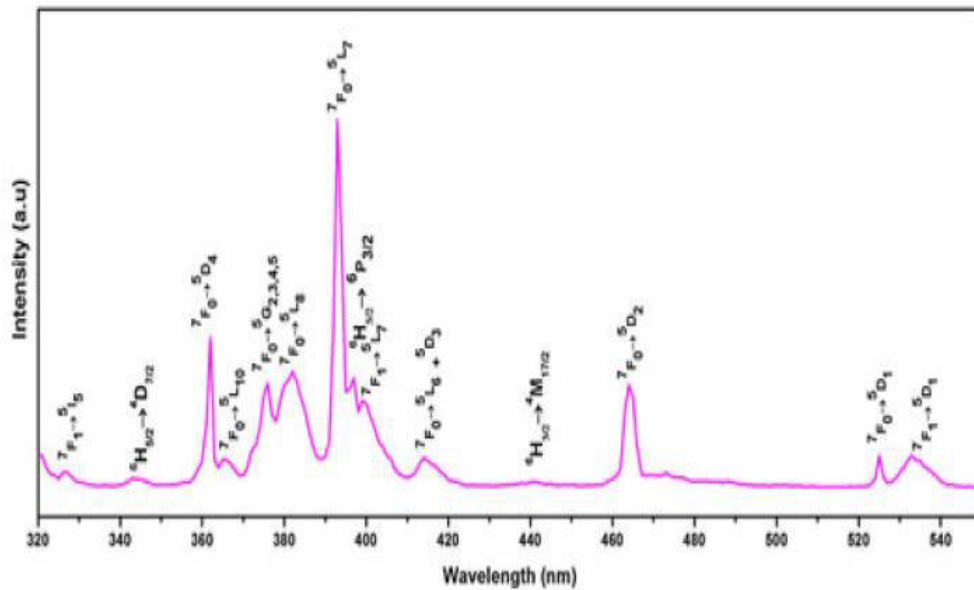


Figura 10. Espectro de excitação ($\lambda_{em}=612$ nm) do vidro KFP codopado com $\text{Sm}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ [51].

Os espectros de emissão do vidro KFP codopado com $\text{Sm}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ são mostrados na Figura 11. Nos espectros de emissão da matriz de vidro codopada $\text{Sm}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$, sob excitação em 344 nm (comprimento de onda em que o Eu^{3+} não é excitado), ($\text{Sm}^{3+}: 6\text{H}_{5/2} \rightarrow 4\text{D}_{7/2}$), apenas as bandas de emissão relacionadas com Eu^{3+} foram observadas. Após coexcitação sob 360 nm ($\text{Sm}: 6\text{H}_{5/2} \rightarrow 4\text{D}_{3/2}$ e $\text{Eu}: 7\text{F}_0 \rightarrow 5\text{L}_7$), 375 nm ($\text{Sm}: 6\text{H}_{5/2} \rightarrow 6\text{P}_{7/2}$ e $\text{Eu}: 7\text{F}_0 \rightarrow 5\text{G}_{2,3,4,5}$) e 393 nm ($\text{Sm}: 6\text{H}_{5/2} \rightarrow 4\text{L}_{15/2}$ e $\text{Eu}: 7\text{F}_0 \rightarrow 5\text{L}_7$) também foram observadas bandas de emissão relacionadas com Eu^{3+} . Observou-se também que, variando o comprimento de onda de excitação, as características da intensidade de emissão mudaram, e que a intensidade de emissão de sistemas codopados, aumentou em comparação com o vidro KFP dopado somente com Eu^{3+} . Assim, o Sm^{3+} atua como um sensibilizador eficiente para melhorar as propriedades de luminescência do vidro dopado Eu^{3+} , em que a energia de excitação de íons Sm^{3+} pode ser eficientemente transferida para o nível 5D_0 dos íons Eu^{3+} .

O nível de energia ${}^4G_{5/2}$ do Sm^{3+} é $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ superior ao nível 5D_0 do Eu^{3+} , e a chance de liberação de fônons para o processo ${}^4G_{5/2}(\text{Sm}^{3+}) \rightarrow {}^5D_0(\text{Eu}^{3+})$ é mais eficiente do que para a captura de fônons para o processo ${}^5D_0(\text{Eu}^{3+}) \rightarrow {}^4G_{5/2}(\text{Sm}^{3+})$ [51].

Recentemente, Kaushal & Jayasimhadri[52] estudaram a transferência de energia do Sm^{3+} para o Eu^{3+} em vidros ZPBT (Titanato de Bário Fosfato de Zinco). Os espectros de emissão dos vidros ZPBT codopados com Sm^{3+} (1% mol) e Eu^{3+} (0,0, 0,5, 1,0, 1,5 and 2,0 % mol) são apresentados na figura abaixo.

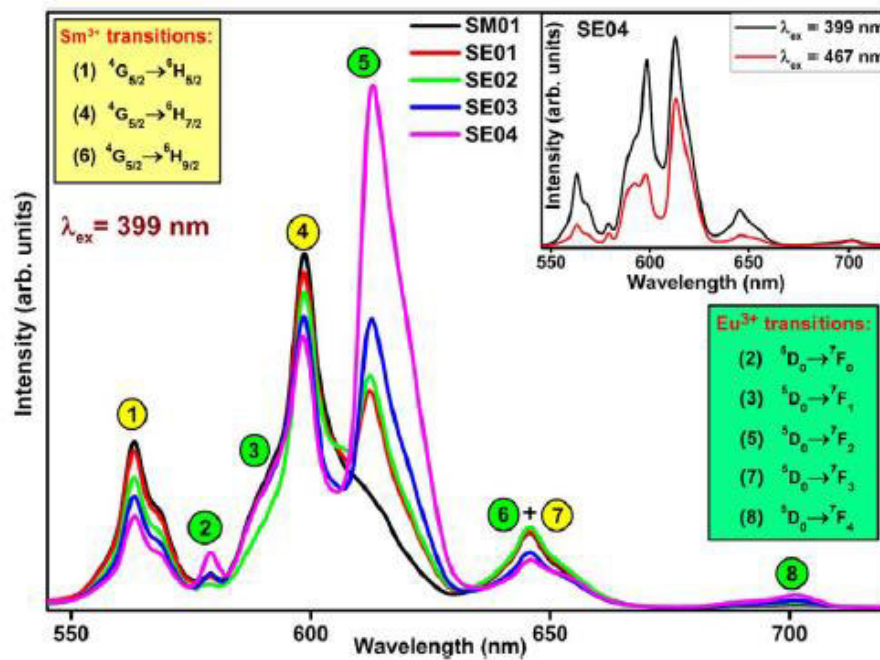


Figura 13. Espectro de emissão de vidro ZPBT codopado com Sm^{3+} : Eu^{3+} [52].

Para o vidro ZPBT dopado com 1% mol de Sm^{3+} sob excitação em 399 nm, somente os picos de emissão do Sm^{3+} foram observados, em 563, 599 e 645 nm. Quando codopado com Eu^{3+} - Sm^{3+} , além dos picos do Sm^{3+} , os picos de emissão do Eu^{3+} também foram observados em 577, 591, 613, 655 e 701 nm, correspondentes às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, respectivamente. Observa-se também que, à medida que a concentração de Eu_2O_3 aumenta, a intensidade dos picos do Eu^{3+} é melhorada, enquanto a intensidade de luminescência do Sm^{3+} diminui. A diminuição da intensidade de emissão do Sm^{3+} com aumento da concentração de Eu_2O_3 pode ser atribuída à transferência de energia do Sm^{3+} para o Eu^{3+} [52].

2.7 Processos de Transferência de energia

A transferência de energia (TE) entre íons terras-raras tem sido amplamente estudada devido à rica estrutura de níveis de energia que estes íons possuem. A transferência de energia é causada por interações entre os íons dopantes, como as interações de troca, reabsorção de radiação e as interações multipolares. A teoria de transferência de energia de Dexter em interações multipolares e a aproximação de Reisfeld são amplamente usadas para identificar o tipo de interação que rege a transferência de energia entre íons dopantes[53–57].

Os processos de TE envolvem transições radiativas e não radiativas e são explicados a partir da interação entre dois íons, em que a transferência de energia ocorre entre íons doadores e íons aceitadores. O processo radiativo consiste em duas etapas: a emissão de radiação pelo íon doador e a posterior absorção desta radiação pelo íon receptor. O processo não radiativo envolve simultaneamente o decaimento do doador e a excitação do receptor. Quatro processos básicos de transferência direta de energia entre íons terras raras podem ser observados [54,58]:

- **Transferência radiativa ressonante:** ocorre quando há emissão de fótons pelo doador e absorção destes fótons pelo aceitador. Os valores de *gap* de energia dos íons doador e aceitador são iguais e eles necessitam da mesma energia para serem excitados.
- **Transferência de energia não radiativa ressonante:** é a transferência de energia não radiativa entre o íon doador e aceitador por meio de interação eletromagnética, não envolvendo emissão de fótons. Pode haver a possibilidade de retorno da energia para o doador, processo conhecido com retrotransferência.
- **Transferência não-radiativa assistida por fônons:** ocorre quando a emissão não radiativa não apresenta condições de ressonância e há necessidade da interação de fônons para absorver ou fornecer o excesso de energia para manter o equilíbrio entre os íons.
- **Transferência por relaxação cruzada:** ocorre quando parte da energia de excitação do doador é transferida parcialmente para o aceitador, podendo ser íons da mesma espécie ou não. Neste caso os dois íons assumem um estado excitado intermediário.

A Figura 14 apresenta um diagrama energético que representa os possíveis mecanismos de transferência de energia entre o doador e aceitador.

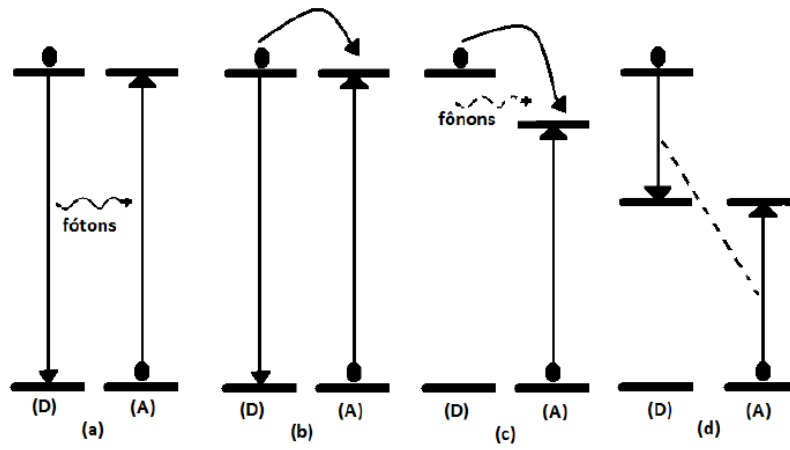


Figura 14. Representação esquemática da transferência de energia entre o doador e aceitador: a) transferência radiativa ressonante, b) transferência não radiativa ressonante, c) transferência não radiativa assistida por fônons e d) relaxação cruzada[7].

3. Materiais e Métodos

3.1 Preparação das amostras

As amostras do sistema vítreo CaO-Al₂O-B₂O₃-CaF₂, codopadas com íons Európio (Eu³⁺) e Samário (Sm³⁺), foram sintetizadas no Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica (LEOF) na Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais. As amostras foram produzidas por método de fusão-resfriamento (*melt-quenching*). Os processos de fusão foram realizados em fornos de atmosfera a ar, da marca Jung, modelo LF0061401. Os reagentes foram pesados em balança analítica de acordo com as composições apresentadas na tabela 2.

Tabela 2. Nomenclatura e composição (% em peso e % mol) das amostras preparadas.

Amostras	Composição											
	B ₂ O ₃ (%)		Al ₂ O ₃ (%)		CaO(%)		CaF ₂ (%)		Eu ₂ O ₃ (%)		Sm ₂ O ₃ (%)	
	p	mol	p	mol	p	mol	p	mol	p	Mol	p	mol
Base	50	50	15	10	25	31	10	9	-	-	-	-
0,5Sm2Eu	50	51,82	15	10,37	22,5	28,28	10	9,03	2	0,40	0,5	0,10
1Sm2Eu	50	52,09	15	10,43	22	27,80	10	9,08	2	0,40	1	0,20
2Sm2Eu	50	52,65	15	10,54	21	26,82	10	9,17	2	0,41	2	0,41
3Sm2Eu	50	53,22	15	10,65	20	25,82	10	9,27	2	0,41	3	0,62

Para fins de comparação, utilizaremos em todo este trabalho amostras dopadas apenas com Sm₂O₃ e Eu₂O₃ (não codopadas), preparadas em trabalhos anteriores, sob as mesmas condições que as amostras preparadas na tabela 2. As composições e o nome destas amostras estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3. Nomenclatura e composição (% em peso e % mol) das amostras 2Sm e 2Eu.

Amostras	Composição											
	B ₂ O ₃ (%)		Al ₂ O ₃ (%)		CaO(%)		CaF ₂ (%)		Eu ₂ O ₃ (%)		Sm ₂ O ₃ (%)	
	p	mol	p	mol	p	mol	p	mol	p	Mol	p	mol
2Sm^[12]	50	51,55	15	10,3	23	28,75	10	9	-	-	2	0,4
2Eu^[13]	50	51,52	15	10,32	23	28,76	10	8,98	2	0,4	-	-

As amostras foram preparadas com uma massa inicial de 7g. Antes do início do processo de fusão dos reagentes, foi realizada a calcinação do carbonato de cálcio (CaCO_3) para se obter óxido de cálcio CaO , em forno de atmosfera a ar, a 900°C . Após a calcinação, o CaO é misturado aos outros componentes em um cadinho de platina e levado ao forno para a fusão dos reagentes.

O processo de aquecimento foi realizado com uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, até atingir a temperatura de fusão ($\sim 1200^\circ\text{C}$). Em seguida as amostras foram vertidas em um molde de aço inoxidável, o qual foi previamente aquecido (500°C), e levadas a um tratamento térmico de 5 horas a 550°C , para a retirada das tensões mecânicas geradas no choque térmico. O material permaneceu até o resfriamento total do forno.

3.2 Técnicas de caracterização

Os vidros CaBAI codopados com Eu_2O_3 e Sm_2O_3 foram caracterizados por difração de raios X, densidade volumétrica, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), calor específico, análise térmica diferencial (DTA), índice de refração, espectroscopia de absorção óptica, excitação, luminescência em temperatura ambiente, luminescência com variação de temperatura e tempo de vida radiativo.

3.2.1 Caracterização Estrutural

3.2.1.1 Difractometria de Raios X

A difratometria de raios X é uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos. Em vidros, essa técnica é comumente utilizada para comprovar o caráter amorfo do material.

As medidas de difração de raios X foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X (LDRX), coordenado pelo Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos, na Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais (UPCM) da Universidade Federal do Maranhão.

Para a realização destas medidas, foi utilizado um difratômetro RIGAKU Miniflex II X-ray Diffractometer ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1.54434 \text{ \AA}$) a uma taxa de $0,02^\circ/\text{segundo}$, com varredura de 2 até 80° (2θ).

3.2.1.2 Densidade volumétrica (ρ)

A densidade de massa volumétrica é uma propriedade importante no estudo da composição dos materiais vítreos, pois permite estudar o quanto os íons estão conectados na estrutura do material e como a substituição de um componente altera a estrutura do mesmo[3].

As medidas de densidade foram realizadas utilizando o método baseado no princípio de Arquimedes, que consiste em aferir a massa de cada amostra em ar e imersa em um líquido, cuja densidade seja conhecida. O líquido utilizado foi a água destilada, com temperatura de $\sim 26^\circ\text{C}$, possuindo uma densidade de $0,9971 \text{ g/cm}^3$ [59]. A densidade das amostras foi calculada por meio da seguinte equação:

$$\rho_{amostra} = \frac{m_{ar}}{m_{ar} - m_{\acute{a}gua}} \times \rho_{\acute{a}gua} \quad (1)$$

na qual $\rho_{amostra}$ é a densidade da amostra, m_{ar} e $m_{\acute{a}gua}$ são a massa da amostra em ar e imersa em água destilada, respectivamente, e $\rho_{\acute{a}gua}$ é a densidade do líquido de imersão (água destilada). As massas foram medidas em uma balança analítica da SHIMADZU com precisão de 0,01 mg. A incerteza no valor da densidade foi estimada em $\pm 0,01 \text{ g/cm}^3$.

A densidade também é utilizada no cálculo de outras propriedades físicas, como o volume molar e o número de íons por centímetro cúbico. Assim como a densidade, o volume molar dos vidros (V_m) nos dá informações sobre a estrutura do material e é um importante parâmetro na determinação de diversas características do vidro, tal como a polarizabilidade eletrônica[60]. O cálculo do V_m foi realizado por meio da equação:

$$V_m = \frac{M}{\rho} = \frac{\sum x_i M_i}{\rho} \quad (2)$$

na qual M é a massa molecular média do vidro, x_i a fração molar de cada componente, M_i a massa molar de cada componente e ρ a densidade do material[25].

Por meio dos valores de densidade foi possível calcular o número de íons de samário (N_d) e európio (N_a) por centímetro cúbico, conforme a referência[61], e a partir do N_d e N_a foram calculadas as distâncias interiônicas teóricas entre os íons de Sm-Sm e Eu-Sm em função do aumento da concentração de Sm_2O_3 , de acordo com as equações 3 e 4, respectivamente [62]:

$$d_{r Sm-Sm} = \sqrt[3]{\frac{1}{N}} \quad (3)$$

$$d_{r Eu-Sm} = \frac{1}{(N_a + N_d)^{\frac{1}{3}}} \quad (4)$$

3.2.1.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia no Infravermelho fornece informações sobre os grupos funcionais presentes na estrutura de materiais. Porém, essas técnicas são fundamentadas em processos físicos diferentes. A espectroscopia de infravermelho sonda as vibrações moleculares, envolvendo processos de absorção de radiação. Essa absorção ocorre devido à variação dos estados energéticos vibracionais das moléculas, causados pela interação fóton-matéria, dando origem aos espectros. Os grupos funcionais são associados com bandas de absorção características no infravermelho, que correspondem às vibrações fundamentais dos grupos funcionais[63,64].

As medidas de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas no laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica II (LEOF II), da Universidade Federal do Maranhão – Campus Avançado em Imperatriz. Os vidros em pó foram dispersos em pastilhas de KBr, na proporção de 1% de vidro em pastilhas em 200 mg e os espectros foram coletados usando-se um espectrômetro Bruker Vertex 70V. Os espectros de IR foram coletados em temperatura ambiente, com resolução de 4 cm⁻¹ no intervalo de 2000-400 cm⁻¹.

3.2.2 Caracterização térmica

3.2.2.1 Análise Térmica Diferencial (DTA)

A Análise Térmica Diferencial (DTA) é uma técnica experimental extremamente útil no estudo de materiais vítreos. É uma técnica simples que permite estudar as transformações de fase de um material, por meio da variação de temperatura entre a amostra e o material de

referência (termicamente inerte) em função do tempo e/ou temperatura, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. As transições que envolvem trocas de calor são detectadas como uma mudança na linha de base (background) da curva ou como picos exotérmicos ou endotérmicos[65–67].

Com isso, por meio da técnica de DTA é possível determinar importantes valores de temperatura para os vidros, tais como temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de início de cristalização (T_x) e temperatura de pico de cristalização (T_p). A T_g é definida como o primeiro evento endotérmico e a T_x a partir do início do primeiro pico exotérmico, conforme mostra a Figura 15. A temperatura que determina o início de cada transição é obtida pela intersecção de uma reta que extrapola a linha de base com outra reta tangente à curva no ponto de inflexão[66,67], como é ilustrado na Figura 15.

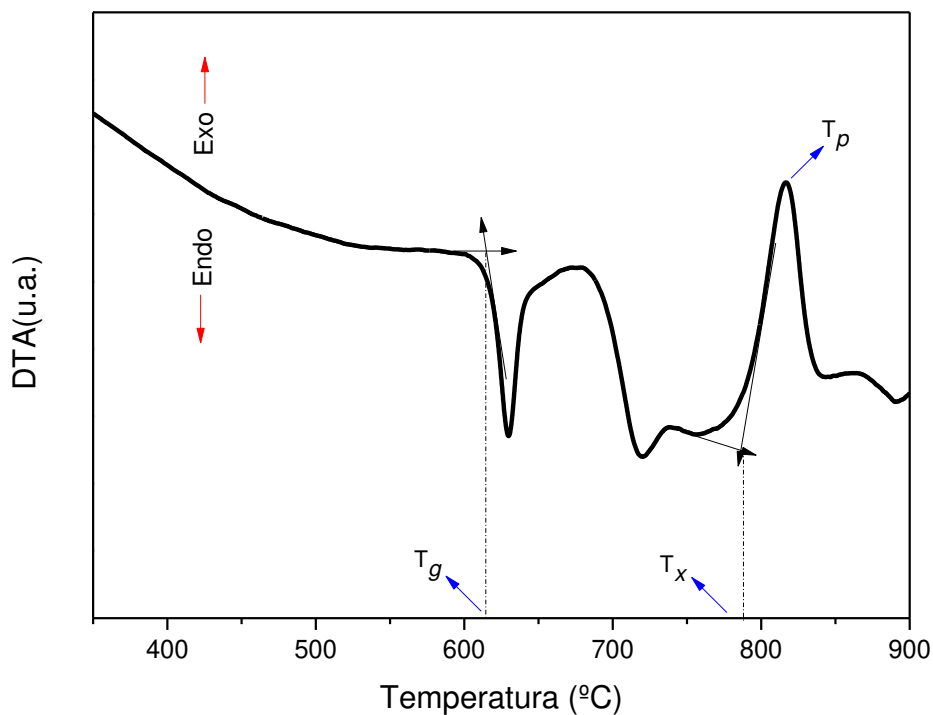


Figura 15. Figura representativa de um gráfico obtido meio da análise térmica diferencial (DTA) para a amostra 1Sm2Eu, no qual pode-se observar os pontos de T_g , T_x e T_p .

As medidas de Análise Térmica Diferencial (DTA) foram realizadas no Laboratório de Análises Térmicas (LAT), na Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais (UPCM), na Universidade Federal do Maranhão - Campus Avançado – Imperatriz – MA, utilizando um

equipamento DTA-TG simultâneo modelo DTG-60 SHIMADZU, em atmosfera inerte de nitrogênio, taxa de aquecimento de 10°C/min, até a temperatura de 900°C. Foram utilizados cadinhos de platina para o experimento e a massa das amostras foi de aproximadamente 40 mg para todas as medidas.

3.2.2.2 Calor específico

Calor específico é a quantidade de calor, por unidade de massa, que é necessário fornecer a um material, para que ocorra variação de um grau em sua temperatura [68]. A caracterização do calor específico dos vidros pode investigar a estrutura, energia de fônons e o efeito de íons dopantes nas propriedades de transporte térmico da amostra[68,69].

As medidas de calor específico foram realizadas na Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais (UPCM), no LEOF I, em temperatura ambiente (300 K), utilizando um calorímetro baseado no método de relaxação térmica. O calorímetro utilizado para realização das medidas foi construído pelos professores Dr. Alysson Steimacher e Dr. Marcio José Barboza. O método para determinação do calor específico consiste em provocar uma diferença de temperatura entre o sistema (substrato mais amostra) e o reservatório térmico e analisar a variação da temperatura da amostra em função do tempo[69]. O calorímetro e esquema de montagem para o experimento estão ilustrados no Apêndice A. Nas medidas, fatias das amostras de 1 mm de espessura e massa de aproximadamente 40 mg foram acopladas ao substrato de prata utilizando pasta térmica, para garantir bom contato térmico entre o substrato e amostra.

3.2.3 Caracterização de propriedades ópticas e espectroscópicas

3.2.3.1 Índice de refração

O índice de refração é uma das propriedades ópticas mais medidas nos materiais vítreos, pois ela pode determinar suas possíveis aplicações. O índice de refração de um vidro é determinado pela interação da luz com a camada eletrônica mais externa dos átomos constituintes do vidro. A energia luminosa faz com que os elétrons oscilem harmonicamente e assim, a velocidade da luz no material diminui proporcionalmente à polarizabilidade dos elétrons mais externos. Dessa forma, um aumento na polarizabilidade dos íons ou na densidade eletrônica aumenta o índice de refração do material[3,70].

Neste trabalho, o índice de refração (n) foi determinado por meio do método de Brewster, em que, o ângulo de Brewster (θ_i), ou ângulo de polarização, corresponde ao ângulo para o qual a reflexão da luz com polarização π é nula[71].

O índice de refração é dado por:

$$\tan\theta_i = n \quad (5)$$

Na Figura 16 é mostrado o esquema utilizado na realização das medidas neste trabalho. Foi utilizado um laser de He-Ne, com comprimento de onda de 632,8 nm, polarizador, mesa giratória, sensor fotodiodo e um microvoltímetro.

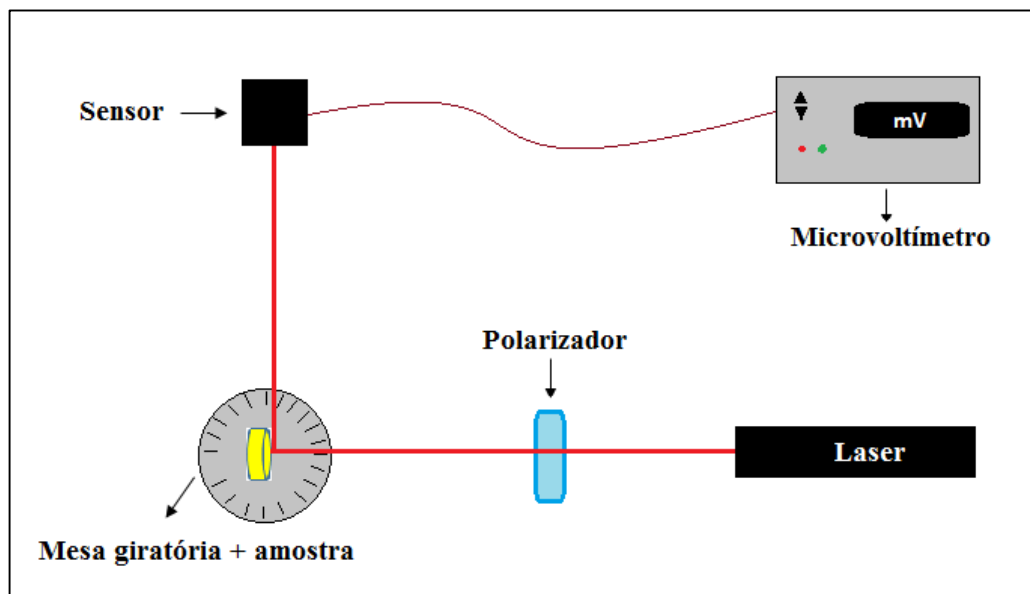


Figura 16. Esquema da montagem utilizada para as medidas de índice de refração.

A intensidade do feixe foi monitorada em diferentes ângulos girando a amostra, a fim de determinar o ângulo de Brewster. Quando o feixe laser incide em um material no ângulo de Brewster, o feixe refletido tem um mínimo em sua intensidade. Dessa forma, monitorando a intensidade do feixe refletido em função do ângulo de incidência do feixe na amostra, podemos verificar o ângulo de menor intensidade da reflexão e assim determinar o índice de refração da amostra.

Tendo como base os dados do índice de refração e densidade, foi determinada a polarizabilidade eletrônica dos vidros em função da concentração de samário. A polarizabilidade foi calculada utilizando o modelo de Lorentz-Lorenz, segundo a equação 6[72,73]:

$$R_m = \left[\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] \left(\frac{M}{\rho} \right) = \left[\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] V_m = \frac{4\pi\gamma N}{3} \quad (6)$$

na qual R_m é definido como a refratividade molar para substâncias isotrópicas tais como vidros, cristais cúbicos e líquidos, n é o índice de refração, M (g/mol) é a massa molar, ρ (g/cm³) é a densidade volumétrica, V_m (cm³/mol) é o volume molar, γ é a polarizabilidade eletrônica e N é o número de Avogadro [72,73].

3.2.3.2 Espectroscopia de Absorção Óptica

Quando incidimos radiação eletromagnética de ampla faixa espectral sobre uma amostra, a mesma absorve radiação em comprimentos de onda específicos, promovendo os elétrons deste material do nível fundamental para o nível excitado. Durante esse processo a radiação que incide no material com intensidade I_0 é transmitida com intensidade I [74].

A equação que relaciona a intensidade da luz que passa através do material absorvedor com a espessura do mesmo é descrita pela lei de Lambert-Beer:

$$\log \frac{I_0}{I} = \alpha l \quad (7)$$

em que I é a medida de intensidade após a passagem da luz pelo material, I_0 é a intensidade inicial, α é o coeficiente de absorção e l é a espessura da amostra. A absorbância, A , é definida como $\log (I_0/I)$, tendo-se então[75]:

$$A = \alpha l \quad (8)$$

Os espectros de absorção das amostras foram obtidos por meio do Espectrofotômetro SHIMADZU UVVIS/NIR, modelo UV-3600, no intervalo de comprimento de onda entre 180 a 2000 nm. As amostras medidas estavam polidas opticamente e o coeficiente de absorção foi determinado pela equação 9 por meio dos resultados da medida de absorbância e usando os valores da espessura da amostra correspondente[76].

$$\alpha = (A * 2,303)/l \quad (9)$$

na qual 2,303 é apenas o multiplicador usado para converter um log natural para log na base 10.

As medidas foram realizadas no laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica II (LEOF II), da Universidade Federal do Maranhão – Campus Bom Jesus, na cidade de Imperatriz-MA.

3.2.3.3 Excitação

Por meio dos espectros de excitação é possível determinar o comprimento de onda de excitação ideal para medir um espectro de luminescência. O comprimento de onda ideal para a excitação geralmente é definido por meio do pico mais intenso ou a banda mais intensa no espectro de excitação [77,78]. Os espectros de excitação são registrados monitorando a intensidade da luminescência em função do comprimento de onda de excitação, ou seja, varia-se o comprimento de onda de excitação, enquanto o comprimento de onda de emissão é mantido fixo.

As medidas foram realizadas no Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais Farmacêuticos (LABFARMA), na Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais (UPCM) na Universidade Federal do Maranhão - Campus Avançado – Imperatriz – MA, usando um espectrofluorímetro modelo Shimadzu RF-6000, monitorando-se a emissão em 613 nm, variando-se a excitação de 300 a 500 nm. A partir desse espectro, verificamos os melhores comprimentos de onda para excitação das amostras e assim, realizamos as medidas de luminescência.

3.2.3.4 Luminescência e Cromaticidade com excitação em 405 nm

As medidas de luminescência foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica I. Para excitar as amostras foi utilizado um laser comercial de diodo, com comprimento de onda de 405 nm e potência nominal de 100 mW. A detecção do sinal de luminescência foi feita por meio de um espectrômetro portátil de alta resolução (*Ocean Optics* modelo USB 2000 + XR1-ES) e coletado por uma fibra óptica conectada a um detector CCD (*charge-coupled device* – CCD). O aparato experimental para as medidas de luminescência está apresentado na Figura 17.

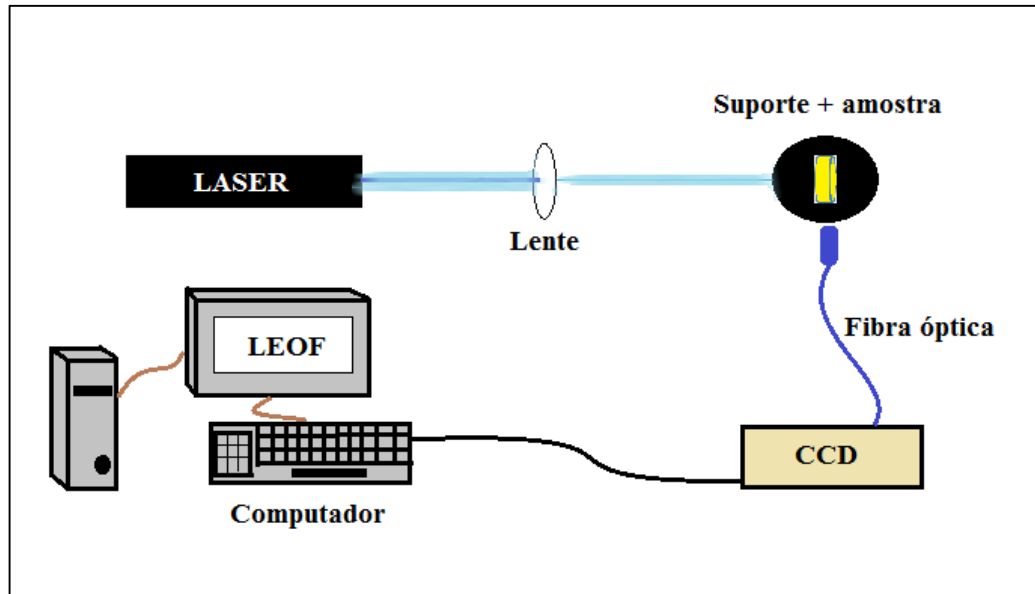


Figura 17. Aparato experimental para medidas de luminescência.

Por meio dos espectros de emissão e de funções de combinação de cores, é possível identificar o par ordenado (x, y) que representa a cor da luz emitida pela amostra.

As cores do espectro visível, que se estendem de 400 a 700 nm no espectro eletromagnético, podem ser reproduzidas pela combinação criteriosa de três componentes monocromáticas. A *Comission Internationale l'Eclairage* (CIE) adota um colorímetro padrão que representa os atributos de cor por meio de um diagrama tridimensional. Os valores cartesianos deste diagrama tridimensional derivam-se dos estímulos espectrais $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$ (Figura 18), que correspondem à resposta fotônica pelo olho humano da cor vermelha, verde e azul, respectivamente. Esses estímulos espectrais são visualizados pelo olho humano devido à incidência de luz[79].

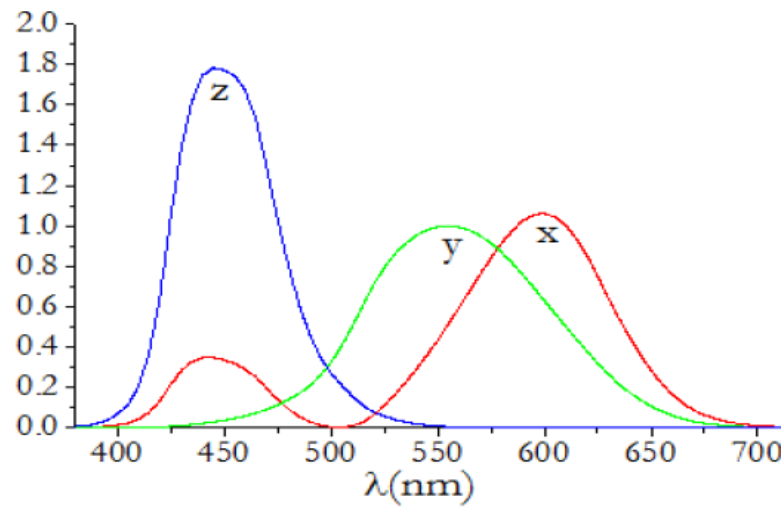


Figura 18. Curvas das cores padrões CIE para $X(\lambda)$, $Y(\lambda)$ e $Z(\lambda)$ [79].

A partir dessas curvas, é possível definir os tri-estímulos X, Y e Z:

$$X = \int \phi(\lambda)x(\lambda)d\lambda; \quad Y = \int \phi(\lambda)y(\lambda)d\lambda; \quad Z = \int \phi(\lambda)z(\lambda)d\lambda; \quad (10)$$

em que $\phi(\lambda)$ corresponde à curva de emissão da fonte de luz. Com esses valores triestímulos, podem ser encontradas as coordenadas de tricromaticidade em x , y e z do CIE por meio das relações[80]:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad z = \frac{Z}{X+Y+Z} \quad (11)$$

sendo $x + y + z = 1$. Como o valor de tricromaticidade z pode ser obtido de x e y , então, normalmente apresentam-se apenas os valores das variáveis x e y . Desta forma, o mapa de cor pode ser expresso como projeção bidimensional num plano xy , o qual define-se pelo diagrama de cromaticidade CIE (Figura 19)[80,81].

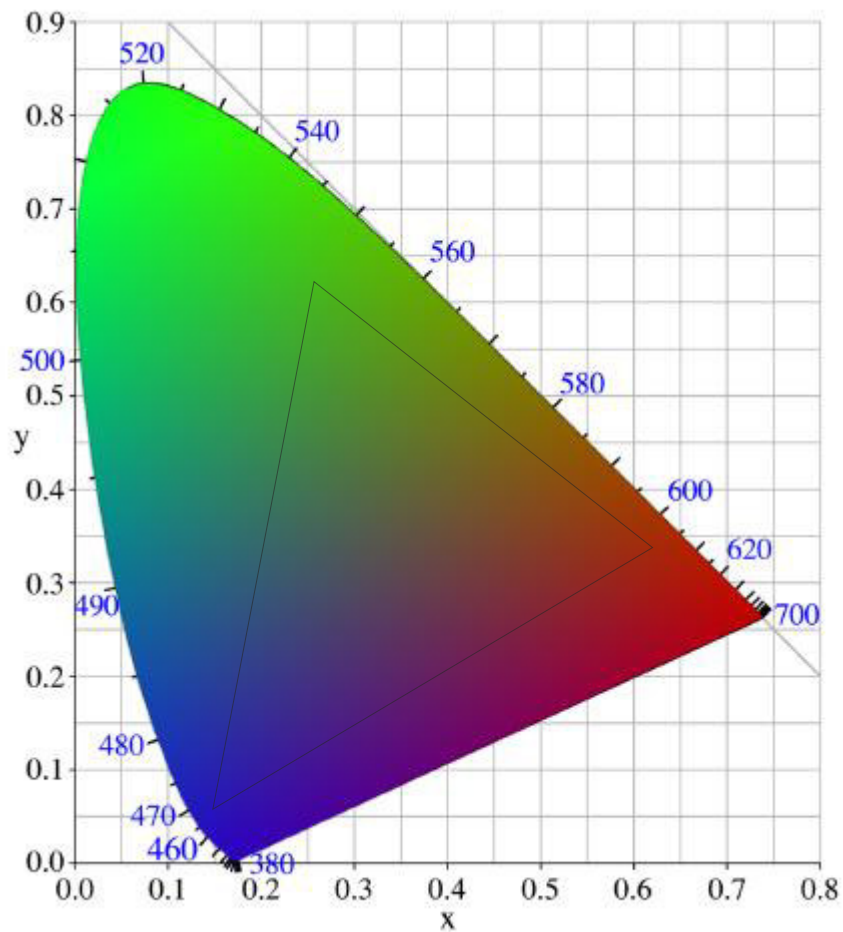


Figura 19. Diagrama de cromaticidade do CIE (Adaptado [81]).

O triângulo dentro do diagrama é denominado “Gamut” e seus vértices estão situados exatamente no ponto espectral das cores primárias, vermelho, verde e azul. Por meio da combinação destas três cores pode-se obter todas as cores do espectro visível[81,82].

3.2.3.5 Luminescência em função da temperatura com excitação em 405 nm

As medidas de luminescência em função da temperatura foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica I (LEOF I), da Universidade Federal do Maranhão – Campus Avançado na cidade de Imperatriz do Maranhão.

A luminescência dos vidros CaBAI codopados com $\text{Eu}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ foram feitas nas temperaturas de 300, 330, 360, 390, 420, 450 e 480 K. As amostras foram inseridas em um forno resistivo, ligado a um controlador de temperatura Lakeshore 340 e excitadas por um laser de diodo com comprimento de onda de 405 nm. O sinal de luminescência foi coletado por uma

fibra óptica conectada a um detector CCD (*charge-coupled device*) e detectado por meio de um espectrômetro portátil de alta resolução (*Ocean Optics* modelo USB 2000 + XR1-ES). O aparato experimental para as medidas de luminescência em função da temperatura pode ser observado na Figura 20.

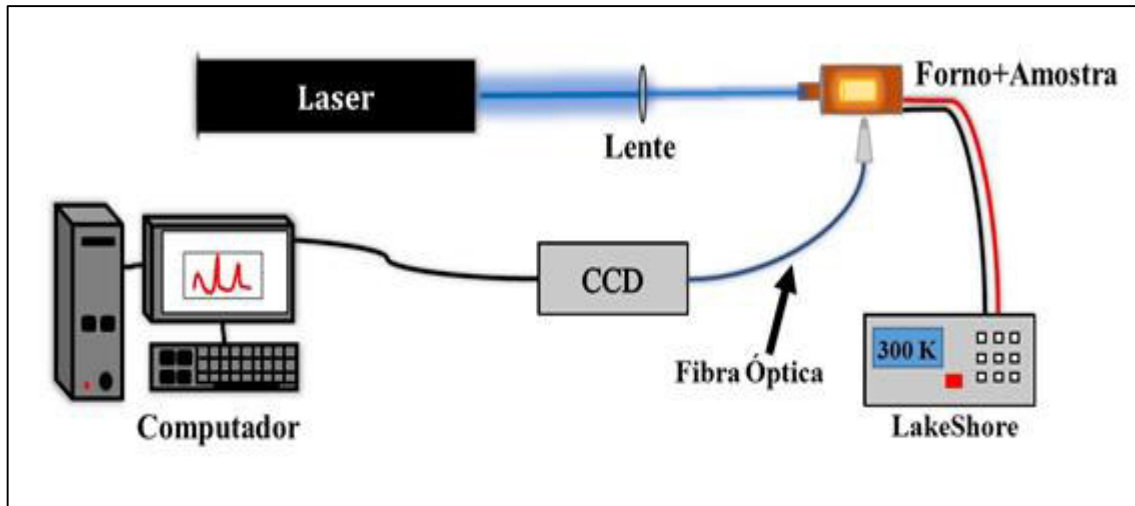


Figura 20. Esquema de montagem do aparato para realização das medidas de luminescência em função da temperatura.

3.2.3.6 Tempo de vida radiativo com excitação em 405 nm

A grande maioria das moléculas existentes encontra-se, à temperatura ambiente ou abaixo desta, em seu estado eletrônico fundamental, devido à ausência de energia térmica suficiente para a sua excitação eletrônica. Dessa forma, a maneira mais usual de se obter moléculas, em estados eletrônicos excitados, é a utilização de radiação eletromagnética na região do UV/Visível ou UV distante. As moléculas no estado excitado têm um tempo de vida finito, pois tal estado não é energeticamente o mais estável. Assim, moléculas que se encontram eletronicamente excitadas tendem a retornar ao estado fundamental[83,84].

O tempo de vida de luminescência (τ) é definido como o tempo médio em que os elétrons opticamente ativos permanecem no nível excitado. O retorno ao estado fundamental de um conjunto de moléculas excitadas segue modelo representado na equação 12:

$$I(t) = Y_0 + A_1 \exp(-x/\tau) \quad (12)$$

na qual $I(t)$ é a intensidade do sinal de luminescência em função do tempo, Y_0 e A_1 são constantes, x é a variável que representa o tempo e τ é o tempo de decaimento do sinal (tempo de vida)[84].

As medidas de tempo de vida radiativo foram realizadas no comprimento de onda de 598 nm, correspondente à transição $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ do íon Sm^{3+} , posicionando as amostras de forma a obter a maior intensidade de emissão. A Figura 21 mostra o sinal de decaimento do tempo de vida a partir do nível emissor, no comprimento de onda de 598 nm, para o vidro CaBAI codopado com 2% em peso de Eu_2O_3 e 0,5% em peso de Sm_2O_3 . A curva sólida corresponde ao ajuste exponencial dos dados experimentais.

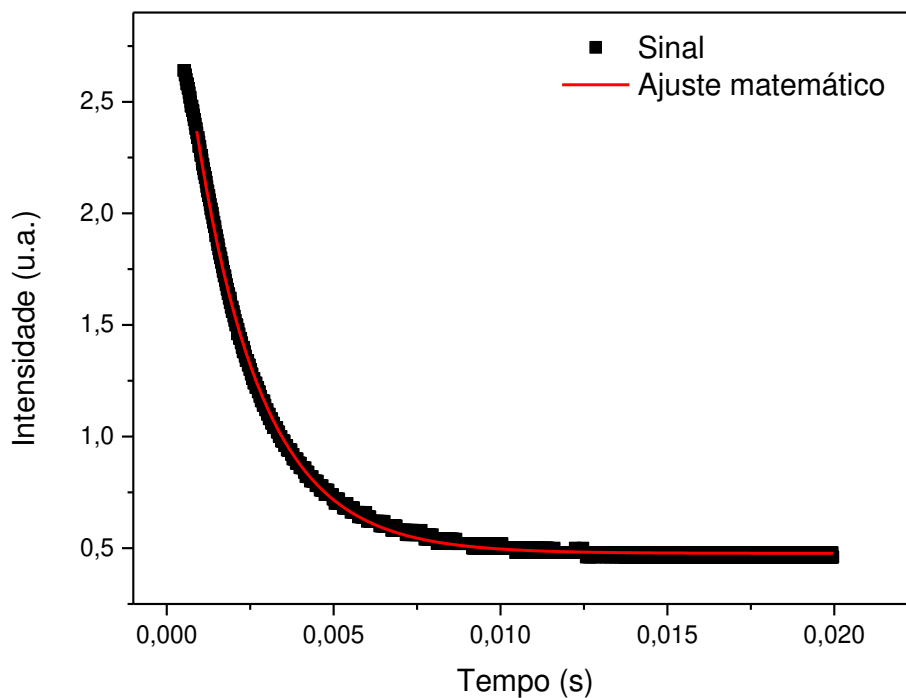


Figura 21. Curva de decaimento da emissão para amostra 2Eu2Sm em 300 K.

As amostras foram excitadas por meio de um laser de diodo de comprimento de onda 405 nm. O feixe do laser incidido na amostra foi modulado por um *chooper óptico*, da marca Thorlabs. O *chooper* foi posicionado entre o laser e a amostra. A radiação emitida pela amostra foi colimada com o auxílio de lentes para obter um máximo de sinal no detector, posicionado na saída do monocromador (Oriel Cornestone 130 1/8 m). O sinal do detector foi enviado a um osciloscópio da marca Tektronix modelo TDS 1012- EDU, e então transferidos para o computador. O osciloscópio obtém o sinal transiente do tempo de vida de emissão e os apresenta

em gráficos bidimensionais. O aparato experimental para as medidas de tempo de vida está apresentado na Figura 22.

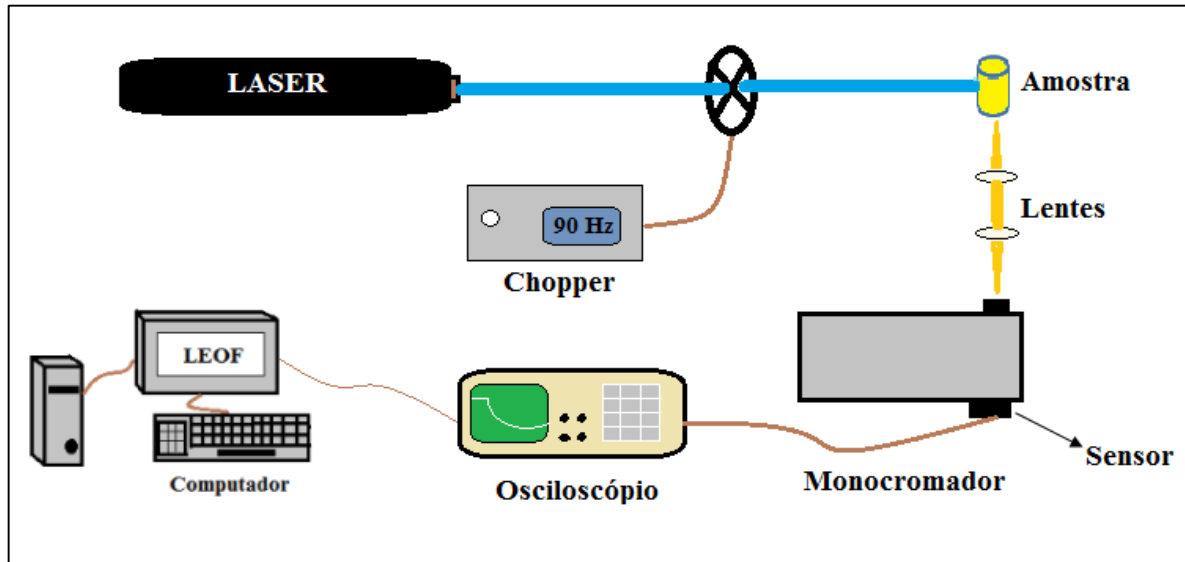


Figura 22. Aparato experimental para as medidas do tempo de vida das amostras.

3.2.3.7 Luminescência e tempo de vida com excitação em 488 nm

As medidas foram realizadas no Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (UEM), utilizando um laser de argônio em comprimento de onda de 488nm para a excitação das amostras. Nas medidas de luminescência, o feixe de laser incidiu na fatia e parte da luz foi absorvida emitindo radiação. A radiação emitida pela amostra é modulada por um chopper (modulador mecânico) e focalizada em um monocromador (Oriel 77250, 1/8 m). Os comprimentos de onda selecionados são detectados por um sensor de Si acoplado ao monocromador. Um *lock-in* da marca Stanford Research Systems modelo SR830 DSP foi conectado ao sensor para coletar o sinal detectado e transmitir a um computador. A faixa de detecção foi de 530 a 730 nm. O esquema da montagem experimental utilizada é mostrado na Figura 23.

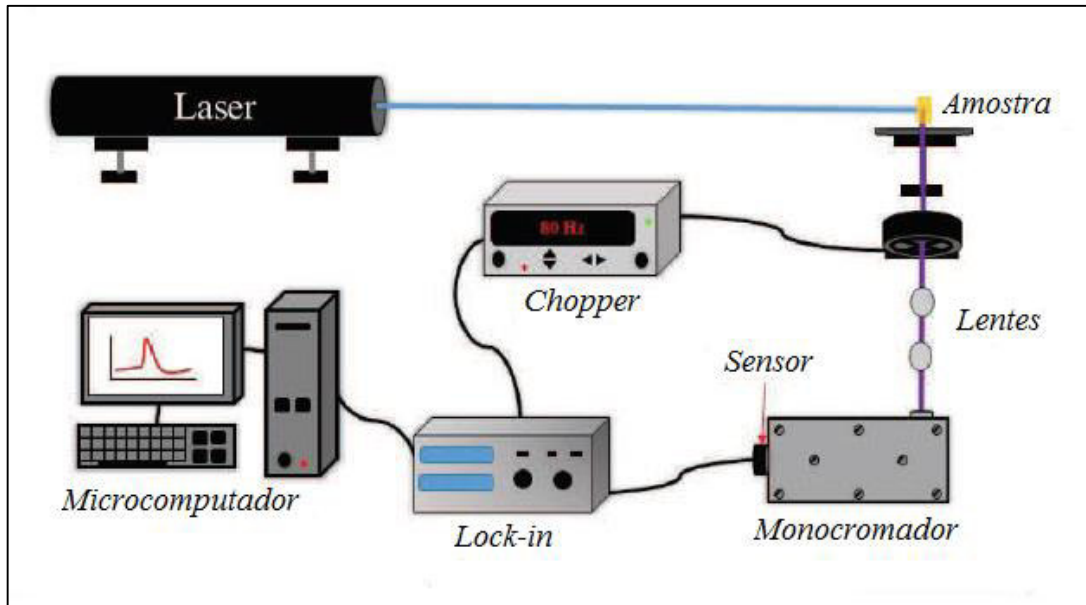


Figura 23. Esquema experimental para as medidas de luminescência com excitação em 488 nm.

Para as medidas do tempo de vida de emissão em 598nm, correspondente à transição ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^4H_{7/2}$ do samário, o sistema utilizado se assemelha ao das medidas de luminescência. No entanto, o chopper foi posicionado no feixe de luz do laser, modulando a incidência do laser na amostra. O lock-in foi substituído por um osciloscópio digital que coleta a radiação emitida em 598 nm, em função do tempo. Os dados foram coletados como curvas de decaimento simples.

4. Resultados e discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados e a discussão das análises e dos dados experimentais obtidos para este trabalho.

Na Figura 24 pode-se observar a foto dos vidros preparados, já polidos opticamente. As amostras estudadas apresentaram boa transparência, sem estrias ou cristalitos visíveis. A amostra Base apresentou-se incolor, enquanto as amostras codopadas apresentaram uma tonalidade amarelada, a qual mostrou-se mais intensa com o aumento da concentração de samário, já que a concentração de európio é constante.



Figura 24. Fotos dos vidros CaBaI base e codopados com Eu_2O_3 e Sm_2O_3 .

4.1 Caracterizações estruturais

4.1.1 Difractometria de Raios-X

Os difratogramas de Raios-X dos vidros CaBaI-Base, 0.5Sm2Eu, 1Sm2Eu, 2Sm2Eu e 3Sm2Eu são apresentados na Figura 25. Podemos observar duas bandas largas centradas em aproximadamente $2\theta=28^\circ$ e $2\theta=45^\circ$, características de vidros borato[85,86]. Verifica-se também que as amostras não apresentam nenhum pico característico de cristalinidade, confirmando que os vidros são completamente amorfos e que não há a presença de cristalitos no material mesmo depois da inserção de até 5% (2% Eu e 3% Sm) em peso, de dopante, uma vez que terras raras podem agir como agentes cristalizadores.

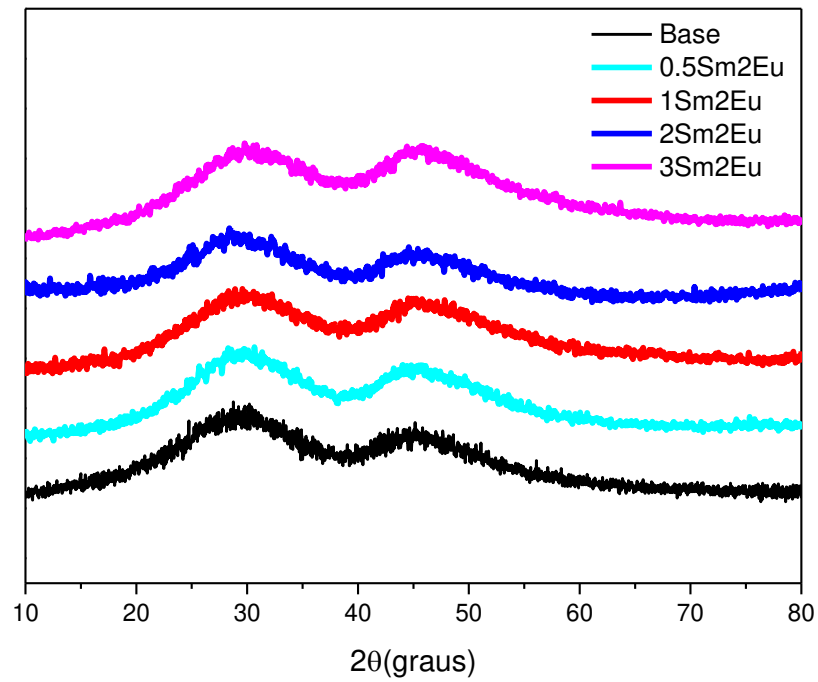


Figura 25. Espectro de raios-X das amostras de vidros CaBAI base e dopados com Eu_2O_3 e Sm_2O_3 .

4.1.2 Densidade volumétrica

Os valores da densidade e do volume molar em função da concentração de Sm_2O_3 , em peso, são mostrados na Figura 26. Os dados mostram um aumento aproximadamente linear na densidade e no volume molar, com a concentração do codopante.

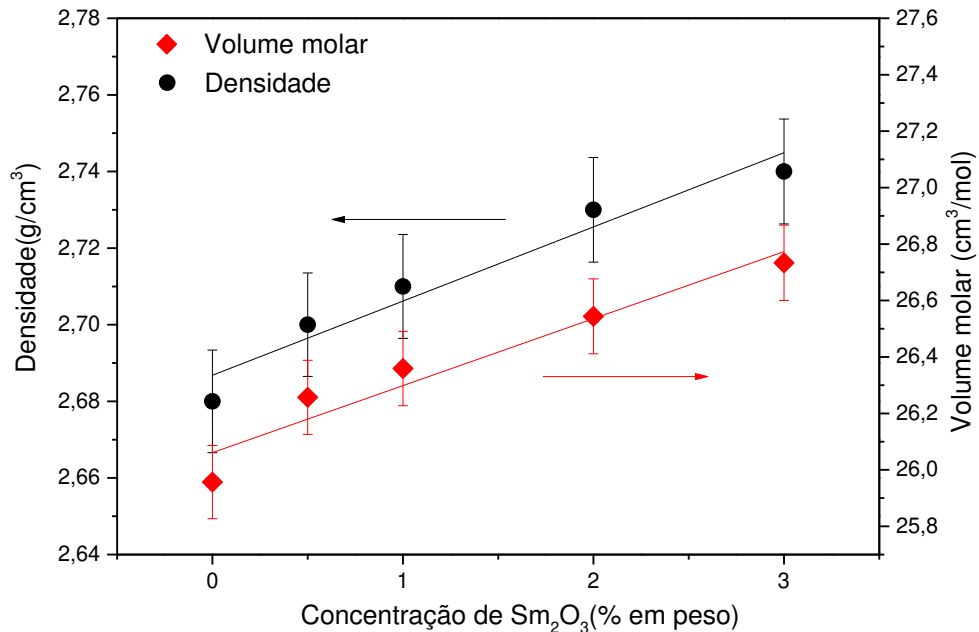


Figura 26. Densidade e volume molar em função da concentração de Sm₂O₃.

Na figura acima observamos que a densidade do vidro varia de 2,68g/cm³, para o vidro base, até 2,74g/cm³ para o vidro codopado com 3% de Sm₂O₃, o que corresponde a um aumento de aproximadamente 2,2%. Este aumento pode ser justificado pela substituição do CaO pelo Sm₂O₃, pois a massa atômica do CaO (56,08 g/mol) é aproximadamente 6 vezes menor que a do Sm₂O₃(348,72 g/mol) [9,87].

Assim como a densidade, o volume molar das amostras também aumenta com a concentração do codopante. O volume molar calculado varia de 25,92g/mol para 26,73g/mol, o que corresponde a um aumento de aproximadamente 3,1%. Esse aumento também pode estar relacionado com a substituição do CaO pelo Sm₂O₃, uma vez que o Sm³⁺ atua como elemento modificador de rede, promovendo a quebra de ligações na rede vítrea e a formação de oxigênios não ligados, aumentando assim o volume livre entre os átomos [87–89].

4.1.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR para o vidro CaBAI-Base e amostras 0,5Sm2Eu, 1Sm2Eu, 2Sm2Eu e 3Sm2Eu são apresentados na Figura 27 e apresentam três regiões bem definidas entre ~600-800 cm⁻¹, ~800-1150 cm⁻¹ e ~1150-1600 cm⁻¹.

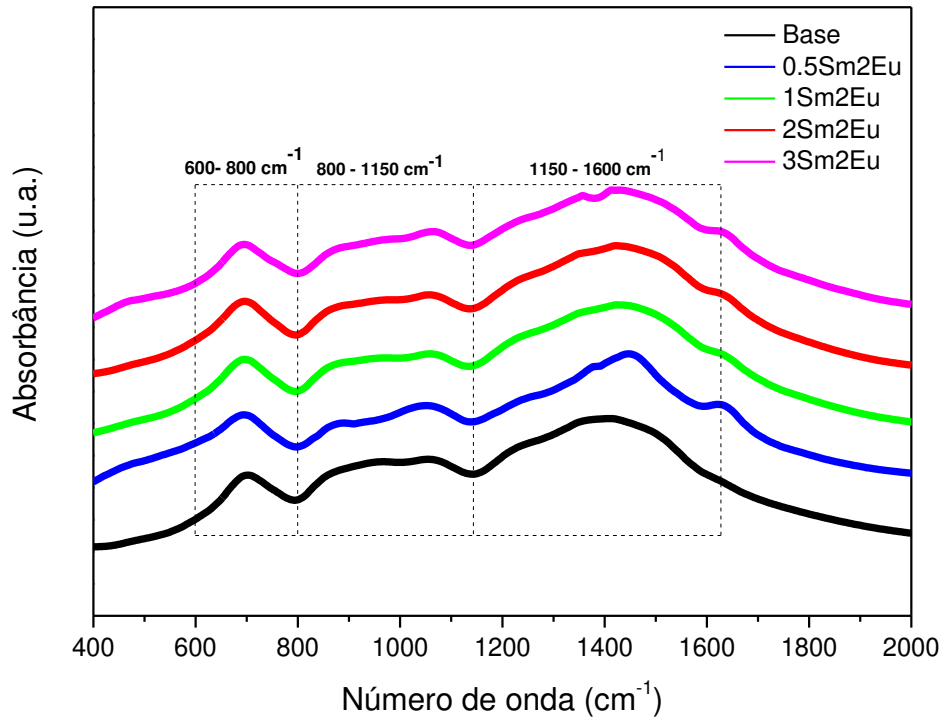


Figura 27. Espectro FTIR de vidros CABAl-Base e codopados com $\text{Eu}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$.

A banda que vai de 600 a 800 cm^{-1} pode ser atribuída a vibrações tipo *stretching* em ligações Al-O em grupos AlO_6 e a vibrações do tipo *bending* em ligações B-O-B. A banda de 800 -1150 cm^{-1} pode indicar vibrações do tipo *stretching* em unidades tetraédricas BO_4 e de vibrações de ligações de Al-O em grupos AlO_4 . A banda entre 1150 - 1600 cm^{-1} é atribuída ao estiramento assimétrico das ligações B-O de unidades trigonais BO_3 . A ausência da banda em torno de 801 cm^{-1} confirma a ausência de anéis de boroxol [87,90,91]. Os resultados estão de acordo com os dados das medidas de FTIR de vidros boratos reportados na literatura [90–92].

Para verificar o efeito da adição dos dopantes nas mudanças estruturais na rede da matriz vítrea, calculamos a fração de boros tetracoordenados, N_4 , a partir da seguinte equação [93,94]:

$$N_4 = \frac{A_4}{A_4 + A_3} \quad (13)$$

em que A_4 e A_3 são as áreas sob as bandas referentes às unidades BO_4 (bandas 3 e 4) e BO_3 (bandas 1, 2, 5, 6 e 7), respectivamente. A área é proporcional a concentração das unidades estruturais. O espectro deconvoluído do vidro 1Sm2Eu é apresentado na Figura 28. A área de cada banda foi calculada por funções gaussianas [9].

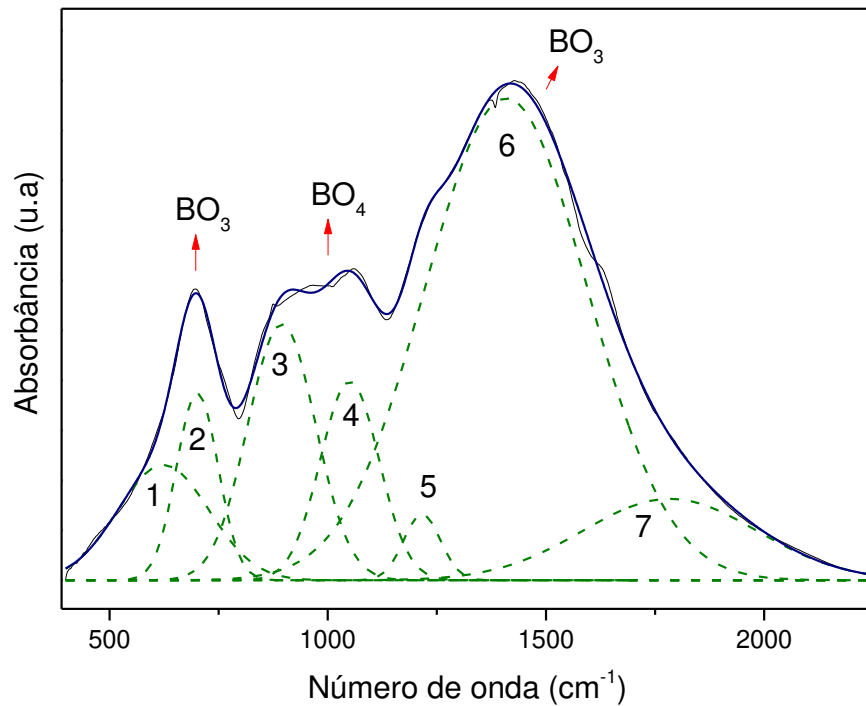


Figura 28. Espectro de FTIR deconvoluído do vidro 1Sm2Eu.

A Figura 29 mostra a fração N_4 em função da concentração de Sm_2O_3 . Podemos verificar que há uma diminuição da fração de boro tetracoordenados do vidro base em relação aos vidros codopados. Isto revela que a codopagem feita com Eu_2O_3 e Sm_2O_3 favorece a conversão de unidades BO_4 em BO_3 , introduzindo defeitos na rede vítrea e a formação de oxigênios não ligados.

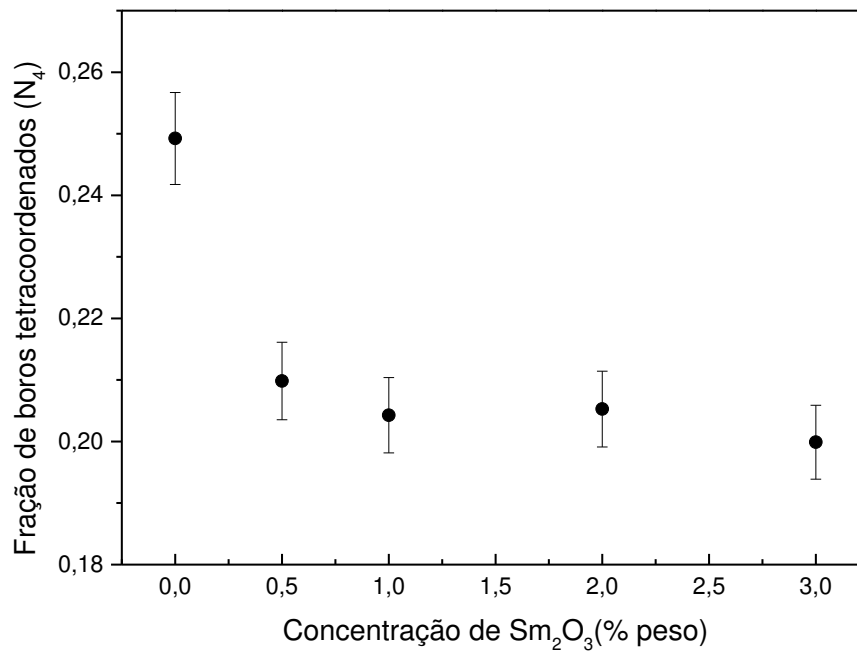


Figura 29. Fração de boro tetracoordenado (N_4) em função da concentração de Sm_2O_3 .

4.2 Caracterizações térmicas

4.2.1 Análise Térmica Diferencial (DTA)

Na Tabela 4 são apresentados os valores de temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de início de cristalização (T_x) e a estabilidade térmica ($T_x - T_g$) dos vidros base, 1Sm2Eu e 3Sm2Eu. A T_g é um importante indicador da temperatura aproximada em que o comportamento do material muda de sólido para líquido no aquecimento, ou reciprocamente, o líquido se torna sólido no resfriamento. Já a temperatura de início de cristalização indica a região em que a viscosidade do vidro é baixa o suficiente para permitir o crescimento rápido de cristais [3,95]. A diferença entre $T_x - T_g$ é o fator que representa a estabilidade térmica; quanto maior for a diferença de temperatura, mais difícil será o processo de cristalização do vidro, facilitando assim a formação vítrea [96].

Tabela 4. Dados de DTA para os vidros CaBAI-base e codopados com Eu_2O_3 e Sm_2O_3 .

Amostra	T_g (°C) (±3)	T_x (°C) (±3)	$(T_x - T_g)$ (°C) (±6)
Base	605	754	149
1Sm2Eu	614	786	172
3Sm2Eu	616	779	163

Pelos dados da Tabela 4 podemos observar que a estabilidade térmica das amostras codopadas é maior quando comparada a Base, indicando que os vidros codopados possuem uma maior estabilidade térmica frente à cristalização do que o vidro CaBAI base. Em relação aos vidros codopados, observa-se que não houve uma variação significativa nos valores da estabilidade térmica, revelando uma boa habilidade de formação vítrea do material.

As mudanças no valor da T_x e T_g podem estar relacionadas com as mudanças na conectividade da rede do material. Nos resultados de FTIR (seção 4.1.4) foi verificado a conversão de $\text{BO}_4 \rightarrow \text{BO}_3$ e conseqüentemente, a formação de NBO's. As unidades BO_3 e NBO's são unidades menos conectadas e com maior mobilidade. Como na temperatura de início de cristalização os vidros encontram-se em uma viscosidade que possibilita a mobilidade das moléculas, uma possível explicação para a redução na T_x , é que, próximo a essa temperatura, os efeitos provocados pelo aumento das unidades BO_3 e NBO's predominam quando comparados aos efeitos provocados pelas unidades BO_4 .

O aumento da T_g pode ser explicado pela energia de ligação entre Ca-O, Eu-O e Sm-O. A ligação Ca-O apresenta uma entalpia de ligação de $\sim 383,3$ KJ/mol, enquanto a ligação Eu-O e Sm-O apresentam entalpia de ~ 473 e ~ 573 KJ/mol, respectivamente. Com a substituição do CaO pelo Eu_2O_3 e Sm_2O_3 há, conseqüentemente, um aumento das ligações Eu-O, Sm-O e redução das ligações Ca-O, o que causa um aumento na T_g [97,98]. No entanto, na transição vítrea, a viscosidade do vidro não é suficientemente baixa para que haja deslocamento de moléculas, logo, os efeitos provocados pelas unidades BO_4 predominam quando comparados aos efeitos provocados pelo aumento das unidades BO_3 e NBO's.

4.2.2 Calor específico (C_p)

A Figura 30 apresenta os resultados obtidos pelas análises de calor específico do vidro CaBAI-Base e das amostras codopadas. Cada valor apresentado é resultado de uma média de 18 medidas, as quais foram realizadas em 3 etapas diferentes, com objetivo de reduzir o erro da medida.

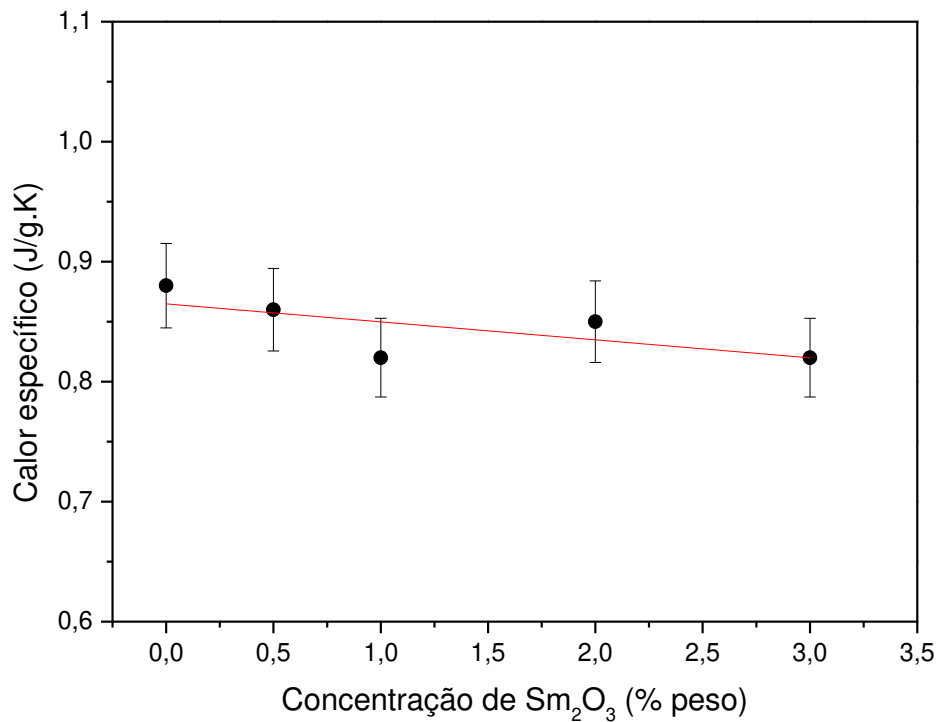


Figura 30. Calor específico de vidros CaBAI em função da concentração de Sm_2O_3 .

Podemos observar que o valor do calor específico dos vidros não apresentou variação significativa, dentro do erro estimado para a medida, variando de 0,88 a 0,82 ($\pm 0,04$) J/g.K para as amostras CaBAI-Base e 3Sm2Eu, respectivamente. Pequenas mudanças na conectividade da rede devido ao processo de codopagem, não alteraram significativamente o calor específico das amostras, até a concentração de 3 % massa de Sm_2O_3 .

4.3 Caracterizações ópticas e espectroscópicas

4.3.1 Índice de Refração

Na Figura 31 são apresentados os resultados do índice de refração relativos aos vidros CaBAI base e codopados com Eu_2O_3 e Sm_2O_3 . Os valores obtidos são uma média de três medidas da mesma amostra em posições diferentes.

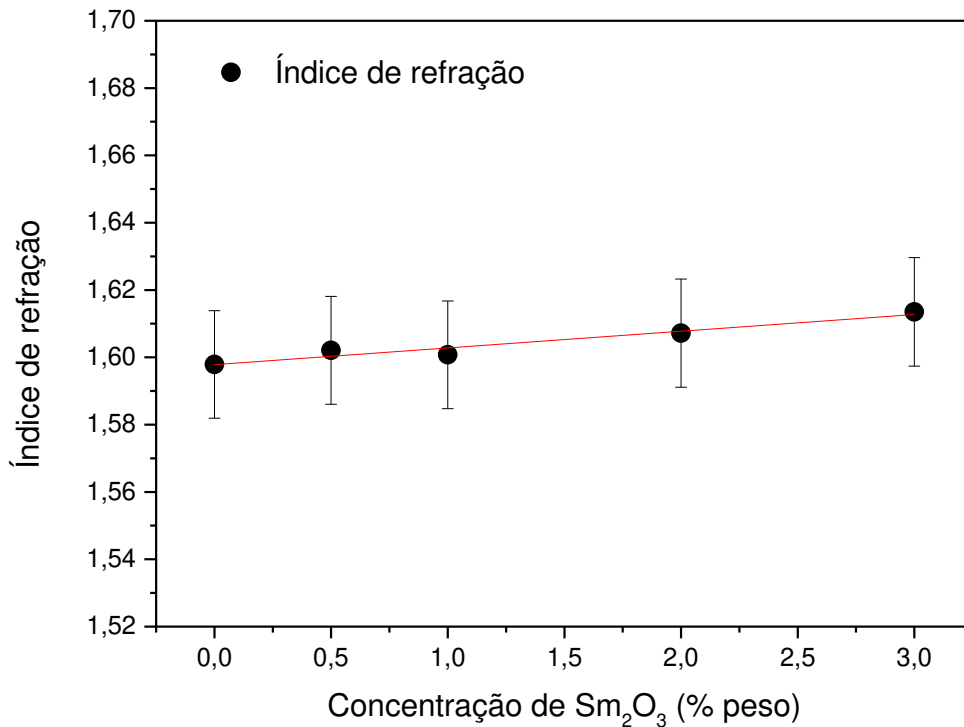


Figura 31. Índice de refração em função da concentração de Sm_2O_3 .

Por meio dos resultados obtidos, pode-se observar uma tendência de aumento nos valores do índice de refração, embora os valores se mantenham dentro da margem de erro da medida ($\pm 1\%$). O valor do índice de refração medido para o vidro base foi 1,59 e de 1,61 para a amostra codopada com 3% de Sm_2O_3 , que corresponde a um aumento de 1,8%, percentual próximo ao apresentado para a densidade, que foi de 2,2%.

Como discutido na seção 3.2.3.1, o índice de refração está diretamente relacionado com a densidade e a polarizabilidade eletrônica. Desta forma, a partir dos dados da densidade e índice de refração, calculou-se a polarizabilidade eletrônica das amostras.

A polarizabilidade foi calculada utilizando o modelo de Lorentz-Lorenz (Eq. 6) e os valores estão apresentados na Figura 32.

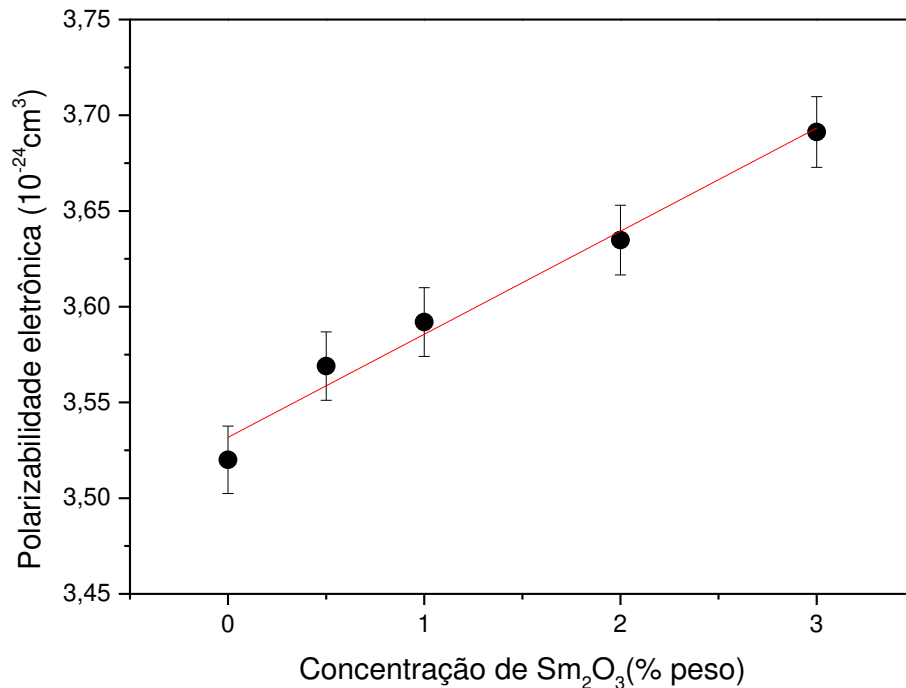


Figura 32. Polarizabilidade eletrônica em função da concentração de Sm₂O₃.

Como pode ser observado, a polarizabilidade eletrônica aumenta com a concentração de Sm₂O₃. O aumento da polarizabilidade e a tendência de aumento do índice de refração indicam um aumento no número de oxigênios não ligados (NBO's). A existência de NBO's cria um maior número de ligações iônicas, que possuem maior polarizabilidade do que as ligações covalentes, e conseqüentemente, proporcionam um valor maior de índice de refração[99]. A polarizabilidade eletrônica dos cátions constituintes também justificam o aumento da polarizabilidade. Os cátions do óxido de cálcio (Ca²⁺) possui polarizabilidade em torno de 0,469 Å³, enquanto os cátions do óxido de samário (Sm³⁺) apresentam 1,16 Å³ [100,101].

4.3.2 Espectroscopia de Absorção Óptica

A Figura 33 mostra o gráfico do coeficiente de absorção óptica do vidro CaBAI base na região de 300 a 3300nm, no qual podemos observar uma boa janela de transparência, que vai de aproximadamente 370nm a 2400nm. Este resultado indica que a base CaBAI é apropriada para dopagens com íons terras raras, que apresentam bandas de absorção óptica e de luminescência do infravermelho próximo ao ultravioleta do espectro eletromagnético. É possível observar também, bandas de absorção nos comprimentos de onda acima de 2700nm,

que são atribuídos ao modo de estiramento do grupo-OH, que é uma impureza derivada da água, resultado da síntese do vidro em atmosfera a ar[10].

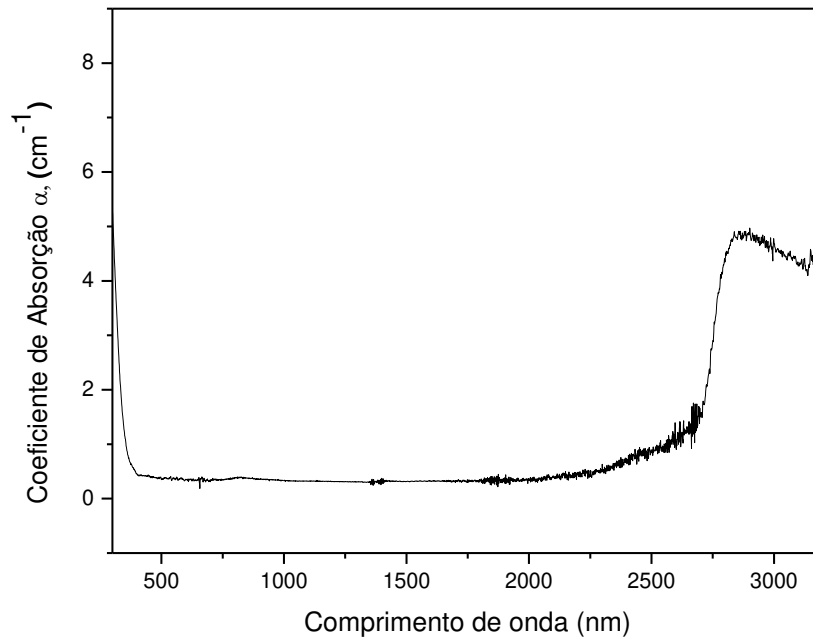


Figura 33. Coeficiente de absorção do vidro CaBAI-Base.

Na Figura 34 são apresentados os espectros de coeficiente de absorção para as amostras codopadas, na região espectral de 320 a 1800 nm. Podemos observar que a intensidade de absorção aumenta com o aumento da concentração de Sm_2O_3 . Nota-se também várias bandas de absorção: as que ocorrem em ~ 361 , ~ 374 , ~ 394 e ~ 465 nm que correspondem às transições ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$, ${}^5\text{G}_4$, ${}^5\text{L}_6$, ${}^5\text{D}_2$ são características do európio; em ~ 344 , ~ 401 , ~ 475 , ~ 944 , ~ 1077 , ~ 1226 , ~ 1366 , ~ 1470 , ~ 1524 e ~ 1584 correspondem as transições ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{D}_{7/2}$, ${}^6\text{P}_{3/2}$, ${}^4\text{I}_{11/2}$, ${}^6\text{F}_{11/2}$, ${}^6\text{F}_{9/2}$, ${}^6\text{F}_{7/2}$, ${}^6\text{F}_{5/2}$, ${}^6\text{F}_{3/2}$, ${}^6\text{H}_{15/2}$, ${}^6\text{F}_{1/2}$ respectivamente, que são características do samário. As posições dos picos estão de acordo com outros trabalhos[41,90,102–104].

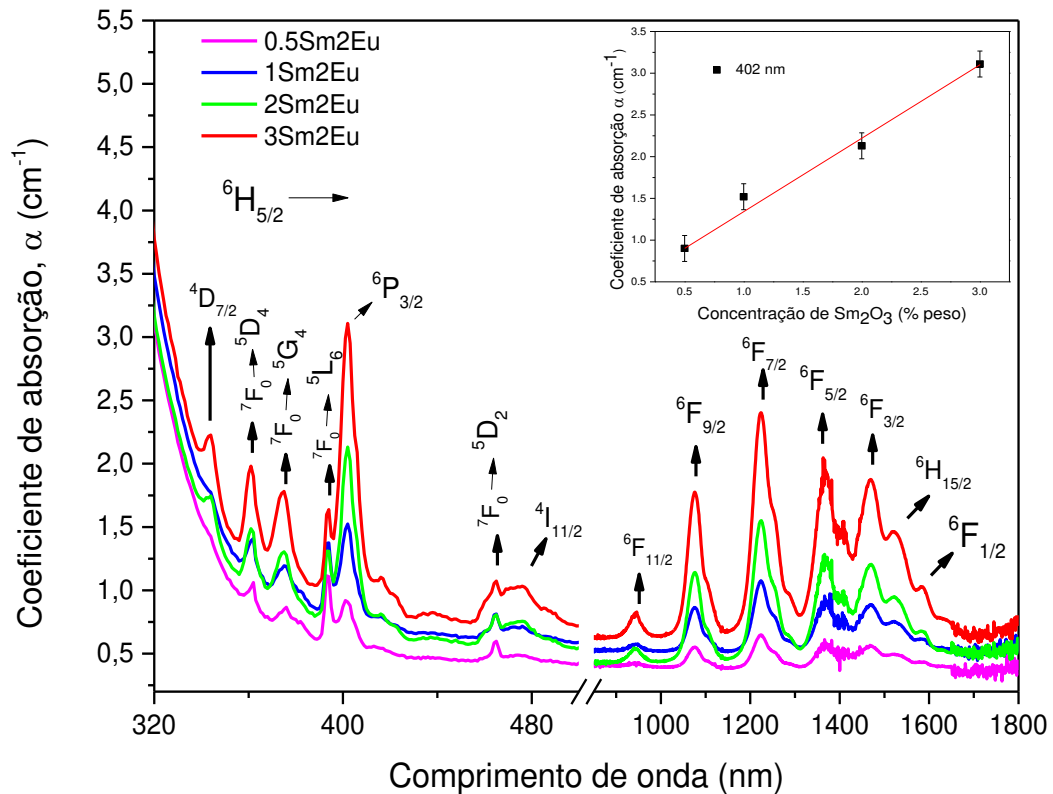


Figura 34. Coeficiente de Absorção para vidros CaBAI codopados com Eu_2O_3 e Sm_2O_3 . No inset é mostrado o coeficiente de absorção para a transição ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{3/2}$ (402 nm).

Ainda na Figura 34, podemos observar um pico de absorção de grande intensidade, centrado em 402nm. No *inset*, é possível observar um aumento no coeficiente de absorção para este comprimento de onda, indicando que os íons Sm^{3+} foram efetivamente incorporados à matriz vítrea, na mesma proporção em que foi adicionado o óxido de samário, até 3% em peso.

4.3.3 Espectros de Excitação

A Figura 35 apresenta os espectros de excitação normalizados dos vidros 2Eu e 2Sm2Eu na faixa espectral de 300 a 500 nm, com emissão monitorada em 613 nm, referente à banda ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ do Eu^{3+} . Para o vidro contendo apenas o íon Eu^{3+} verifica-se bandas em 303, 320, 363, 380, 396, 416 e 466 nm. No espectro de excitação do vidro 2Sm2Eu, além das bandas associadas a transições do Eu^{3+} , podemos observar também picos adicionais em 345, 403, 440 e 478 nm, que são atribuídos a transições eletrônicas do Sm^{3+} [51,52,56,77]. As transições eletrônicas correspondentes estão identificadas na figura.

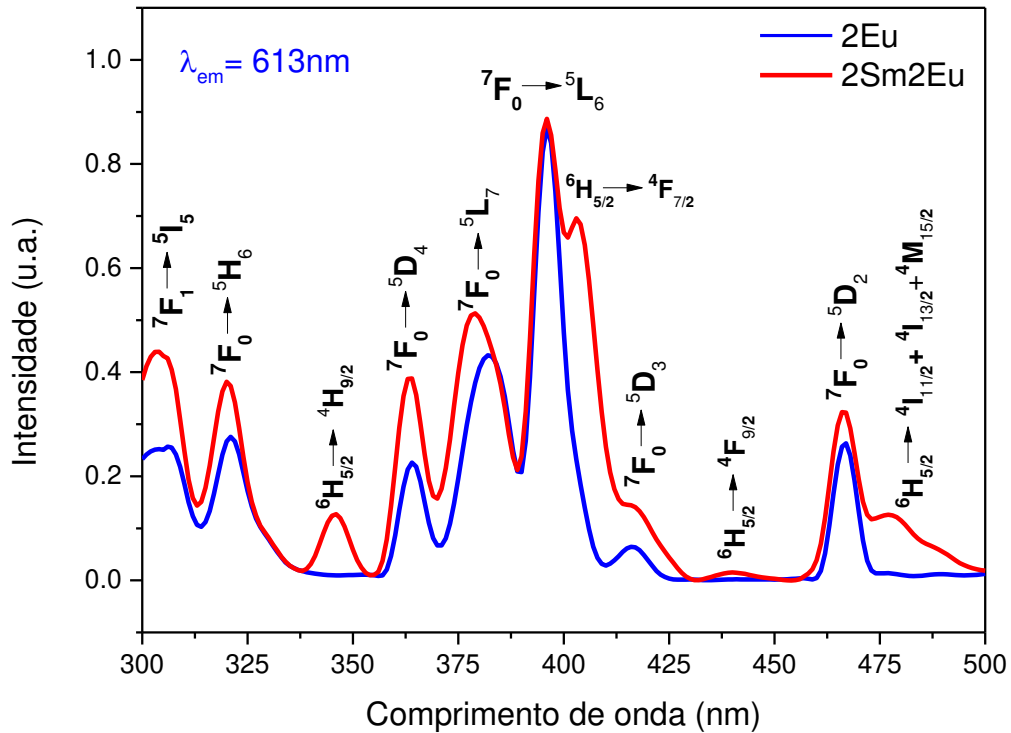


Figura 35. Espectro de excitação normalizados dos vidros 2Eu e 2Sm2Eu monitorando a emissão em 613 nm.

Assim como nos espectros de absorção óptica, por meio dos espectros de excitação pode-se determinar o comprimento de onda de excitação ideal, ou seja, o comprimento de onda de excitação para medir um espectro de luminescência. Desta forma, foram realizadas medidas de luminescência utilizando fontes de excitação com comprimentos de onda de 405 nm, um laser de diodo de baixo custo, com qual é possível excitar tanto os íons de samário quanto os de európio, embora este apresente menor intensidade de excitação, e de 488 nm, o qual aparece como banda de excitação apenas para o Sm^{3+} .

4.3.4 Luminescência e Cromaticidade com feixe de excitação em 405 nm

Na Figura 36 são apresentados os espectros de emissão dos vidros CaBAI codopados com Eu_2O_3 e Sm_2O_3 , no intervalo 525nm - 750nm, com excitação em 405nm.

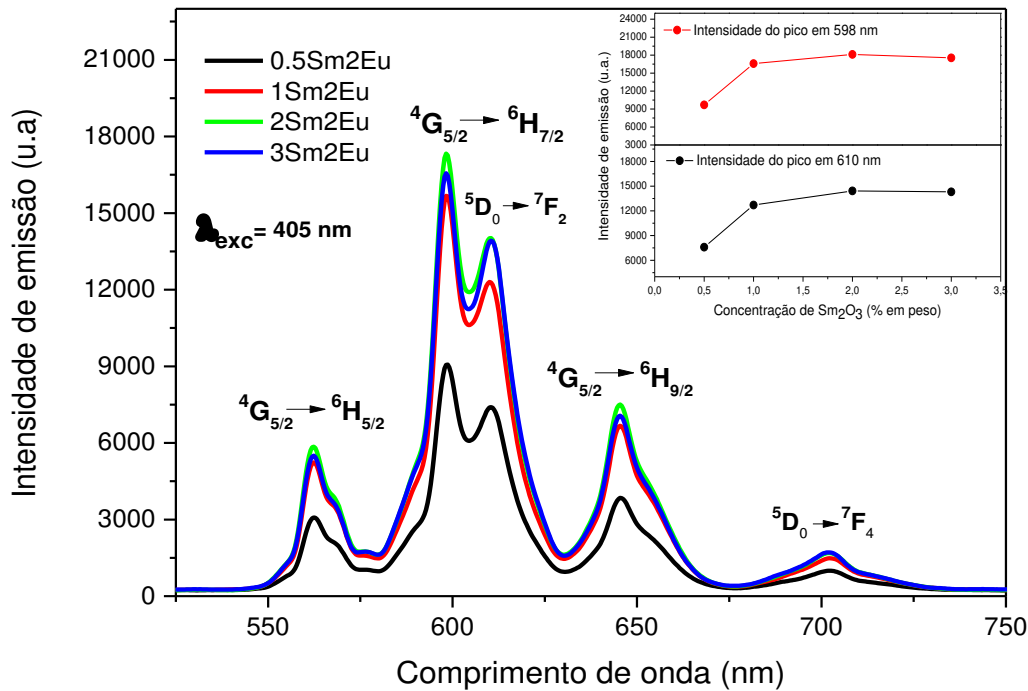


Figura 36. Espectro de emissão dos vidros CaBAI codopados com Eu_2O_3 e Sm_2O_3 .

Conforme mostra a Figura 36, os vidros CaBAI codopados com $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{Sm}_2\text{O}_3$ exibem cinco bandas distintas de emissão na região do visível, em torno de 562, 598, 610, 645 e 702 nm. Cada banda de emissão corresponde a uma transição de energia, que ocorrem dentro da camada 4f, devido à interação de dipolo elétrico. As transições $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^4\text{H}_{5/2}$, $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^4\text{H}_{7/2}$ e $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^4\text{H}_{9/2}$ estão relacionadas à fluorescência do samário e referem-se aos picos em torno de 562, 598 e 645 nm, respectivamente. As transições de energia correspondentes aos picos em torno de 610 e 702 nm, estão relacionadas às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ para o európio, respectivamente[44,105–107].

Além disso, observamos claramente o aumento da luminescência na região do visível com a concentração de samário. A intensidade máxima da luminescência é alcançada pela amostra 2Eu2Sm e, a partir dela, evidencia-se uma tendência a redução à medida que a concentração de Sm_2O_3 foi aumentada, como observado no *inset* da Figura 36. Esse comportamento é conhecido como *quenching* de concentração do íon terra-rara, que ocorre principalmente devido às interações entre os íons $\text{Sm}^{3+}-\text{Sm}^{3+}$ em altas concentrações, ou seja, ocorre transferência de energia entre os íons $\text{Sm}^{3+}-\text{Sm}^{3+}$, por relaxação cruzada[41,103,108].

A Figura 37 mostra os espectros de emissão das amostras dopadas com Eu_2O_3 , com Sm_2O_3 e codopadas com $\text{Eu}_2\text{O}_3-\text{Sm}_2\text{O}_3$.

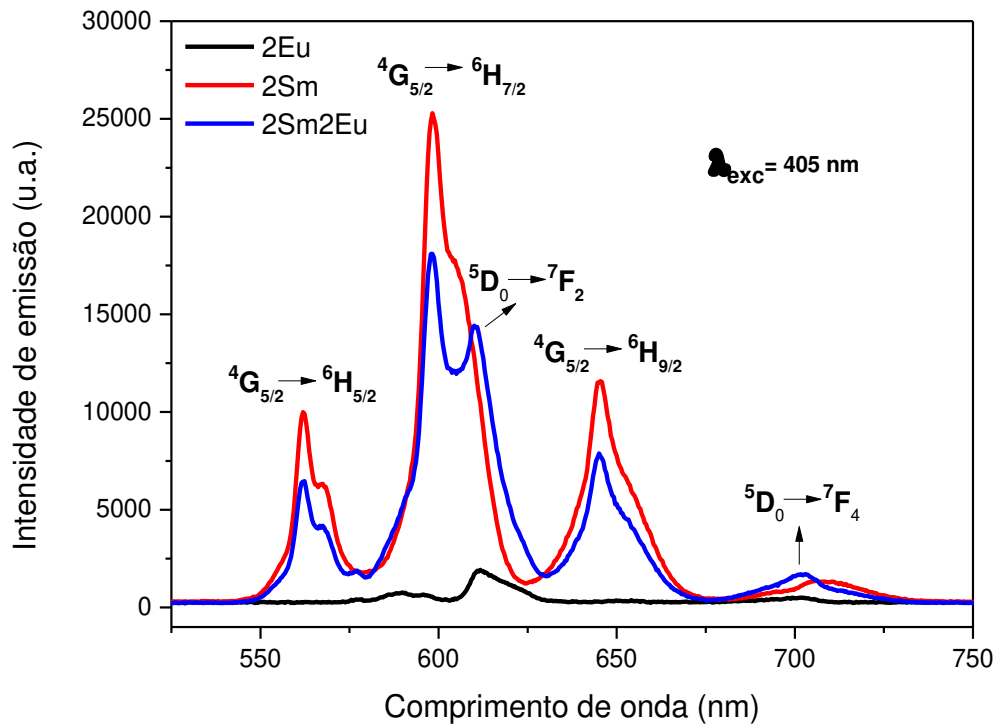


Figura 37. Espectro de emissão dos vidros CaBAI dopados com Eu_2O_3 , Sm_2O_3 e codopados com Eu_2O_3 - Sm_2O_3 .

Na Figura 37 podemos observar que a intensidade de luminescência emitida pelos íons Eu^{3+} é intensificada após a adição de íons Sm^{3+} . Esse comportamento é um indicativo da existência de transferência de energia dos íons Sm^{3+} para Eu^{3+} . Observando o pico em ~ 610 nm, correspondente a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ do európio, nota-se que a adição de íons Sm^{3+} aumenta consideravelmente, cerca de 7,3 vezes, a intensidade de luminescência do Eu^{3+} em comparação com a do vidro monodopado[43].

O processo de transferência de energia de Sm^{3+} para Eu^{3+} é ilustrado na Figura 38. Sob a excitação em 405 nm os íons de samário são excitados e relaxam de forma não-radiativa para o nível intermediário ${}^4\text{G}_{5/2}$; parte da energia desses elétrons excitados emitem radiação para o estado fundamental ${}^6\text{H}_J$, e outra parte da energia é transferida para o nível ${}^5\text{D}_0$ do Eu^{3+} por ressonância entre os dois níveis de energia. Além disso, os íons Sm^{3+} também pode transferir parte da sua energia para os níveis ${}^5\text{L}_6$, ${}^5\text{D}_3$ e ${}^5\text{D}_2$ do Eu^{3+} e relaxar para o nível ${}^5\text{D}_0$, e assim, emitir radiação. A transferência de energia aumenta a população do nível ${}^5\text{D}_0$ do Eu^{3+} e leva à expansão do intervalo de excitação para emissão do mesmo[14,109]. Estudos da transferência de energia do Sm^{3+} para o Eu^{3+} já foram reportados em diferentes matrizes vítreas[15,16,109–111].

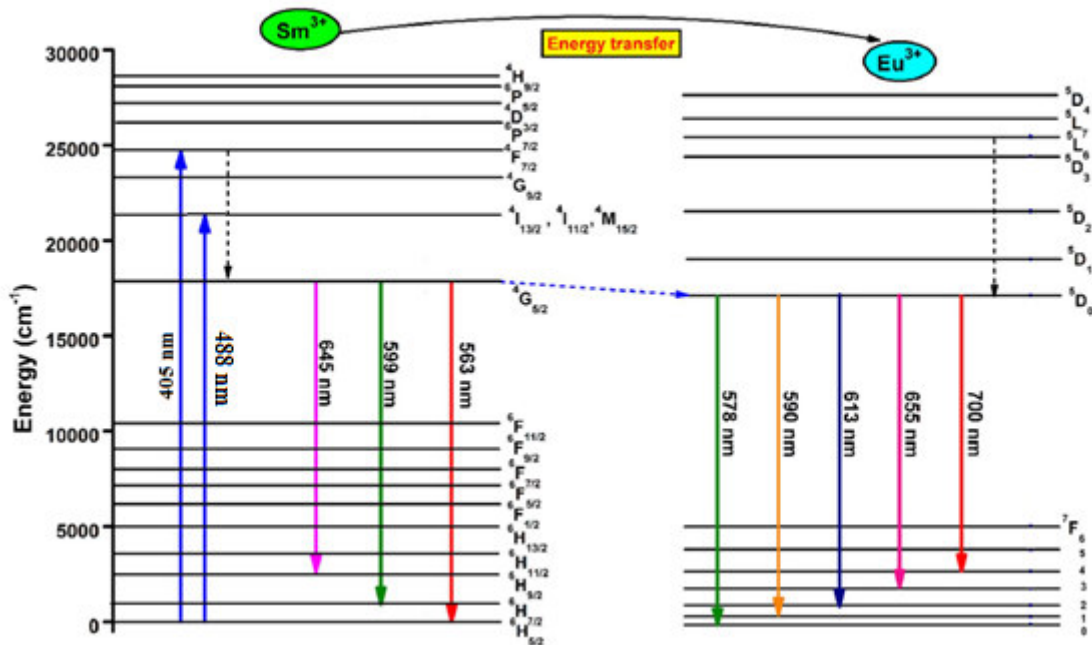


Figura 38. Diagramas de nível de energia e transições dos íons Sm³⁺ e Eu³⁺. O processo de transferência de energia do Sm³⁺ para o Eu³⁺ é indicado[109].

Conhecendo os espectros de luminescência das amostras é de fundamental importância representar a fluorescência destes vidros em termos da cromaticidade CIE. Na Figura 39 é apresentado o diagrama de cromaticidade para as amostras 2Eu, 0,5Sm2Eu e 2Sm2Eu.

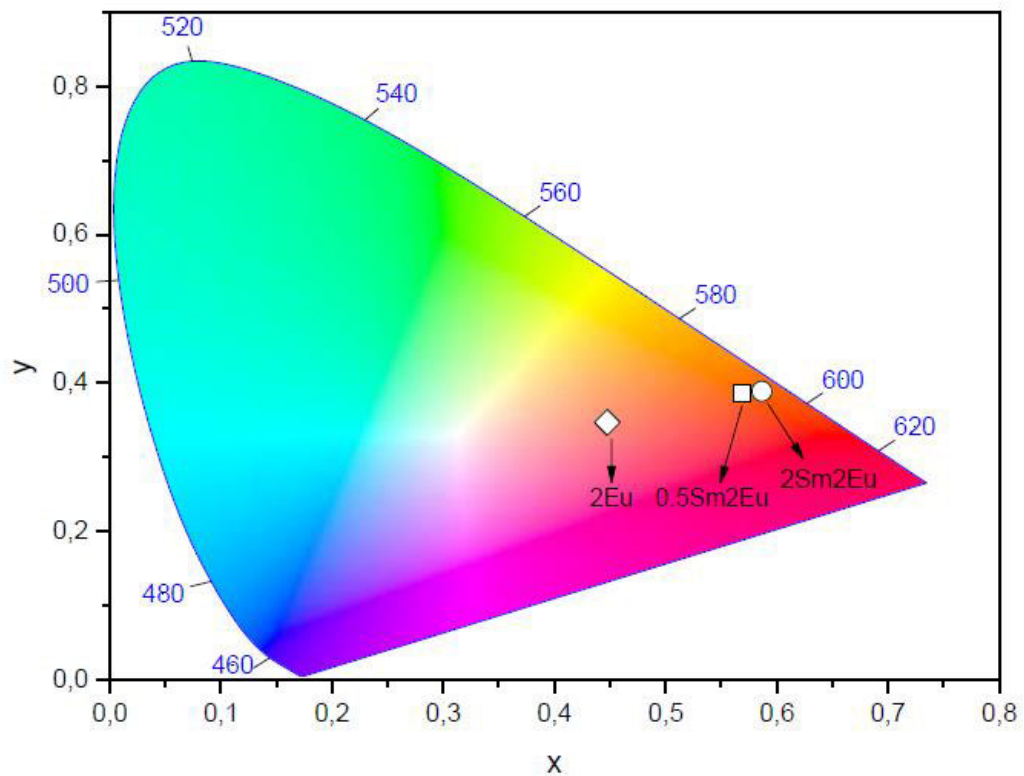
CIE 1931

Figura 39. Identificação das coordenadas de emissão ($\lambda_{exc}=405\text{ nm}$) no diagrama de cromaticidade CIE 1931 para vidros CaBAI dopados com Eu_2O_3 e codopados com $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$.

A localização (x, y) das coordenadas no diagrama CIE indicam claramente que a codopagem com o íon Sm^{3+} altera a cor emitida pelas amostras, causando um deslocamento que varia de um laranja para um laranja-avermelhado mais escuro para as amostras 2Eu e 2Sm2Eu, respectivamente.

4.3.5 Luminescência em função da temperatura com excitação em 405 nm

Na Figura 40 são apresentados os espectros de luminescência em função da temperatura para a amostra 2Sm2Eu.

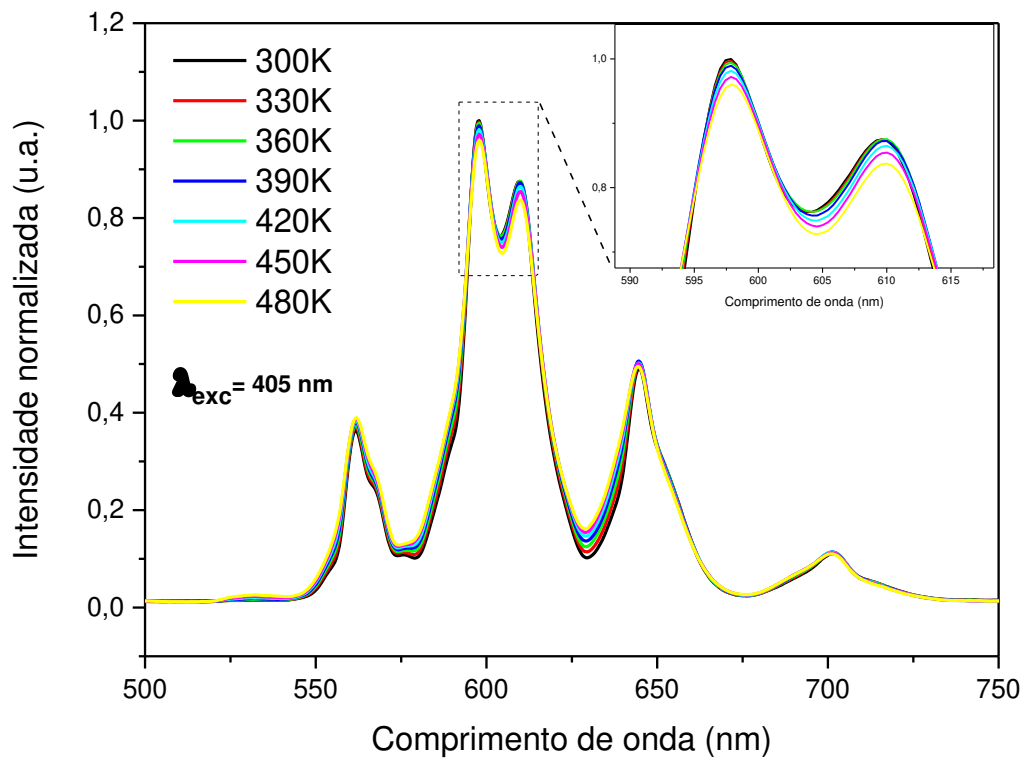


Figura 40. Luminescência em função da temperatura para a amostra 2Sm2Eu.

Na Figura 41 são apresentadas as intensidades de emissão normalizada (pelo valor máximo) em 598 e 610 nm para todas as amostras. Para a emissão em 598 nm, podemos observar um comportamento semelhante para todas as amostras, quando a temperatura varia de 300 a 480 K. Nota-se que a intensidade diminui com o aumento da temperatura, cerca de 6,5, 5,6, 4 e 3,2% para as amostras 0.5Sm2Eu, 1Sm2Eu, 2Sm2Eu e 3Sm2Eu, respectivamente. Para a intensidade de emissão em 610 nm, todas as amostras apresentaram um aumento na intensidade de luminescência, que atinge um máximo a uma determinada temperatura e depois começa a diminuir à medida que a temperatura aumenta. A excitação em 405 nm ($24691,36 \text{ cm}^{-1}$) não apresenta condições de ressonância com os níveis ${}^7F_1 \rightarrow {}^5L_6$ ($24937,66 \text{ cm}^{-1}$) e ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ ($25380,71 \text{ cm}^{-1}$). Deste modo, quando a temperatura das amostras aumenta, os elétrons do nível 7F_0 podem ser excitados termicamente para o nível 7F_1 , fazendo com que a excitação em 405 nm, a uma certa temperatura, aproxime-se da condição de ressonância com o nível ${}^7F_1 \rightarrow {}^5L_6$, promovendo um aumento na absorção e, conseqüentemente, na intensidade da luminescência [13].

Os vidros 0.5Sm2Eu, 1Sm2Eu, 2Sm2Eu e 3Sm2Eu mostram intensidade máxima de emissão em 390, 360, 360 e 330K respectivamente. No entanto, nenhum declínio expressivo é observado na intensidade de emissão até que a temperatura seja de até 480 K. Esses resultados indicam que a luminescência dos vidros CaBAI, codopados com $\text{Eu}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$, têm boa estabilidade a altas temperaturas e é especialmente significativo para aplicações no campo de LED's de alta potência, uma vez que a temperatura desses dispositivos pode aumentar até 450 K [112–114].

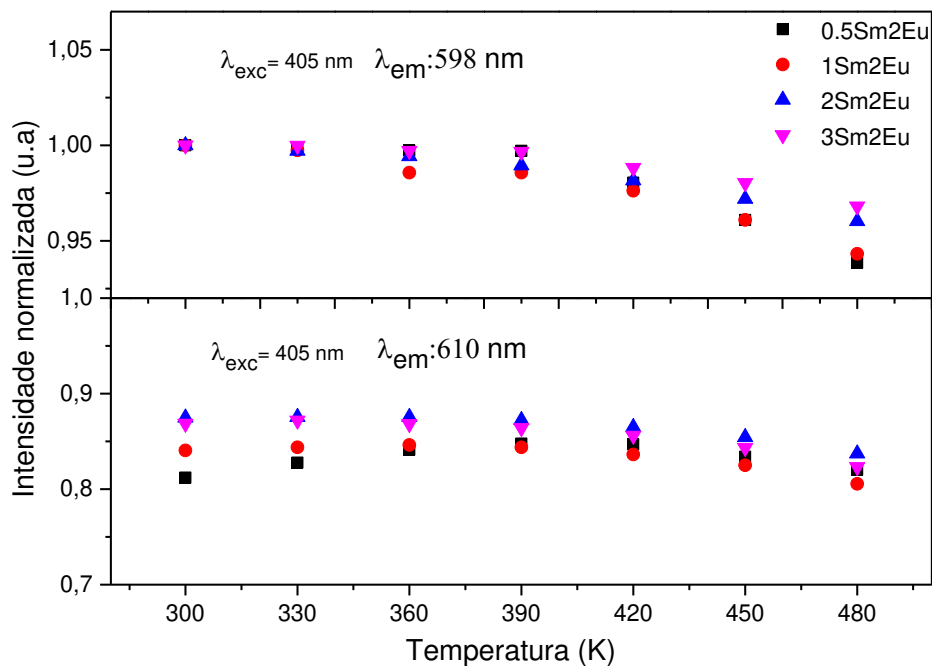


Figura 41. Intensidade de emissão em 598 (${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{H}_{7/2}$) e 610 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) para os vidros CaBAI codopados com $\text{Eu}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ em função da temperatura.

4.3.6 Tempo de vida radiativo com excitação em 405 nm

Os valores de tempo de vida para as amostras codopadas com $\text{Eu}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ são apresentados na Figura 42. As medidas foram realizadas excitando as amostras com laser de diodo de 405nm e o tempo de vida observado para a emissão em 598nm, correspondente à transição ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{H}_{7/2}$ do samário.

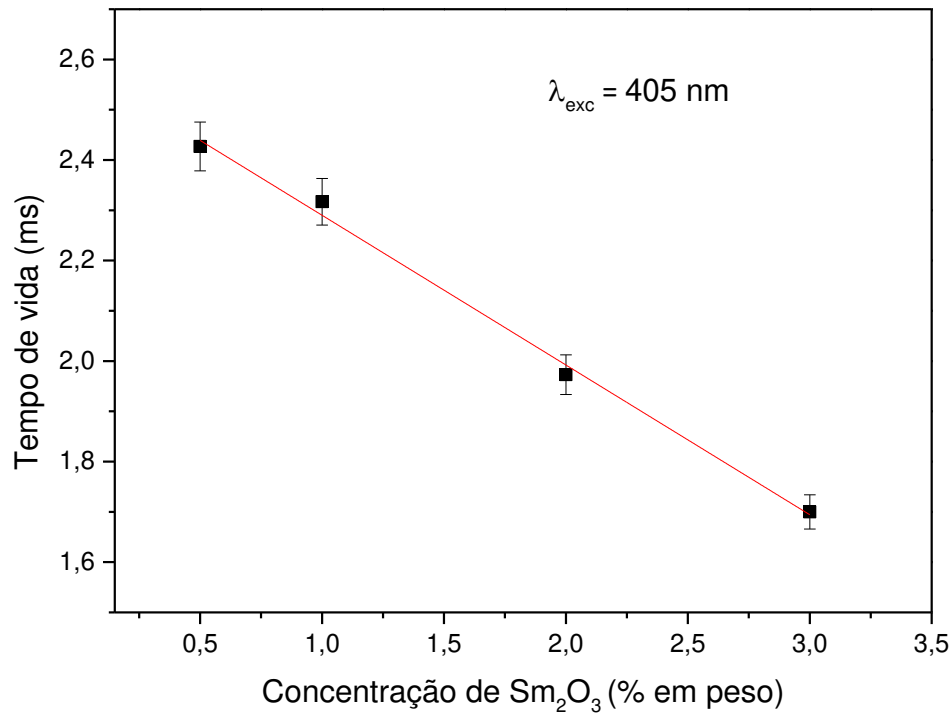


Figura 42. Tempo de vida radiativo em função da concentração de Sm₂O₃.

Como pode ser observado na Figura 42, o tempo de vida sofreu uma redução com o aumento da concentração de Sm₂O₃. Para a amostra 0,5Sm₂O₃ observa-se um tempo de vida de 2,43 ms ± 0,1 e para a amostra 3Sm₂O₃ tem-se 1,7 ms ± 0,1. Essa redução no tempo de vida pode estar relacionada com a diminuição da distância entre os íons e, conseqüentemente, com as transferências de energia Sm-Eu e Sm-Sm (discutidos na seção 4.3.4) [115].

Na Figura 43 são apresentadas as distâncias interiônicas em função da concentração de Sm₂O₃, que sugere que a distância íon-íon sofre alterações que podem influenciar diretamente no tempo de vida das amostras. A distância entre os íons Sm³⁺ em função da concentração de Sm₂O₃ foi calculada por meio da equação 3.

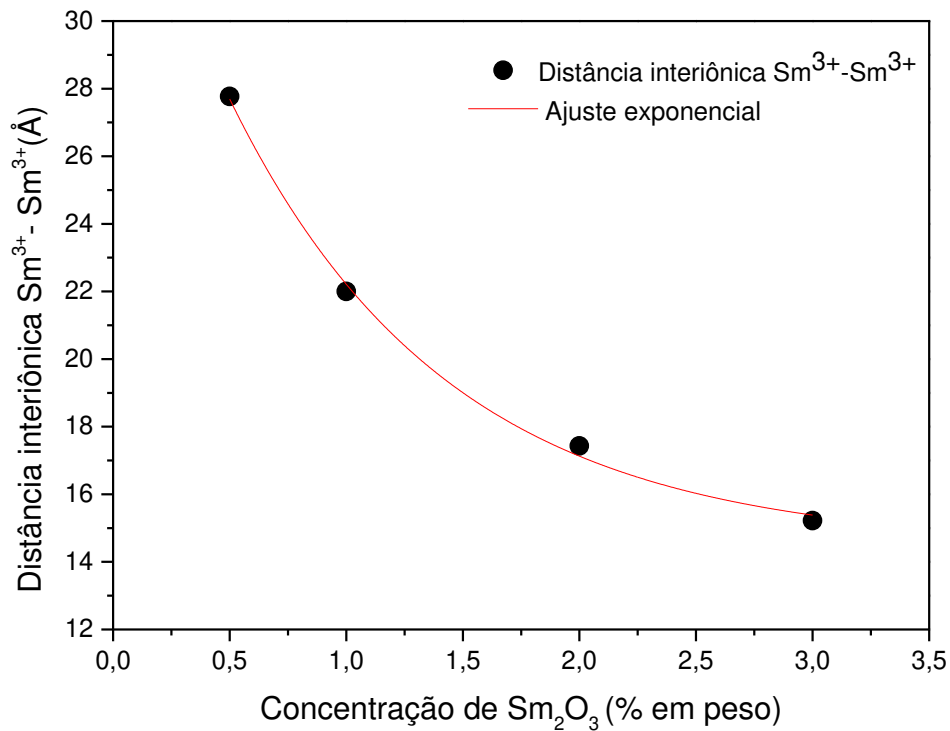


Figura 43. Distância entre os íons Sm-Sm em função da concentração de Sm_2O_3 .

Pela Figura 43 observa-se uma redução exponencial na distância entre os íons $\text{Sm}^{3+}-\text{Sm}^{3+}$ e, portanto, podemos afirmar que quanto maior a concentração de íons, menor a distância entre eles. Na Figura 44 é apresentada a relação da distância íon-íon com o tempo de vida radiativo do vidro CaBAI codopado com $\text{Eu}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$.

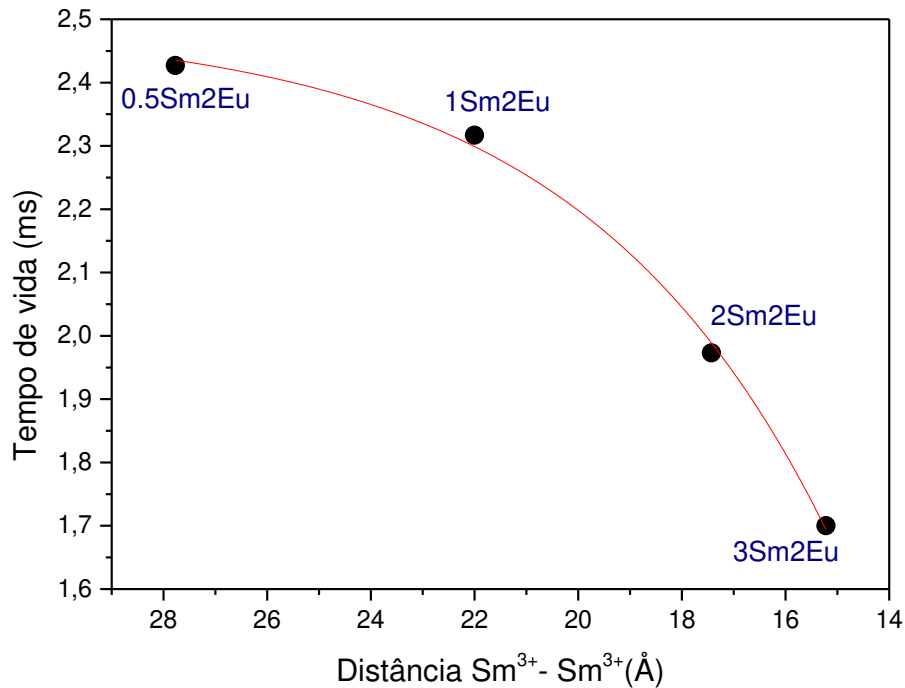


Figura 44. Distância interiônica em função do tempo de vida radiativo das amostras CaBAI codopadas com $\text{Eu}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$.

Por meio dessa relação, confirma-se que a redução na distância $\text{Sm}^{3+}\text{-Sm}^{3+}$ aumenta a probabilidade de interação entre eles, principalmente pelo processo de relaxação cruzada, que tem por consequência a redução do tempo de vida e da eficiência de luminescência. Com uma maior proximidade entre os íons, os processos de interação íon-íon, como dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo ocorrem com maior frequência, o que também provoca uma redução no tempo de vida do material[83,116].

4.3.7 Luminescência com excitação em 488 nm

Como pode ser observado nas Figura 34 e Figura 35 (seção 4.3.2 e 4.3.3 respectivamente), os íons samário e európio possuem bandas de absorção próximas a 400 nm. Isto significa que, usando um laser de 405 nm para excitação das amostras, tanto os íons de Sm^{3+} como os de Eu^{3+} são excitados. Com o objetivo de verificar e comprovar a transferência de energia do Sm^{3+} para o Eu^{3+} , as amostras foram excitadas por um laser de 488 nm, comprimento de onda em que apenas os íons de Sm^{3+} são excitados. Os espectros de emissão

dos vidros CaBAI codopados com $\text{Eu}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ sob excitação em 488 nm são apresentados na Figura 45 e podemos observar bandas de emissão associadas tanto ao Sm^{3+} quanto ao Eu^{3+} . Isso implica que a energia de excitação absorvida pelos íons Sm^{3+} pode ser eficientemente transferida para os íons Eu^{3+} . As bandas em 560, 598 e 644 nm são atribuídas às transições ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{H}_{5/2}$, ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{H}_{7/2}$ e ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{H}_{9/2}$ do samário, respectivamente. Os picos de emissão em 575, 590, 610, 653 e 702 nm correspondem às transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ do európio, respectivamente [52,56,117,118].

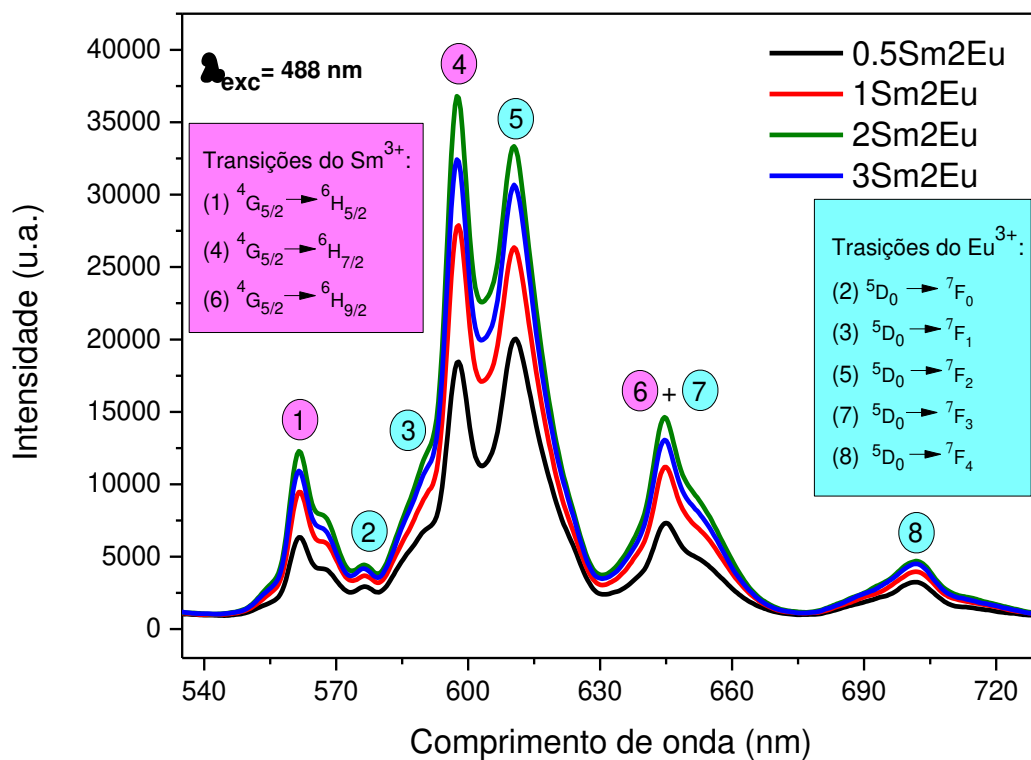


Figura 45. Espectro de emissão dos vidros CaBAI codopados com $\text{Eu}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ com excitação em 488nm.

A partir da Figura 45, observa-se também que com o aumento da concentração de Sm^{3+} , para a concentração fixa de Eu^{3+} (2%, em massa), há um aumento na intensidade de emissão das bandas de Eu^{3+} . Isto ocorre devido à transferência de energia ressonante dos íons Sm^{3+} para Eu^{3+} . O processo de transferência de energia pode ser discutido por meio do diagrama de nível de energia e da medição do tempo de vida da emissão de ambos os íons junto aos vidros dopados. Os diagramas de níveis de energia e o processo de transferência de energia do Sm^{3+} para Eu^{3+} é ilustrado na Figura 38. Após excitação em 488 nm, íons excitados de Sm^{3+} relaxam

não radiativamente para o estado intermediário ${}^4G_{5/2}$. Uma parte da energia desses íons excitados decai para o estado fundamental ${}^6H_{5/2}$, ${}^6H_{7/2}$ e ${}^6H_{9/2}$, emitindo radiação. O nível de energia ${}^4G_{5/2}$ do Sm^{3+} é aproximadamente 600 cm^{-1} maior que o nível de energia 5D_0 do Eu^{3+} . Assim, é possível que parte dessa energia de excitação seja transferida por ressonância para o nível 5D_0 de Eu^{3+} , resultando nas emissões características de Eu^{3+} [14,52,111,119].

4.3.8 Tempo de vida com feixe de excitação em 488 nm

Os valores do tempo de vida da emissão dos vidros 0.5Sm2Eu, 1Sm2Eu, 2Sm2Eu e 3Sm2Eu estão apresentados na Tabela 5. Na Figura 46, podemos observar que o tempo de vida radiativo da transição ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^4H_{7/2}$ diminui gradualmente com o aumento da concentração de Sm^{3+} . Para a amostra 0.5Sm2Eu, observou-se um tempo de vida de 2,18ms e para a amostra 3Sm2Eu tem-se 1,057ms, que corresponde a um decréscimo de aproximadamente 51 %. Esse decréscimo pode estar relacionado com a transferência de energia $Sm^{3+}Sm^{3+}$ e principalmente, devido à transferência de energia ressonante do Sm^{3+} para o Eu^{3+} .

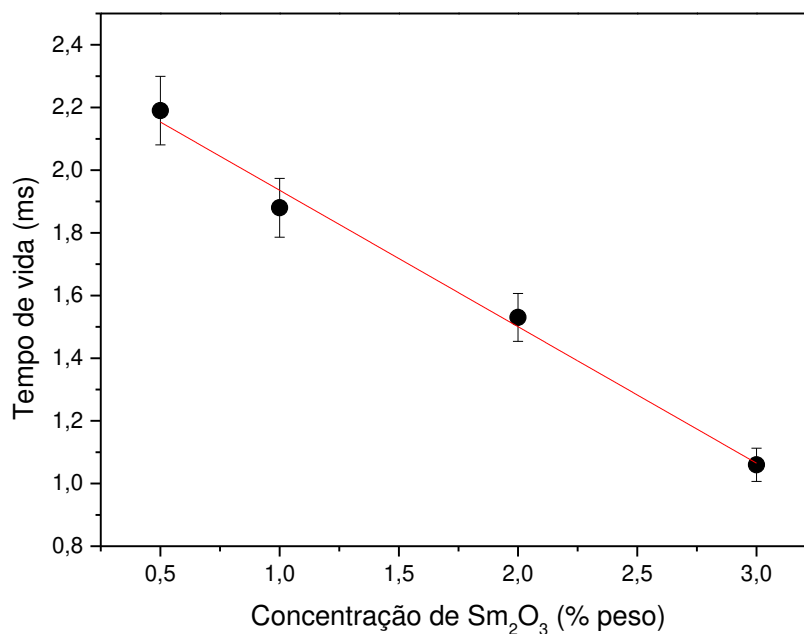


Figura 46. Tempo de vida radiativo com feixe de excitação em 488 nm em função da concentração de Sm₂O₃.

Utilizando os valores do tempo de vida dos vidros dopados com Sm^{3+} e codopados com Eu^{3+}/Sm^{3+} , observados em 598 nm, podemos estimar a eficiência de transferência de energia (η) para os vidros estudados neste trabalho, pela expressão [15,52]:

$$\eta = 1 - \frac{\tau_D}{\tau_{D0}} \quad (14)$$

em que τ_D e τ_{D0} são os valores do tempo de vida do Sm^{3+} na presença e na ausência do Eu^{3+} , respectivamente. Os valores da eficiência de transferência de energia (η) são apresentados na Tabela 5. Podemos observar que os valores de η aumentam com o aumento da concentração de Sm^{3+} , indicando que, com o aumento da concentração de samário mais energia é transferida do Sm^{3+} para o Eu^{3+} .

Tabela 5. Tempo de vida (τ), eficiência da transferência de energia (η) e distância interiônica Eu-Sm de vidros CaBAI codopados com $\text{Eu}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$, com excitação em 488 nm, monitorando a emissão em 598 nm.

Amostra	$\tau(\text{ms}) \pm 5\%$	$\eta(\%) \pm 10\%$	$d_{r \text{ Eu-Sm}}(\text{\AA})$
0.5Sm	2,30	-	-
1Sm	1,99	-	-
2Sm	1,53	-	-
3Sm	1,163	-	-
0.5Sm2Eu	2,18	5,2	16,28
1Sm2Eu	1,87	6	15,28
2Sm2Eu	1,41	7,8	13,85
3Sm2Eu	1,057	9	12,85

Um gráfico mostrando a variação nos valores da distância interiônica Eu-Sm e na eficiência de transferência de energia com o aumento da concentração de Sm_2O_3 é apresentado na Figura 47.

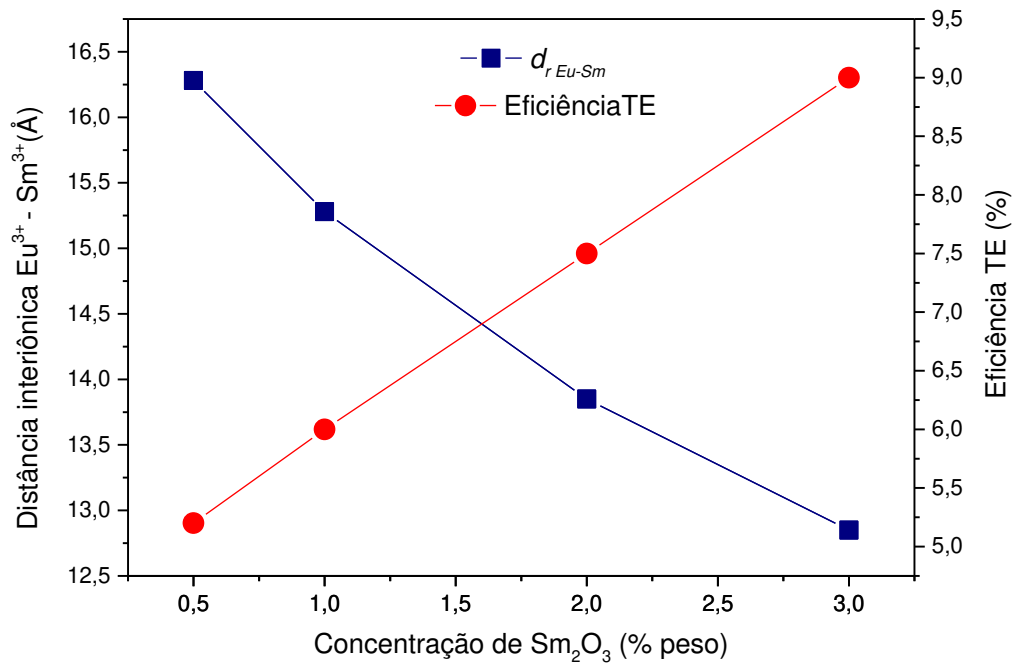


Figura 47. Variação da distância interiônica Sm-Eu e eficiência da transferência de energia de vidros CaBAI codopados com $\text{Eu}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ em função da concentração de Sm_2O_3 .

Podemos observar que a eficiência de transferência de energia é inversamente proporcional à distância entre os íons doadores e aceptadores. Na Figura 48 é apresentada a relação da eficiência de transferência de energia com a distância Eu-Sm de vidros CaBAI codopado com $\text{Eu}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$. É possível observar que, à medida que a distância entre os íons Sm-Eu diminui, a taxa de transferência de energia dos íons Sm^{3+} para os íons Eu^{3+} se torna mais eficiente, até a concentração de Sm_2O_3 estudada.

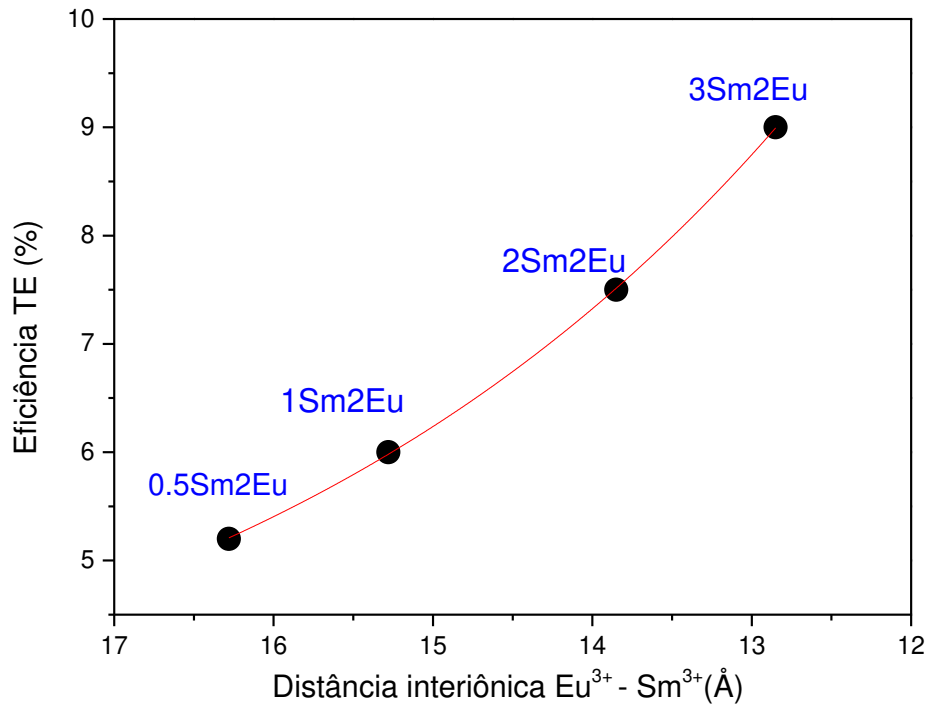


Figura 48. Eficiência de transferência de energia em função distância $\text{Eu}^{3+}\text{-Sm}^{3+}$ de vidros CaBAI codopadas com $\text{Eu}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$.

A transferência de energia entre os íons de terras raras pode envolver diferentes tipos de interações, como interações multipolares e as interações de troca. A teoria da transferência de energia de Dexter em interações multipolares e a aproximação de Reisfeld têm sido amplamente utilizadas para investigar a interação da transferência de energia entre os íons Sm^{3+} e Eu^{3+} . A seguinte relação pode ser dada como [15,52,56,57]:

$$\frac{\eta_{d0}}{\eta_0} \propto C^{\frac{n}{3}} \quad (15)$$

em que η_{d0} e η_0 são as eficiências quânticas de Sm^{3+} na ausência e presença de Eu^{3+} , C é a soma da concentração molar de Sm^{3+} e Eu^{3+} , e o valor de n é 6, 8 e 10 para as interações dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo, respectivamente. O valor de $\frac{\eta_{d0}}{\eta_0}$ pode ser calculado a partir dos valores do tempo de vida [120]:

$$(16)$$

$$\frac{\tau_{d0}}{\tau_0} \propto C^{\frac{n}{3}}$$

sendo τ_{d0} e τ_0 tempos de decaimento da luminescência do Sm^{3+} em vidros dopados com Sm^{3+} e codopados com $\text{Eu}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$, respectivamente, sob excitação em 488 nm. Os gráficos $\tau_{d0}/\tau_0 \propto C^{n/3}$ são apresentados na Figura 49. Podemos observar que o melhor ajuste foi obtido para $n = 6$, indicando que a transferência de energia dos íons Sm^{3+} para os íons Eu^{3+} ocorre por meio de interação dipolo-dipolo não radiativa.

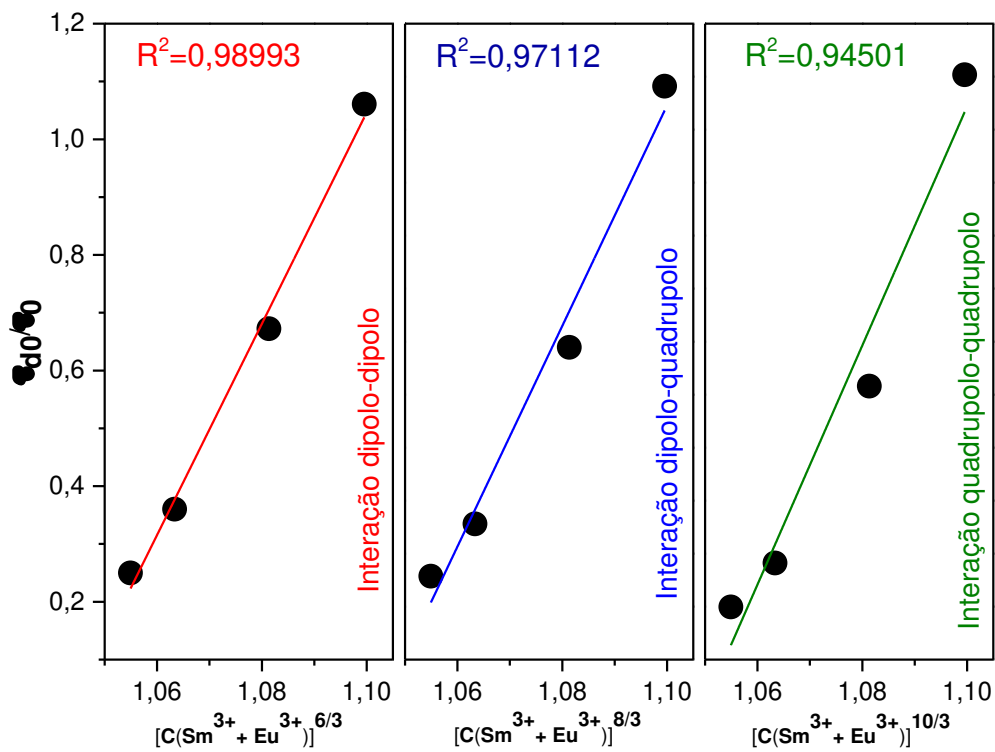


Figura 49. A dependência do tempo de vida (τ_{d0}/τ_0) em função da concentração $[C(\text{Sm}^{3+} + \text{Eu}^{3+})]^{n/3}$ de Sm^{3+} quando $n = 6$, $n = 8$ e $n = 10$.

5. Conclusões

Neste trabalho foram estudados vidros CaBAI codopados com $\text{Eu}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$, preparados pelo método de fusão-resfriamento, em atmosfera a ar. Os vidros foram caracterizados em termos de suas propriedades estruturais, térmicas, ópticas e espectroscópicas e o resultados discutidos em função do teor de Sm_2O_3 .

As análises estruturais e térmicas indicam pequenas mudanças nos materiais em função da concentração de samário, mas nenhuma destas mudanças afetam propriedades importantes destes vidros luminescentes. Os dados de absorção apresentam características dos íons Eu^{3+} e Sm^{3+} e foi verificado que o coeficiente de absorção aumenta linearmente com a concentração do codopante. Os resultados de excitação revelaram picos de excitação em 405 nm e 488 nm. A radiação de 405 e 488 nm foi efetiva na excitação de todas as amostras. A investigação da luminescência das amostras em função da temperatura, quando excitadas em 405 nm, mostrou que não houve um declínio expressivo na intensidade de emissão em temperaturas de até 480 K. O decréscimo no tempo de vida radiativo com o aumento da concentração de Sm_2O_3 , com excitação em 405 nm, ocorre em razão da diminuição da distância Sm-Sm. Verificamos transferência de energia entre os íons e por meio dos dados de tempo de vida (excitação em 488 nm) calculamos a eficiência da transferência de energia do íon Sm^{3+} para o íon Eu^{3+} , em função da concentração de Sm^{3+} . O mecanismo de transferência de energia do Sm^{3+} para o Eu^{3+} é de natureza dipolo-dipolo, confirmado por meio da aplicação da fórmula de transferência de energia de Dexter e aproximação de Reisfeld.

Estes resultados sugerem fortemente que os vidros CaBAI codopados com Eu_2O_3 - Sm_2O_3 possuem potencial para aplicação em dispositivos ópticos sintonizáveis na região do visível, como lasers e LED's. A intensa absorção em 405 nm permite sua excitação por lasers de diodo de baixo custo, característica importante para a aplicabilidade destes materiais.

REFERÊNCIAS

- [1] E.B. De Araujo, Vidro : Uma Breve Historia , Tecnicas de Caracterização e Aplicações na Tecnologia, Rev. Bras. Ensino Física. 19 (1997) 325–329.
- [2] J.A. Sampaio, T. Catunda, F.C.G. Gandra, S. Gama, A.C. Bento, L.C.M. Miranda, M.L. Baesso, Structure and properties of water free Nd₂O₃ doped low silica calcium aluminate glasses, J. Non. Cryst. Solids. 247 (1999) 196–202. doi:10.1016/j.ceramint.2008.07.014.
- [3] J.E. Shelby, Introduction to glass science and technology, 2005.
- [4] H.E. Donya, H.M. El-samman, A. El-adawy, A. Hussein, A.R. El-sersy, Optical Studies of Oxyfluoroborate Glasses, Tenth Radiat. Phys. Prot. Conf. 4 (2010) 27–30.
- [5] X. Wan, Y.Q. Lin, S.L. Tie, J.Y. Shen, Luminescence and energy transfer in Dy³⁺/Tb³⁺ co-doped CaO-Al₂O₃-B₂O₃-RE₂O₃ glass, J. Non. Cryst. Solids. 357 (2011) 3424–3429. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2011.06.011.
- [6] A. Steimacher, Desenvolvimento e caracterização de vidros aluminosilicato de cálcio dopados com Nd³⁺, Tese, Universidade Estadual de Maringá, 2008.
- [7] M.J. Barboza, Propriedades termo-ópticas e transferência de energia nos vidros aluminosilicatos de cálcio co-dopados com Er e Yb., Tese, Universidade Estadual de Maringá, 2010.
- [8] J.A. Sampaio, M.C. Filadelpho, A.A. Andrade, J.H. Rohling, A.N. Medina, A.C. Bento, L.M. da Silva, F.C.G. Gandra, L.A.O. Nunes, M.L. Baesso, Study on the observation of Eu²⁺ and Eu³⁺ valence states in low silica calcium aluminosilicate glasses., J. Phys. Condens. Matter. 22 (2010) 055601. doi:10.1088/0953-8984/22/5/055601.
- [9] J.D.M. Dias, G.H.A. Melo, T.A. Lodi, J.O. Carvalho, P.F. Façanha Filho, M.J. Barboza, A. Steimacher, F. Pedrochi, Thermal and structural properties of Nd₂O₃-doped calcium boroaluminate glasses, J. Rare Earths. 34 (2016) 521–528. doi:10.1016/S1002-0721(16)60057-1.
- [10] F. Xu, R. Serna, M. Jimenez De Castro, J.M. Fernandez Navarro, Z. Xiao, Broadband infrared emission of erbium-thulium-codoped calcium boroaluminate glasses, Appl. Phys. B Lasers Opt. 99 (2010) 263–270. doi:10.1007/s00340-009-3876-2.

- [11] J.R.M. Viana, M.J. Barboza, J.H. Rohling, A.C. Bento, M.L. Baesso, A.N. Medina, Composition influence on the thermo-optical properties and luminescence efficiency of europium-doped calcium aluminosilicate glasses, *Int. J. Thermophys.* 34 (2013) 1666–1672. doi:10.1007/s10765-013-1510-3.
- [12] D.R.N. Brito, M.N. Queiroz, M.J. Barboza, A. Steimacher, F. Pedrochi, Investigation of optical and spectroscopic properties of Sm³⁺ ions in CaBAI glasses, *Opt. Mater. (Amst)*. 64 (2017) 114–120. doi:10.1016/j.optmat.2016.11.050.
- [13] G.H.A. Melo, J.D.M. Dias, T. A. Lodi, M.J. Barboza, F. Pedrochi, A. Steimacher, Optical and spectroscopic properties of Eu₂O₃ doped CaBAI glasses, 54 (2016) 98–103. doi:10.1016/j.physc.2009.05.014.
- [14] H. Lin, D. Yang, G. Liu, T. Ma, B. Zhai, Q. An, J. Yu, X. Wang, X. Liu, E. Yue-Bun Pun, Optical absorption and photoluminescence in Sm³⁺ - and Eu³⁺ -doped rare-earth borate glasses, *J. Lumin.* 113 (2005) 121–128. doi:10.1016/j.jlumin.2004.09.115.
- [15] R. Reisfeld, L. Boehm, Energy transfer between samarium and europium in phosphate glasses, *J. Solid State Chem.* 4 (1972) 417–424. doi:10.1016/0022-4596(72)90157-0.
- [16] M.A.K. Elfayoumi, M. Farouk, M.G. Brik, M.M. Elokr, Spectroscopic studies of Sm³⁺ and Eu³⁺ co-doped lithium borate glass, *J. Alloys Compd.* 492 (2010) 712–716. doi:10.1016/j.jallcom.2009.12.024.
- [17] S.R. Elliott, *Physics of amorphous materials*, Longman Inc., New York, 1984.
- [18] M. Akerman, *Natureza , Estrutura e Propriedades do Vidro*, CETEV. (2000) 1–37.
- [19] W.H. Zachariasen, The atomic arrangement in glass, *J. Am. Chem. Soc.* 196 (1932) 3841–3851.
- [20] O.L. Alves, I.F. Gimenez, I.O. Mazali, *Vidros*, Química Nov. Na Esc. (2001).
- [21] W.H. Zachariasen, The atomic arrangement in glass. *J. Am. Chem. Society*, 1932. 54 : p. 3841-3851., *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 3841–3851.
- [22] J.K. Maranas, Y. Chen, D.K. Stillinger, F.H. Stillinger, Polarization interactions and boroxol ring formation in boron oxide : A molecular dynamics study, *J. Chem. Phys.* 115 (2001). doi:10.1063/1.1401817.
- [23] E.R. Shaaban, M. Shapaan, Y.B. Saddeek, Structural and thermal stability criteria of

- Bi₂O₃ – B₂O₃ glasses, *J. Phys. Condens. Matter.* 20 (2008). doi:10.1088/0953-8984/20/15/155108.
- [24] P. Umari, A. Pasquarello, Fraction of Boroxol Rings in Vitreous Boron Oxide from a First-Principles Analysis of Raman and NMR Spectra, *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005) 6–9. doi:10.1103/PhysRevLett.95.137401.
- [25] M. Subhadra, P. Kistaiah, Infrared and Raman spectroscopic studies of alkali bismuth borate glasses: Evidence of mixed alkali effect, *Vib. Spectrosc.* 62 (2012) 23–27. doi:10.1016/j.vibspec.2012.07.001.
- [26] G.D. Chryssikos, J.A. Kapoutsis, E.I. Kamitsos, A.P. Patsis, A.J. Pappin, Lithium-sodium metaborate glasses : structural aspects and vitrification chemistry, *J. Non. Cryst. Solids.* 167 (1994) 92–105. doi:doi.org/10.1016/0022-3093(94)90372-7.
- [27] A.K. Yadav, P. Singh, A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy, *RSC Adv.* 5 (2015) 67583–67609. doi:10.1039/C5RA13043C.
- [28] A.D.R. Silva, Preparação e caracterização de um novo sistema vítreo multicomponente a base de óxido de boro, *Dissertação, Escola de Engenharia de São Carlos*, 2013.
- [29] K.S. Kumar, Study of physical properties of certain borate glasses., *Thesis, Mahatma Gandhi University Kottayam*, 1993.
- [30] V.P. Klyuev, B.Z. Pevzner, Thermal Expansion and Glass Transition Temperature of Calcium Borate and Calcium Aluminoborate Glasses, *Glas. Phys. Chem.* 29 (2003) 127–136.
- [31] E. Niyama, Complexo de terras raras trivalentes (Eu, Tb, Tm e Nd) com ligantes orgânicos utilizados como emissores em OLED, *Tese, Universidade Federal do Rio Grande do Sul*, 2008.
- [32] A.P. Carmo, Propriedades ópticas de vidros teluretos dopados com íons terras-raras e nanopartículas de ouro., *Dissertação, Universidade Federal de Juiz de Fora*, 2007.
- [33] J.D. Lee, *Química Inorgânica não tão concisa*, 5th ed., 2000.
- [34] P.G. Barreto, Estudo da influência do itérbio na conversão ascendente de frequências do praseodímio em nanocristais com base em óxido de alumínio, *Dissertação, Universidade Federal Fluminense*, 2009.

- [35] J. Lucas, P. Lucas, L. Rochelle, W. Davenport, *Rare Earths Rare Earths Production and Use*, Elsevier, 2015.
- [36] D.C. Brown, *High-Peak-Power Nd:Glass Laser Systems*, Springer - Verlag Berlin Heidelberg, 1981.
- [37] B.C. Francine, *Investigação espectroscópica e estudo do mecanismo de conversão descendente de energia em vidros TeO₂ -WO₃ codopados com íons Nd³⁺ e Yb³⁺*, Tese, Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, 2016.
- [38] B.R. Judd, Optical absorption intensities of rare-earth ions, *Phys. Rev.* 127 (1962) 750–761.
- [39] G.S. Ofelt, Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions, *J. Chem. Phys.* 37 (1962) 511. doi:10.1063/1.1701366.
- [40] V. Chepcanoff, *Desenvolvimento de uma metodologia para a separação de samário e európio a partir de mistura de óxidos de terras raras por redução eletroquímica/precipitação*, IPEN, 2006.
- [41] D. Umamaheswari, B.C. Jamalaih, T. Saskala, G. Kim, L.R. Moorthy, Photoluminescence properties of Sm³⁺ -doped SFB glasses for efficient visible lasers, *J. Non. Cryst. Solids.* 352 (2012) 782–787. doi:10.1016/j.jnoncrystol.2011.12.023.
- [42] J.S. Kumar, K. Pavani, T. Sasikala, A.S. Rao, N. Kumar, S.B. Rai, L.R. Moorthy, Photoluminescence and energy transfer properties of Sm³⁺ doped CFB glasses, *Solid State Sci.* 13 (2011) 1548–1553. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2011.05.020.
- [43] A. Langar, C. Bouzidi, H. Elhouichet, B. Gelloz, C. Bouzidi, H. Elhouichet, B. Gelloz, Investigation of spectroscopic properties of Sm-Eu codoped phosphate glasses, *Displays.* (2017).
- [44] I.I. Kindrat, B.V. Padlyak, A. Drzewiecki, Luminescence properties of the Sm-doped borate glasses, *J. Lumin.* 166 (2015) 264–275. doi:10.1016/j.matlet.2015.08.106.
- [45] K. Swapna, S. Mahamuda, A.S. Rao, S. Shakya, T. Sasikala, D. Haranath, G.V. Prakash, Optical studies of Sm³⁺ ions doped Zinc Alumino Bismuth Borate glasses, *Spectrochim. ACTA PART A Mol. Biomol. Spectrosc.* 125 (2014) 53–60. doi:10.1016/j.saa.2014.01.025.

- [46] W.S. Souza, Fósforos vítreos dopados com érbio e európio para aplicação em LEDs brancos, Universidade Federal Rural de Pernambuco, 2013.
- [47] J. Anjaiah, C. Laxmikanth, N. Veeraiah, Spectroscopic properties and luminescence behaviour of europium doped lithium borate glasses, *Phys. B Phys. Condens. Matter.* 454 (2014) 148–156. doi:10.1016/j.physb.2014.07.070.
- [48] C.R. Kesavulu, K.K. Kumar, N. Vijaya, K. Lim, C.K. Jayasankar, Thermal , vibrational and optical properties of Eu^{3+} -doped lead fluorophosphate glasses for red laser applications, *Mater. Chem. Phys.* 141 (2013) 903–911. doi:10.1016/j.matchemphys.2013.06.021.
- [49] A.S. Aleksandrovsky, A.S. Krylov, A. V. Malakhovskii, A.M. Potseluyko, Europium doped strontium borate glasses and their optical properties, *J. Phys. Chem. Solids.* 66 (2005) 75–79. doi:10.1016/j.jpics.2004.05.009.
- [50] F. Steudel, S. Loos, B. Ahrens, S. Schweizer, Quantum efficiency and energy transfer processes in rare-earth doped borate glass for solid-state lighting, *J. Lumin.* 170 (2016) 770–777. doi:10.1016/j.jlumin.2015.07.032.
- [51] K.A. Kumar, S. Babu, V.R. Prasad, S. Damodaraiah, Spectral investigations on Eu^{3+} , Sm^{3+} - doped and Sm^{3+} / Eu^{3+} codoped potassium-fluoro-phosphate glass emitting intense orange-red for lighting applications, *Wiley Lumin. J. Biol. Chem. Lumin.* (2017) 1–10. doi:10.1002/bio.3345.
- [52] J. Kaushal, M. Jayasimhadri, Effective sensitization of Eu^{3+} and energy transfer in $\text{Sm}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ co-doped ZPBT glasses for CuPc based solar cell and w-LED applications, *J. Lumin.* 194 (2018) 102–107. doi:10.1016/j.jlumin.2017.09.049.
- [53] E.R. Souza, F.A. Sigoli, Princípios fundamentais e modelos de transferência de energia inter e intramolecular, *Quim. Nova.* 35 (2012) 1841–1847.
- [54] R. Reisfeld, C. Jorgensen, Excited State Phenomena in Vitreous Materials, in: *Phys. Chem. Rare Earths*, 1987: pp. 1–90.
- [55] L.G. V. Uitert, Characterization of Energy Transfer Interactions between Rare Earth Ions, *J. Electrochem. Soc.* 114 (1967) 1048–1053. doi:10.1149/1.2424184.
- [56] V. Naresh, B.H. Rudramadevi, S. Buddhudu, Crossrelaxations and non-radiative energy transfer from $(4G_{5/2}) \text{Sm}^{3+}(5D_0)\text{Eu}^{3+}:\text{B}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$ glasses, *J. Alloys Compd.* 632

- (2015). doi:10.1016/j.jallcom.2015.01.138.
- [57] D.L. Dexter, J.H. Schulman, Theory of Concentration Quenching in Inorganic Phosphors, *J. Chem. Phys.* 22 (1954). doi:10.1063/1.1740265.
- [58] F. Auzel, Up-conversion and excited state absorption in laser crystal and glasses: advantages and disadvantages, *Cent. Natl. d'Etudes Des Telecommun. Paris.* (1992).
- [59] A.M. Farias, Influência da composição nas propriedades termo-ópticas e espectroscópicas de vidros Aluminosilicato de Cálcio dopados com Er:Yb, Universidade Estadual de Maringá, 2010.
- [60] J.A. Sampaio, Preparação e caracterização de vidros aluminato de calcio com baixa concentração de sílica dopados com Nd₂O₃ e Er₂O₃, Tese, Universidade de São Paulo, 2001.
- [61] R.R. Reddy, Y.N. Ahammed, P.A. Azeem, K.R. Gopal, Absorption and emission spectral studies of Sm³⁺ and Dy³⁺ doped alkali uoroborate glasses, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 77 (2003) 149–163.
- [62] P. Nachimuthu, R. Jagannathan, V.N. Kumar, D.N. Rao, Absorption and emission spectral studies of in PbO-PbF₂ glasses and Dy³⁺ ions, 217 (1997) 215–223.
- [63] A.D.G. Rodrigues, J.C. Galzerani, Espectroscopias de infravermelho , Raman e de fotoluminescência : potencialidades e complementaridades, *Rev. Bras. Ensino Física.* 34 (2012) 4309.
- [64] C. Berthomieu, R. Hienerwadel, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, *Photosynth Res.* 101 (2009) 157–170. doi:10.1007/s11120-009-9439-x.
- [65] M.J. Void, Differential thermal analysis, *Anal. Chem.* 21 (1949) 683–688. doi:10.1021/ac60030a011.
- [66] K. Matusita, S. Sakka, Y. Matsui, Determination of the activation energy for crystal growth by differential thermal analysis, *J. Mater. Chem.* 10 (1975) 961–966.
- [67] E.B. De Araujo, Estudando Vidros por Meio de Analise Termica Diferencial, *Rev. Bras. Ensino Física.* 20 (1998).
- [68] J.C. Maxwell, L.D. Edin, *Theory of heat*, London: Longmans, Green, and Co., 1872.
- [69] A.N. Medina, A.M.F. Caldeira, A.C. Bento, M.L. Baesso, J.A. Sampaio, T. Catunda,

- Thermal relaxation method to determine the specific heat of optical glasses, *J. N.* 304 (2002) 299–305.
- [70] C.Z. Tan, J. Arndt, The mean polarizability and density of glasses, *Phys. B.* 229 (1996) 217–224.
- [71] M. Born, E. Wolf, *Principles Of Optics*, 4th ed., 1970.
- [72] X. Zhao, X. Wang, H. Lin, Z. Wang, A new approach to estimate refractive index , electronic polarizability , and optical basicity of binary oxide glasses, *Phys. B.* 403 (2008) 2450–2460. doi:10.1016/j.physb.2008.01.009.
- [73] Y. Taki, K. Shinozaki, T. Honma, V. Dimitrov, *Journal of Solid State Chemistry Electronic polarizability and interaction parameter of gadolinium tungsten borate glasses with high WO₃ content*, *J. Solid State Chem.* 220 (2014) 191–197. doi:10.1016/j.jssc.2014.08.035.
- [74] J.G. Solé, L.E. Bausá, D. Jaque, *An Introduction to the Optical Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Ltd, 2005.
- [75] D.N. Sathyanarayana, *Electronic Absorption Spectroscopy*, 2001.
- [76] E.A. Floriano, L.V.A. Scalvi, J.R. Sambrano, Determination of the band energy diagram and absorption fundamental edge in SnO₂, deposited via sol-gel, on quartz., *Ceramica.* 55 (2009) 88–93.
- [77] K. Biennemans, Interpretation of europium (III) spectra, *Coord. Chem. Rev.* 295 (2015) 1–45. doi:10.1016/j.ccr.2015.02.015.
- [78] M. Kurtz, *Fluorescence Spectroscopy*, in: M. Kurtz (Ed.), *Handb. Meas. Sci. Eng.*, John Wiley & Sons, Ltd, 2016: pp. 2475–2499.
- [79] Y.A. Ono, *Electroluminescent Displays*, World Sci. Singapore. (1995).
- [80] J. Schanda, *CIE Colorimetry*, John Wiley & Sons, Ltd, 2007. doi:10.1002/9780470175637.ch3.
- [81] R.P. Souto, Segmentação de imagem multiespectral utilizando-se o atributo matiz, *INPE.* (2003) 2003.
- [82] T. Smith, J. Guild, The CIE calorimetric standards and their use, *Trans. Opt. Soc.* 33 (1931).

- [83] Q. Zeng, Z. Pei, S. Wang, Q. Su, S. Lu, Luminescent Properties of Divalent Samarium-Doped Strontium Hexaborate, *Chem. Mater.* 11 (1999) 605–611.
- [84] M. Talhavini, T.D.Z. Atvars, Aquisição de tempos de vida de fosforescência com resolução de fase e sua aplicação ao estudo de relaxações em polímeros, *Quim. Nova.* 21 (1997) 332–336.
- [85] M.A. Hassan, Effect of halides addition on the ligand field of chromium in alkali borate glasses, *J. Alloys Compd.* 574 (2013) 391–397. doi:10.1016/j.jallcom.2013.05.177.
- [86] M.S. Dahiya, S. Khasa, A. Agarwal, Optical absorption and heating rate dependent glass transition in vanadyl doped calcium oxy-chloride borate glasses, *J. Mol. Struct.* 1086 (2015) 172–178. doi:10.1016/j.molstruc.2015.01.023.
- [87] H. Doweidar, Y.B. Saddeek, FTIR and ultrasonic investigations on modified bismuth borate glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 355 (2009) 348–354. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2008.12.008.
- [88] H. Doweidar, Consideration of the boron oxide anomaly, *J. Mater. Sci.* 25 (1990) 253–258.
- [89] Y.B. Saddeek, L. Abd, E. Latif, Effect of TeO₂ on the elastic moduli of sodium borate glasses, *Phys. B.* 348 (2004) 475–484. doi:10.1016/j.physb.2004.02.001.
- [90] P. Kaur, S. Kaur, G. Pal, D.P. Singh, Cerium and samarium codoped lithium aluminoborate glasses for white light emitting devices, *J. Alloys Compd.* 588 (2014) 394–398. doi:10.1016/j.jallcom.2013.10.181.
- [91] P. Kaur, G.P. Singh, S. Kaur, D.P. Singh, Modifier role of cerium in lithium aluminium borate glasses, *J. Mol. Struct.* 1020 (2012) 83–87. doi:10.1016/j.molstruc.2012.03.053.
- [92] L. Balachander, G. Ramadevudu, R. Sayanna, Y.C. Venudhar, IR analysis of borate glasses containing three alkali oxides, *ScienceAsia.* 39 (2013) 278–283. doi:10.2306/scienceasia1513-1874.2013.39.278.
- [93] P. Pascuta, L. Pop, S. Rada, M. Bosca, E. Culea, The local structure of bismuth borate glasses doped with europium ions evidenced by FT-IR Spectroscopy, *J Mater Sci Mater. Electron.* 19 (2008) 424–428. doi:10.1007/s10854-007-9359-5.
- [94] K. El-Egili, Infrared studies of Na₂O – B₂O₃ – SiO₂ and Al₂O₃ – Na₂O – B₂O₃ – SiO₂

- glasses, *Phys. B.* 325 (2003) 340–348.
- [95] J.S. Wang, E.M. Vogel, E. Snitzer, Tellurite glass: a new candidate for fiber devices, *Opt. Mater. (Amst)*. 3 (1994) 187–203.
- [96] A. Hrubý, Evaluation of glass-forming tendency by means of DTA, *Czech. J. Phys. B.* 22 (1972).
- [97] N. Kaur, A. Khanna, Structural characterization of borotellurite and aluminoborotellurite glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 404 (2014) 116–123. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2014.08.002.
- [98] Y. Luo, Bond Dissociation Energies, 2009. <https://notendur.hi.is/agust/rannsoknir/papers/2010-91-CRC-BDEs-Tables.pdf>.
- [99] I.S. Yahia, K.A. Aly, Y.B. Saddeek, W.D. Dobrowolski, Optical constants and magnetic susceptibility of $x\text{La}_2\text{O}_3\text{-}30\text{PbO-}(70 - X)\text{B}_2\text{O}_3$ glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 375 (2013) 69–73. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2013.05.015.
- [100] V. Dimitrov, S. Sakka, Electronic oxide polarizability and optical basicity of simple oxides., *J. Appl. Phys.* 79 (1996). doi:10.1063/1.360962.
- [101] X. Zhao, X. Wang, H. Lin, Z. Wang, Electronic polarizability and optical basicity of lanthanide oxides, *Phys. B.* 392 (2007) 132–136. doi:10.1016/j.physb.2006.11.015.
- [102] K. Marimuthu, R.T. Karunakaran, S.S. Babu, G. Muralidharan, S. Arumugam, C.K. Jayasankar, Structural and spectroscopic investigations on Eu^{3+} -doped alkali fluoroborate glasses, *Solid State Sci.* 11 (2009) 1297–1302. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2009.04.011.
- [103] C.K. Jayasankar, P. Babu, Optical properties of Sm^{3+} ions in lithium borate and lithium fluoroborate glasses, *J. Alloys Compd.* 307 (2000) 82–95.
- [104] N. Wada, K. Kojima, K. Ozutsumi, Glass composition dependence of Eu^{3+} polarization in oxide glasses, (n.d.).
- [105] A. Herrmann, S. Fibikar, D. Ehrt, Time-Resolved Fluorescence Measurements on Eu^{3+} - and Eu^{2+} -doped glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 355 (2009) 2093–2101. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2009.06.033.
- [106] S.S. Babu, P. Babu, C.K. Jayasankar, W. Sievers, T. Troster, G. Wortmann, Optical

- absorption and photoluminescence studies of Eu^{3+} -doped phosphate and fluorophosphate glasses, *J. Lumin.* 126 (2007) 109–120. doi:10.1016/j.jlumin.2006.05.010.
- [107] B.C. Jamalajah, M.V.V. Kumar, K.R. Gopal, Fluorescence properties and energy transfer mechanism of Sm^{3+} ion in lead telluroborate glasses, *Opt. Mater. (Amst)*. 33 (2011) 1643–1647. doi:10.1016/j.optmat.2011.04.030.
- [108] X. Min, M. Fang, Z. Huang, Y. Liu, C. Tang, H. Zhu, X. Wu, Preparation and luminescent properties of orange reddish emitting phosphor $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Sm}^{3+}$, *Opt. Mater. (Amst)*. 3 (2014) 6–10. doi:10.1016/j.optmat.2014.05.008.
- [109] Z. Wu, H. Wu, L. Tang, Y. Li, D. Xiaochun, Y. Guo, Fluorescence and energy transfer between Eu^{3+} and Sm^{3+} in single doped and co-doped borate glass, *J. Non. Cryst. Solids*. 463 (2017) 169–174. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2017.03.010.
- [110] H. Lin, E.Y.B. Pun, X. Wang, X. Liu, Intense visible fluorescence and energy transfer in Dy^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} and Eu^{3+} doped rare-earth borate glasses, *J. Alloys Compd.* 390 (2005) 197–201. doi:10.1016/j.jallcom.2004.07.068.
- [111] P.R. Biju, G. Jose, V. Thomas, V.P.N. Nampoori, N. V. Unnikrishnan, Energy transfer in $\text{Sm}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ system in zinc sodium phosphate glasses, *Opt. Mater. (Amst)*. 24 (2004) 671–677. doi:10.1016/S0925-3467(03)00183-6.
- [112] K. Annapurna, R.N. Dwivedi, A. Kumar, A.K. Chaudhuri, S. Buddhudu, Temperature dependent luminescence characteristics of Sm^{3+} -doped silicate glass, *Spectrochim. Acta Part A*. 56 (2000) 103–109.
- [113] M.T. Berry, P.S. May, H. Xu, Temperature Dependence of the $\text{Eu}^{3+} \ ^5\text{D}_0$ Lifetime in Europium Tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato), *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 9216–9222.
- [114] F. Meng, J. Zhang, G. Yuan, X. Zhang, H.J. Seo, I. Among, Effect of temperature on the luminescence and decay behavior of divalent europium in lithium barium borate, *Phys. Status Solidi A*. 212 (2015) 2922–2927. doi:10.1002/pssa.201532399.
- [115] J.H. Campbell, T.I. Suratwala, Nd-doped phosphate glasses for high-energy/high-peak-power lasers, *J. Non. Cryst. Solids*. 264 (2000) 318–341. doi:doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00645-6.

- [116] V. Lavín, I.R. Martín, U.R. Rodríguez-Mendoza, V.D. Rodríguez, Energy transfer between Eu^{3+} ions in calcium diborate glasses, *J. Phys. Condens. Matter.* 11 (1999) 8739–8747. PII: S0953-8984(99)04593-2.
- [117] Y. Jin, Z. Hao, X. Zhang, Y. Luo, Dynamical processes of energy transfer in red emitting phosphor $\text{CaMoO}_4:\text{Sm}^{3+},\text{Eu}^{3+}$, *Opt. Mater. (Amst).* 33 (2011) 1591–1594. doi:10.1016/j.optmat.2011.04.009.
- [118] Z. Wang, P. Li, Z. Yang, Q. Guo, Luminescence and energy transfer of Sm^{3+} and Eu^{3+} in $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$, *J. Lumin.* 151 (2014) 170–175. doi:10.1016/j.jlumin.2014.02.030.
- [119] S. Zhang, Y. Hu, L. Chen, X. Wang, G. Ju, Y. Fan, Photoluminescence properties and energy transfer of $\text{Ca}_3\text{WO}_6:\text{Sm}^{3+}$ codoped Eu^{3+} , *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* (2013). doi:10.1007/s00339-013-7950-6.
- [120] C.-H. Huang, P.-J. Wu, J.-F. Lee, T.-M. Chen, $(\text{Ca},\text{Mg},\text{Sr})_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$: Phosphors for white-light near-UV LEDs through crystal field tuning and energy transfer, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 10489–10495. doi:10.1039/c1jm11018g.

Apêndice A

Para a realização das medidas de calor específico foi utilizado um calorímetro de relaxação térmica. O sistema é formado por um reservatório térmico de cobre e é acoplado em um substrato de prata. A amostra é fixada no substrato de prata por meio de uma pasta térmica. Para evitar a troca de calor com o ambiente são utilizados dois Shields, um de cobre envolvendo o substrato e outro de aço inox isolando o calorímetro, deixando apenas um orifício para a entrada do feixe do laser [6]. A ilustração do calorímetro utilizado é mostrada na Figura 50.

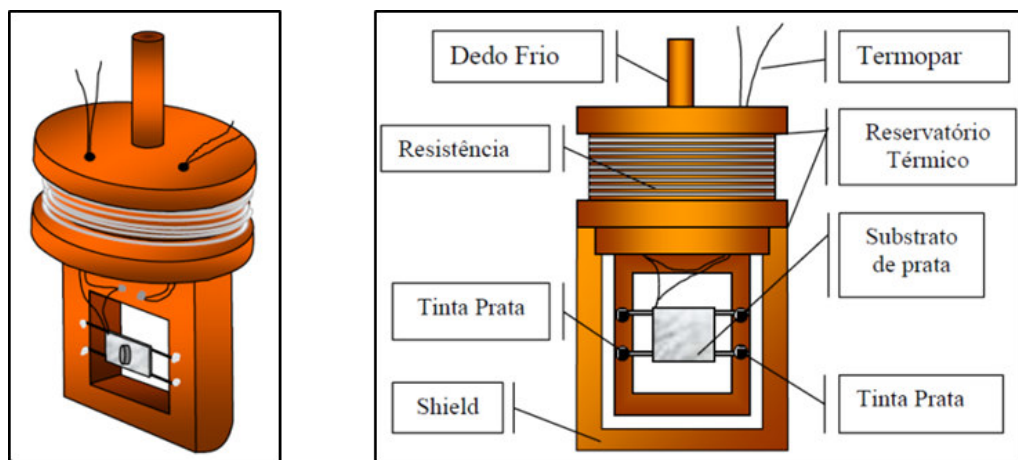


Figura 50. Desenho em perspectiva e detalhamento do calorímetro de relaxação térmica [6].

A temperatura do reservatório térmico é regulada por um controlador de temperatura da marca Lakeshore, modelo 336. Um laser de diodo Thorlabs, com comprimento de onda 635 nm e potência de 10mW, é utilizado para provocar a variação de temperatura. O substrato absorve o feixe do laser e converte a energia em calor. Neste sistema a potência total absorvida pelo sistema pode ser escrita como:

$$P = C * \left(\frac{d\Delta T}{dt} \right) + K\Delta T \quad (17)$$

sendo, P a potência total absorvida, C a capacidade térmica do sistema, K a condutividade efetiva total do sistema e ΔT a diferença de temperatura entre substrato e reservatório térmico. Depois de um determinado tempo, o sistema entra em um regime estacionário e a diferença entre as temperaturas fica constante, tendo assim:

$$P = K\Delta T_{MAX} \quad (18)$$

nesse momento, a incidência do laser é interrompida, assim toda a energia acumulada no sistema será dissipada. Assim, resolvendo a (Eq. 17) com $P = 0$ obtêm-se o tempo de relaxação:

$$\tau = \frac{C}{K} \quad (19)$$

Utilizando-se as Eq.18 e Eq.19 pode-se determinar a capacidade térmica do substrato (C), que é dada por:

$$C = \tau * K = \frac{\tau P}{\Delta T_{MAX}} \quad (20)$$

Por meio do ajuste das curvas de relaxação térmica do sistema (substrato + amostra) pode-se obter o valor dos parâmetros $\Delta T_{Sistema}$ e $\tau_{Sistema}$. Conhecendo a capacidade térmica do substrato, podemos calcular o calor específico da amostra, que é dado por:

$$C_{amostra} = \frac{C_{Sistema} - C_{Substrato}}{Massa_{amostra}} = \frac{\frac{P\tau_{Sistema}}{\Delta T_{Sistema}} - \frac{P\tau_{Substrato}}{\Delta T_{Substrato}}}{Massa_{amostra}} \quad (21)$$

Onde $C_{Sistema}$ é a capacidade térmica do sistema medida com o conjunto (substrato + amostra) e $C_{Substrato}$ é a capacidade térmica medida sem a amostra, apenas com o substrato de prata. Na Figura 51 é apresentado o esquema da montagem da medida de calor específico das amostras CaBAI codopadas com $\text{Eu}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$.

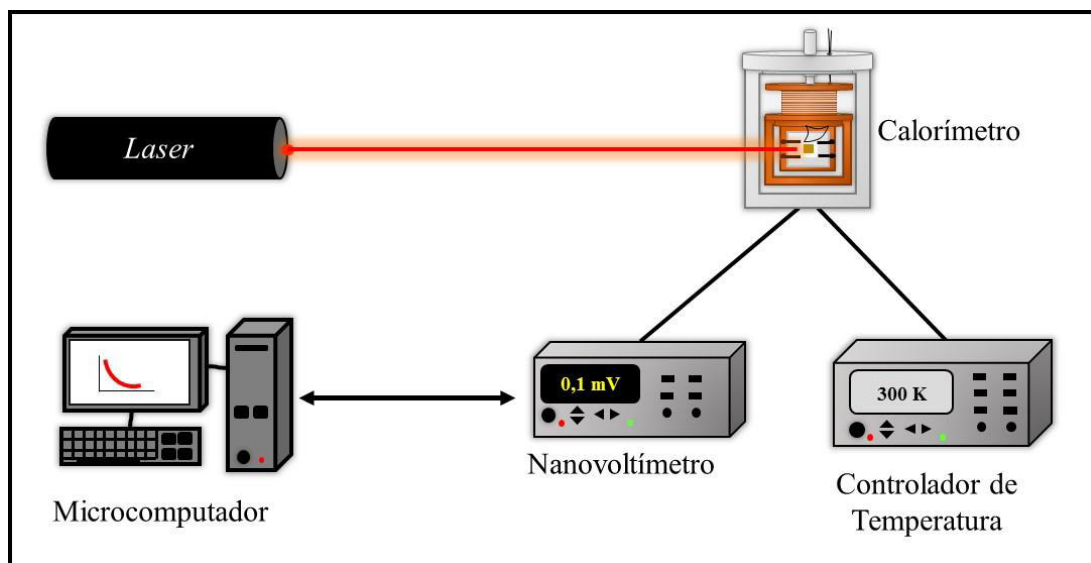


Figura 51. Esquema da montagem do calorímetro para realização das medidas de calor específico [6].