



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



NATACYA FONTES DANTAS

**Estudo das propriedades ópticas e luminescentes de vidros Zinco Borofosfato (ZnPBAl)
codopados com Disprósio (Dy_2O_3) e Samário (Sm_2O_3)**

Orientador: Prof. Dr. Alysson Steimacher

Imperatriz – MA

2021

NATACYA FONTES DANTAS

**Estudo das propriedades ópticas e luminescentes de vidros Zinco Borofosfato (ZnPBAI)
codopados com Disprósio (Dy_2O_3) e Samário (Sm_2O_3)**

Orientador: Prof. Dr. Alysson Steimacher

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM) da Universidade Federal do Maranhão (UFMA) como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Área de concentração: Ciência dos Materiais

Imperatriz - MA

2021

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

Fontes Dantas, Natacya.

Estudo das propriedades ópticas e luminescentes de vidros Zinco Borofosfato codopados com Disprósio Dy203 e Samário Sm203 / Natacya Fontes Dantas. - 2021.

88 f.

Orientador(a): Alysson Steimacher.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais/ccsst, Universidade Federal do Maranhão, Imperatriz - MA, 2021.

1. Codopagem. 2. Disprósio. 3. Samário. 4. Vidros ópticos. 5. W-LEDs. I. Steimacher, Alysson. II. Título.

Gostaria de fazer menção às famílias e aos amigos que, nesta pandemia, perderam alguém amado. Que o Espírito Santo traga consolo dos céus a estes corações.

NATACYA FONTES DANTAS

**Estudo das propriedades ópticas e luminescentes de vidros Zinco Borofosfato (ZnPBAl)
codopados com Disprósio (Dy_2O_3) e Samário (Sm_2O_3)**

Membros da comissão julgadora da defesa da dissertação de mestrado da aluna Natacya Fontes Dantas, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM).

Imperatriz – MA, 30 / 07 / 2021

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Alysson Steimacher (Orientador)
Universidade Federal do Maranhão – UFMA/PPGCM

Profa. Dra. Franciana Pedrochi
Universidade Federal do Maranhão – UFMA/PPGCM

Prof. Dr. Otávio Akira Sakai
Instituto Federal do Paraná

Agradecimentos

Àquele que é antes de tudo e todos, Deus de todo o conhecimento e sabedoria, a quem meu coração agradece e engrandece por sua infinita bondade e misericórdia.

Aos meus pais Ramalho e Nelma, a minha mais que irmã, melhor amiga Natany, seu marido João Paulo e meu lindo sobrinho que ainda está no ventre já recebendo um amor imensurável de todos nós. Não sei o que seria de mim sem eles, seu apoio e exemplo de determinação. Não deixando de incluir meus avós e tios que sempre torceram por meu desenvolvimento pessoal e profissional.

Aos meus amigos espalhados pelo EsEA, pela 1ª ICE, pela AICEB e por todos os lugares por onde passei. Sou agraciada com a amizade de pessoas fantásticas que têm de mim um imenso afeto.

Aos meus orientadores Alysson e Fran. Não consigo expressar toda a gratidão que tenho a eles por compartilharem comigo muito mais que orientações científicas ao longo destes quase seis anos. Vocês foram peças fundamentais no meu amadurecimento.

Ao LEOF, o melhor laboratório do mundo. Fiz grandes amigos desde a iniciação científica e aprendi com eles em momentos de altas gaitadas e silenciosas pressões (rs). Não me atreverei a citar todos os nomes aqui, mas tenho um carinho imenso por cada um (incluindo o agregado João).

Por fim, a todos que foram força na hora da fraqueza e alegria na hora da tristeza. A contribuição de vocês para a realização deste propósito é inegável.

Resumo

Neste trabalho foram estudadas as propriedades ópticas e espectroscópicas dos vidros ZnPBAI dopados com Dy_2O_3 e codopados com Sm_2O_3 ($\text{Dy}^{3+}:\text{Sm}^{3+}$). As amostras foram preparadas pelo método de fusão e resfriamento e podem ser divididas em duas séries: a primeira dopada com diferentes concentrações de Dy_2O_3 e a segunda com concentração fixa de Sm_2O_3 e diferentes concentrações de Dy_2O_3 . As codopagens foram elaboradas a fim de avaliar as alterações nas propriedades ópticas e a possibilidade de transferência de energia do Dy^{3+} para o Sm^{3+} . A estrutura amorfa do material foi confirmada pelos resultados de DRX. A substituição parcial do ZnO pelos dopantes (Dy_2O_3 e Sm_2O_3) resultou em um aumento da densidade e volume molar dos vidros devido às modificações estruturais provocadas no material, no entanto estas modificações não influenciaram nos valores de índice de refração e polarizabilidade eletrônica. Os espectros de FTIR revelaram a presença de tetraedros de fosfatos Q_0 e Q_2 . Por meio do coeficiente de absorção óptica observou-se as bandas de absorção dos íons Sm^{3+} e Dy^{3+} e o aumento de intensidade das bandas de Dy^{3+} em função da concentração de Dy_2O_3 . Os espectros de excitação dos dois íons possibilitaram a escolha da fonte de excitação em 350 nm. Os resultados de luminescência com excitação em 350 nm revelaram as principais bandas de emissão do Dy^{3+} e indicaram a transferência de energia entre o Dy^{3+} (doador) e o Sm^{3+} (aceitador), que foi confirmada pelos cálculos de eficiência de transferência de energia (η) a partir dos dados de tempo de vida (τ). Os espectros de luminescência dos vidros sob excitação em 405 nm revelaram um aumento da intensidade das bandas referentes ao íon Dy^{3+} e uma diminuição das bandas do íon Sm^{3+} para as amostras codopadas. O diagrama CIE dos vidros dopados e codopados ($\lambda_{\text{exc}} = 350$ nm) e dopados com Dy_2O_3 ($\lambda_{\text{exc}} = 405$ nm) revela a coloração branco-amareladas das amostras com temperaturas de cor próximas à da luz natural permitindo a simulação de cor de uma *Smart Light* quando combinada com diferentes intensidades de LED azul. Os resultados sugerem que os vidros ZnPBAI dopados com Dy^{3+} e codopados $\text{Dy}^{3+}:\text{Sm}^{3+}$ apresentam potencial para aplicações em dispositivos emissores de luz branca como os W-LEDs.

Palavras chaves: vidros ópticos, disprósio, samário, codopagem, W-LEDs.

Abstract

In this work the optical and spectroscopic properties of ZnPBAI Dy-doped and Dy:Sm-codoped glasses were studied. The samples were prepared by the melting-quenching method and can be classified in two sample series: the ZnPBAI glasses doped with different concentrations of Dy_2O_3 and the ZnPBAI glasses with different concentrations of Dy_2O_3 and fixed concentration of Sm_2O_3 . The changes in optical properties by codoping and the possibility of energy transfer from Dy^{3+} to Sm^{3+} ions were investigated. The amorphous nature of the glasses was confirmed by DRX results. The partial substitution of ZnO by the Dy_2O_3 and Sm_2O_3 resulted in an increase of density and molar volume of the glasses due to the changes caused in the glass structure, but the values of refractive index and electronic polarizability were not affected by these changes. The FTIR spectra revealed groups of tetrahedral phosphate in Q_0 and Q_2 conformations. The absorption spectra of the glasses revealed absorption bands of Dy^{3+} and Sm^{3+} ions from the fundamental states ${}^6\text{H}_{15/2}$ and ${}^6\text{H}_{5/2}$ to more energetic states and the increasing of Dy^{3+} bands intensity. The excitation source in 350 nm was chosen based on the excitation spectra of the doped Dy^{3+} and Sm^{3+} samples. The emission bands of the rare earths ions studied were observed in the luminescence results and the comparison of the 0,25Sm and 0,25Sm:0,25Dy samples suggested the energy transfer between Dy^{3+} and Sm^{3+} ions, which was confirmed by the calculation of efficiency transfer (η) from the lifetime data (τ). The luminescence results under 405 nm excitation revealed the increase of Dy^{3+} emission bands (doped glasses) and the decrease of Sm^{3+} emission bands (codoped glasses). The chromaticity diagram CIE 1931 of doped and codoped ZnPBAI glasses shows the color coordinates into the yellowish-white region with color temperatures close to that of natural light. The obtained results suggest that Dy-doped and $\text{Dy}^{3+}:\text{Sm}^{3+}$ -codoped ZnPBAI glasses are candidates for white emitting devices application, such as W-LEDs.

Lista de Figuras

Figura 1. Representação bidimensional do arranjo típico de um cristal (esquerda) e de um vidro (direita) [24].	18
Figura 2. Diagrama de formação de cristais e vidros por análise do volume específico em função da temperatura (Adaptado) [27].	20
Figura 3. Grupos estruturais possíveis em vidros boratos [35]	22
Figura 4. Possíveis grupos estruturais presentes nos vidros fosfatos [39].	23
Figura 5. Diagrama ternário do sistema ZnO-B ₂ O ₃ -P ₂ O ₅ [42].	24
Figura 6. Densidade eletrônica em função da distância do núcleo, a partir da distribuição eletrônica radial. O inset é uma representação simplificada do raio relativo de cada orbital. Adaptado de [47].	25
Figura 7. Diagrama de energia do íon Dy ³⁺ [51].	27
Figura 8. Absorção UV-vis-NIR do vidro Li ₂ CO ₃ -B ₂ O ₃ -Na ₂ CO ₃ dopado com x% mol de Dy ³⁺ [55].	28
Figura 9. Espectro de absorção do vidro oxifluoroborato dopado com 1% em mol de Dy ³⁺ .	28
Figura 10. (a) Tabela de composição e (b) espectros de absorção UV-vis-NIR dos vidros litioboratos dopados com Dy ³⁺ .	29
Figura 11. (a) Espectros de luminescência 3D dos vidros com excitação em 350 nm e (b) diagrama dos níveis de energia para os vidros litioboratos dopados com Dy ₂ O ₃ [12].	29
Figura 12. (a) Diagrama de cromaticidade CIE das amostras e (b) média e intensidades das bandas na região amarela (Y) e azul (B) dos vidros [12].	30
Figura 13. (a) Espectros de excitação ($\lambda_{em} = 575$ nm) e e espectros de emissão dos vidros LBO:xDy ³⁺ sob excitação em (b) 350 nm, (c) 387 nm e (d) 452 nm. O inset mostra a fotografia do vidro com 0,50% em mol de Dy ³⁺ [57].	30
Figura 14. Diagrama de cromaticidade dos vidros LBO:xDy ³⁺ sob excitação em 350, 387 e 452 nm. O inset mostra o espectro ampliado para valores da coordenada de cor (x) [57].	31
Figura 15. Diagrama de níveis de energia do íon Sm ³⁺ [58].	32
Figura 16. Coeficiente de absorção em função da concentração de Sm ₂ O ₃ em peso [59].	32
Figura 17. Espectros de emissão dos vidros CaBAI dopados com Sm ₂ O ₃ . O inset mostra a intensidade do pico centrado em 602 nm [59].	33
Figura 18. Espectros de absorção dos vidros TB:Sm ³⁺ nas regiões (a) do UV-Vis e (b) do infravermelho próximo (NIR) [60].	34
Figura 19. Espectros de emissão dos vidros TB:Sm ³⁺ . O inset mostra a intensidade de emissão em função da concentração de Sm ³⁺ [60].	34
Figura 20. Espectros de excitação e emissão dos fósforos (a) NaLa(WO ₄) ₂ :1%mol Dy ³⁺ e (b) NaLa(WO ₄) ₂ :1%mol Sm ³⁺ . Adaptado de [61].	35

Figura 21. Espectros de emissão dos fósforos NaLa(WO ₄) ₂ : 1 mol% Dy ³⁺ / x mol% Sm ³⁺ (x = 1, 2, 3, 4 e 5) [61].	36
Figura 22. Diagrama CIE dos fósforos NaLa(WO ₄) ₂ : 1 mol% Dy ³⁺ / x mol% Sm ³⁺ (x = 1, 2, 3, 4 e 5) [61].	37
Figura 23. Comparação entre das bandas de excitação nos vidros contendo Sm ³⁺ e Dy ³⁺ monitorando em 600 nm e 575 nm, respectivamente [62].	37
Figura 24. Espectros de emissão ds vidros dopados com 0,5% mol de Sm ³⁺ excitados em (a) 325 nm e (b) 387 nm [62].	38
Figura 25. Espectros de emissão dos vidros codopados Dy ³⁺ :Sm ³⁺ com excitação em (a) 403 nm e (b) 349 nm [62].	39
Figura 26. Padrão de DRX para a) materiais completamente amorfos e b) materiais parcialmente cristalinos [63].	41
Figura 27. Representação dos grupos de modos vibracionais <i>Stretching</i> (deformações axiais) e <i>Bendings</i> (deformações angulares).	43
Figura 28. Representação do feixe incidido (I), refletido (R) e refratado (T) indicando a condição de ortogonalidade entre os feixes R e T para a obtenção do ângulo de Brewster. Fonte: Autora	44
Figura 29. Aparato experimental para as medidas de luminescência com excitação em 405 nm. Fonte: Autora	47
Figura 30. Esquema de montagem para as medidas de luminescência em função da temperatura. Fonte: Autora	49
Figura 31. Fotografia dos vidros base, dopados com Dy ₂ O ₃ , Sm ₂ O ₃ e codopados, respectivamente	50
Figura 32. Difratomogramas dos vidros ZnPBAl (a) base e dopados com diferentes concentrações de Dy ₂ O ₃ e (b) dopado com Sm ³⁺ e codopados com Sm ³⁺ e Dy ³⁺	50
Figura 33. Padrão de difração de raios-X de vidros SeCaBP [78].	51
Figura 34. Densidade e volume molar das amostras base e dopadas com diferentes concentrações de Dy ₂ O ₃ .	51
Figura 35. Densidade e volume molar das amostras dopada com Sm ₂ O ₃ (0% Dy ₂ O ₃) e codopadas em função da concentração de Dy ₂ O ₃ .	52
Figura 36. Espectros infravermelho dos vidros ZnPBAl Base e dopados com 0,25% em mol de Dy ₂ O ₃ e Sm ₂ O ₃ .	53
Figura 37. Espectros FTIR dos vidros ZnPBAl Base e dopados com diferentes concentrações de Dy ₂ O ₃ .	54
Figura 38. Valores de índice de refração dos vidros a) base e dopados com Dy ₂ O ₃ e b) dos vidros codopados com Dy ₂ O ₃ e Sm ₂ O ₃ em função da concentração de Dy ₂ O ₃ . As linhas tracejadas são guias para os olhos.	55
Figura 39. Polarizabilidade eletrônica dos vidros ZnPBAl (a) dopados com diferentes concentrações de	

Dy ₂ O ₃ e (b) codopados com Sm ₂ O ₃ e diferentes concentrações de Dy ₂ O ₃	55
Figura 40. Coeficiente de absorção do vidro ZnPBAI (Base).	56
Figura 41. Coeficiente de absorção dos vidros ZnPBAI dopados com 0,25% em mol de Dy ₂ O ₃ e Sm ₂ O ₃	57
Figura 42. Coeficiente de absorção dos vidros ZnPBAI codopados com 0,25% em mol Sm ₂ O ₃ e diferentes concentrações de Dy ₂ O ₃	57
Figura 43. Espectro de excitação dos vidros ZnPBAI dopados com 0,25% em mol de Sm ₂ O ₃ e 0,25% em mol de Dy ₂ O ₃	58
Figura 44. Espectros de excitação do vidro 0,25Sm e de emissão do vidro 0,25Dy.....	59
Figura 45. Espectros de emissão dos vidros 0,25Dy excitado em 350 nm e 0,25Sm excitado em 402 nm.	60
Figura 46. Espectros de emissão a) dos vidros dopados com diferentes concentrações de Dy ₂ O ₃ e b) codopados com 0,25% em mol de Sm ₂ O ₃ e diferentes concentração de Dy ₂ O ₃	61
Figura 47. Espectros de emissão das amostras 0,25Sm e 0,25Sm:0,25Dy, ambas excitadas em 350 nm (Dy ³⁺).	61
Figura 48. Deconvolução do espectro de luminescência do vidro codopado 0,25Sm:0,25Dy.....	62
Figura 49. Comparação entre as bandas do Sm ³⁺ do espectro deconvoluído com o espectro do vidro 0,25Sm.	62
Figura 50. Tempo de vida radiativo da emissão em 575 nm dos vidros dopados com Dy ₂ O ₃ em função da concentração do dopante (±5 %).	63
Figura 51. Tempo de vida radiativo da emissão em 575 nm dos vidros codopados com Dy ³⁺ :Sm ³⁺ em função da concentração do Dy ₂ O ₃ (±5%).	64
Figura 52. Espectros de emissão dos vidros ZnPBAI dopados com diferentes concentrações de Dy ₂ O ₃ sob excitação em 405 nm.	65
Figura 53. Razão Amarelo/Azul para as amostras ZnPBAI dopadas com Dy ₂ O ₃ sob excitação em 405 nm.	66
Figura 54. Espectros de emissão dos vidros ZnPBAI codopados com 0,25% em mol de Sm ₂ O ₃ e diferentes concentrações de Dy ₂ O ₃ sob excitação em 405 nm.	67
Figura 55. Espectros de luminescência em função da temperatura do vidro ZnPBAI dopado com 0,25% em mol de Dy ₂ O ₃ com excitação em 405 nm. O inset mostra a variação da intensidade de emissão (±5%) do pico centrado em 575 nm com o aumento da temperatura.	68
Figura 56. Diagrama de energia mostrando absorção ressonante no nível ⁴ F _{7/2} assistida por fônons, para excitação em 405 nm [51].	69
Figura 57. Espectros de luminescência em função da temperatura do vidro dopado com 0,25% em mol de Sm ₂ O ₃ com excitação em 405 nm. O inset mostra a variação da intensidade (±5%) de emissão do pico centrado em 600 nm com o aumento da temperatura.	70

Figura 58. Espectros de emissão do vidro codopado 0,25Sm:0,25Dy em função da temperatura sob excitação em 405 nm. O inset mostra a intensidade ($\pm 5\%$) de emissão dos picos centrados em 575 nm (Dy^{3+}) e 600 nm (Sm^{3+}).....	71
Figura 59. Espectros de emissão do vidro codopado 0,25Sm:0,50Dy em função da temperatura sob excitação em 405 nm. O inset mostra a intensidade ($\pm 5\%$) de emissão dos picos centrados em 575 nm (Dy^{3+}) e 600 nm (Sm^{3+}).....	71
Figura 60. Espectros de emissão do vidro codopado 0,25Sm:0,75Dy em função da temperatura sob excitação em 405 nm. O inset mostra a intensidade ($\pm 5\%$) de emissão dos picos centrados em 575 nm (Dy^{3+}) e 600 nm (Sm^{3+}).....	72
Figura 61. Identificação das coordenadas de emissão dos vidros dopados com Dy_2O_3 e Sm_2O_3	73
Figura 62. Identificação das coordenadas de emissão dos vidros codopados com Sm_2O_3 e Dy_2O_3	73
Figura 63. Diagrama de coordenadas CIE dos vidros ZnPBAl dopados com diferentes concentrações de Dy_2O_3 . O inset mostra um aumento na escala do Diagrama.	74
Figura 64. Espectros de emissão para o vidro ZnPBAl dopado com 0,75% em mol de Dy_2O_3 com a adição de um LED azul de 405 nm em diferentes intensidades.	75
Figura 65. Diagrama de cromaticidade para o vidro ZnPBAl : 0,75Dy combinado com um LED 405 nm em diferentes intensidades. A seta indica o sentido de variação da cor com o aumento de intensidade do LED.....	75
Figura 66. Diagrama de cromaticidade CIE para os vidros codopados com 0,25% em mol de Sm_2O_3 e diferentes concentrações de Dy_2O_3 . O inset mostra um aumento na escala do Diagrama.	76
Figura 67. Diagrama de cromaticidade CIE do vidro dopado com 0,25% em mol de Dy_2O_3 em excitado em 405 nm em diferentes temperaturas.....	77
Figura 68. Diagrama de cromaticidade CIE do vidro dopado com 0,25% em mol de Sm_2O_3 em excitado em 405 nm em diferentes temperaturas.....	77
Figura 69. Diagrama de cromaticidade CIE do vidro codopado 0,25Sm:0,75Dy em excitado em 405 nm em diferentes temperaturas.....	78

Índice de Tabelas

Tabela 1. Definições de vidros encontradas em trabalhos publicados na década de 90 [25,26].	19
Tabela 2. Elementos Lantanídeos com descrição de cada configuração eletrônica em estado neutro e de oxidação Adaptado de [35]......	25
Tabela 3. Pureza e marca dos reagentes utilizados na preparação dos vidros	39
Tabela 4. Nomenclatura e teor percentual dos componentes na amostra em mol e em peso.	40
Tabela 5. Atribuições feitas para os espectros FTIR referentes às Figuras 36 e 37.....	54
Tabela 6. Tempo de vida (τ) e eficiência de transferência de energia (η) dos vidros codopados $Dy^{3+}:Sm^{3+}$ monitorando a emissão em 575 nm, excitando em 360 nm.....	64

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
2.1. Vidros	17
2.1.1. Definição.....	18
2.1.2. Formação do vidro.....	20
2.2. Composição dos vidros	21
2.3. Vidro Zinco Borofosfato	21
2.4. Terras-raras	24
2.4.1. Disprósio (Dy).....	26
2.4.2. Samário (Sm).....	31
2.4.3. A codopagem Dy ³⁺ :Sm ³⁺	35
3. MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1. Preparação das amostras	39
3.2. Técnicas de caracterização	40
3.2.1. Difração de Raios-X (DRX).....	40
3.2.2. Densidade Volumétrica (ρ)	41
3.2.3. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	42
3.2.4. Índice de Refração	43
3.2.5. Coeficiente de Absorção Óptica	45
3.2.6. Espectroscopia de Excitação	45
3.2.7. Luminescência e Cromaticidade.....	46
3.2.8. Tempo de vida radiativo com excitação em 350 nm	48
3.2.9. Luminescência em função da temperatura	48
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1. Difração de Raios-X	50
4.2. Densidade Volumétrica	51
4.3. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR	52

4.4. Índice de Refração	55
4.5. Coeficiente de Absorção Óptica	56
4.6. Espectroscopia de Excitação	58
4.7. Luminescência com excitação em 350 nm	59
4.8. Tempo de vida radiativo com excitação em 350 nm	63
4.9. Luminescência com excitação em 405 nm	65
4.10. Luminescência em função da temperatura com excitação em 405 nm	67
4.11. Diagrama de cromaticidade CIE 1931	72
4.11.1. Com excitação em 350 nm	72
4.11.2. Com excitação em 405 nm	74
4.11.3. Com excitação em 405, em função da temperatura	76
5. CONCLUSÕES	79
REFERÊNCIAS	80

1. INTRODUÇÃO

Os materiais vítreos, bastante conhecidos por suas aplicações no cotidiano (vidros automotivos, domésticos, decorativos e embalagens, por exemplo), têm atraído grande interesse no meio científico visto que possuem também diversidade de emprego na fabricação de dispositivos fotônicos como: lasers, filtros, fibras ópticas e diodos emissores de luz (do inglês *Light Emitting Diodes – LEDs*) [1,2]. Os LEDs são dispositivos de iluminação que apresentam grandes vantagens sobre as lâmpadas convencionais (incandescentes e fluorescentes) como: maior brilho, eficiência e economia, além do fato de serem menos agressivos ao meio ambiente [3].

A maioria dos LEDs brancos (W-LEDs) comercialmente disponíveis são compostos por um chip LED, que emite luz azul, e uma camada de fósforos de emissão amarela, encapsulados por uma resina epóxi. No entanto, a temperatura de trabalho do LED pode levar a uma deterioração da cobertura, diminuindo a eficiência do material. Portanto, a substituição destes fósforos e da resina polimérica por vidros dopados com íons terras-raras se apresenta como uma boa alternativa para os W-LEDs devido a alta transparência, baixo custo, elevada estabilidade térmica e facilidade de produção em larga escala destes materiais [3,4].

Os elementos da tabela periódica conhecidos como terras-raras compõem o grupo dos lantanídeos e são comumente utilizados em matrizes vítreas agindo como ativadores de propriedades luminescentes devido às suas transições eletrônicas $4f - 4f$ [5,6]. A geração de luz branca em um material vítreo pode ocorrer pela dopagem ou codopagem com estes elementos, a exemplo de Dy^{3+}/Eu^{3+} [7], $Ce^{3+}/Eu^{2+,3+}$ [8], Tm^{3+}/Er^{3+} [9], Sm^{3+}/Ce^{3+} [10] e $Tm^{3+}/Tb^{3+}/Eu^{3+}$ [11].

As propriedades radiativas dos íons terras-raras em vidros dopados também dependem fortemente da matriz utilizada e podem ser alteradas por diferentes formadores de rede, bem como pela variação dos modificadores adicionados à matriz. Os vidros borofosfatos se destacam dentre os demais por possuírem propriedades tais como boa qualidade óptica, elevada estabilidade térmica e boa transparência do visível ao infravermelho. A presença do ZnO e do Al_2O_3 no sistema vítreo, por sua vez, atua na melhora da durabilidade química, da resistência mecânica e das propriedades de emissão do material [12–18].

Desta forma, o objeto de estudo deste trabalho é investigar um sistema vítreo Zinco Borofosfato contendo alumina (ZnPBA1), dopado com os íons Dy^{3+} e Sm^{3+} , e codopado em diferentes proporções a fim de avaliar a emissão destes materiais, bem como a possibilidade de

processos de transferência de energia entre íons dopantes para a sua possível aplicação em dispositivos emissores de luz branca.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Vidros

Os vidros estão tão presentes no nosso cotidiano que muitas vezes não nos atentamos a conhecer um pouco mais sobre sua história e quem foram os primeiros a utilizá-los, como são formados estes materiais e a sua vasta diversidade de aplicação.

As primeiras produções de vidro pelo homem datam de aproximadamente 7000 anos, possivelmente utilizando fornos de cerâmica no Egito antigo. Sua primeira aplicação, assim como aconteceu com o bronze e o ferro, foi na produção de joias. No entanto, com o advento da moldagem, logo estes materiais passaram a ser utilizados na produção de recipientes, janelas e lentes, por exemplo [19].

Muito tempo depois, provavelmente no primeiro século a. C., a invenção do tubo de sopro proporcionou a primeira mudança decisiva na produção dos vidros. Com a utilização de materiais mais evoluídos que permitissem manipular o vidro em temperaturas mais altas para o sopro, surgiu então a considerada primeira tecnologia do vidro, que, inclusive, praticamente não sofreu alterações por cerca de 2000 anos [20].

Na era da tecnologia, ao fim do século XX, a eletrônica moderna se tornou realidade com a invenção dos tubos de vácuo de vidro, que logo evoluíram para os monitores de computador e televisores. Outro grande feito, o desenvolvimento das fibras ópticas de vidro revolucionou a indústria de telecomunicação com a substituição dos fios de cobre por fibras de vidro, que permitem transmitir dados sem falhas por todo o mundo. Vale citar ainda a tecnologia de vidros de alta resistência a danos como o Gorilla® Glass e de vidros de janelas inteligentes que deixam passar a luz, mas protegem o ambiente do calor externo [1,21,22].

2.1.1. Definição

Reconhecendo, então, que os materiais vítreos possuem grande relevância na vida do homem, desde suas primeiras produções até as aplicações mais modernas, é importante conhecer um pouco sobre a definição de vidro e como estes materiais são formados.

Por muito tempo as definições de vidro tiveram como base o conceito de viscosidade de sólidos, uma vez que, até então, os vidros eram preparados apenas por processos de fusão e resfriamento. Por isso, o vidro foi definido como “um produto inorgânico fundido que atinge por resfriamento uma condição rígida, sem que ocorra cristalização” [23].

Um artigo publicado por W. H. Zachariasen, em 1932, propôs que o arranjo atômico nos vidros se tratava de uma rede tridimensional estendida que não possuía simetria ou periodicidade. Segundo o pesquisador, este era um fator de diferenciação entre um cristal e um material amorfo como o vidro (Figura 1) [24].

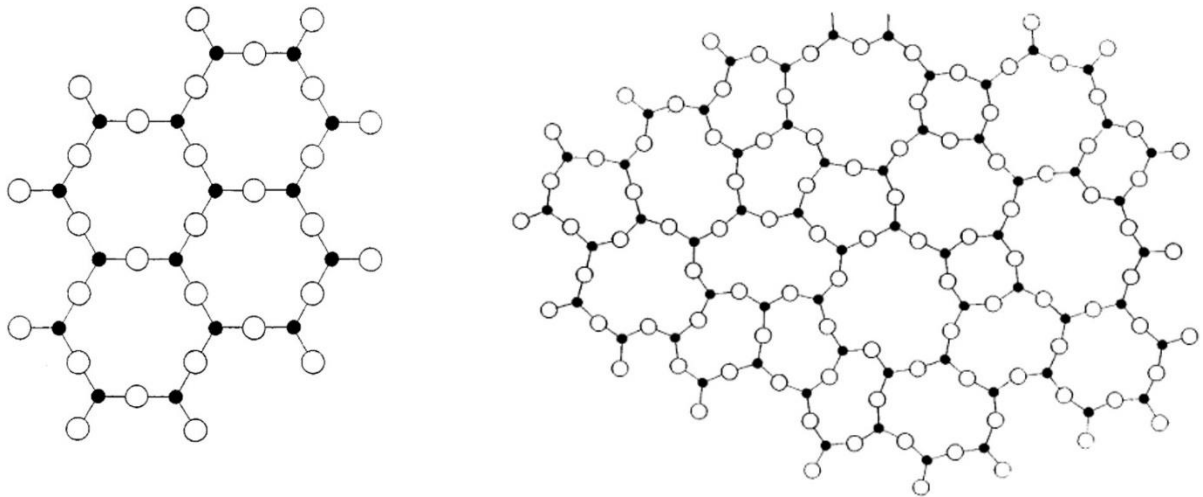


Figura 1. Representação bidimensional do arranjo típico de um cristal (esquerda) e de um vidro (direita) [24].

Diversas questões começaram a surgir a respeito das definições desenvolvidas, uma vez que se acreditava que o vidro era um produto inorgânico, formado principalmente a partir da sílica, por meio de um processo de resfriamento que impedisse a cristalização, ou a organização da rede tridimensional do material. Diversos pesquisadores trabalharam na evolução da definição do vidro ao perceberem que o material poderia ser formado a partir de outros componentes, não somente da sílica; que ao longo dos anos também surgiram vidros orgânicos e metálicos, por exemplo; e que poderiam ser obtidos por outros processos que não o de fusão/resfriamento, como por deposição química de vapor, pirólise e processo sol-gel,

entre outros [1,24,25].

À medida que estas questões eram discutidas, surgiu a necessidade de adequar a definição de vidro. A Tabela 1 mostra algumas definições desenvolvidas.

Tabela 1. Definições de vidros encontradas em trabalhos publicados na década de 90 [25,26].

Autor	Ano	Definição
<i>Elliot</i>	1990	“Vidros são materiais amorfos que não possuem ordem translacional a longo alcance (periodicidade), característica de um cristal. Os termos amorfo e sólido não-cristalino são sinônimos nesta definição. Um vidro é um sólido amorfo que exibe uma transição vítrea.”
<i>Zarzicki</i>	1991	“Um vidro é um sólido não-cristalino exibindo o fenômeno de transição vítrea.”
<i>Doremus</i>	1994	“Vidro é um sólido amorfo. Um material é amorfo quando não tem ordem a longa distância, isto é, quando não há regularidade no arranjo dos constituintes moleculares, em uma escala maior do que algumas vezes o tamanho desses grupos. Não é feita distinção entre as palavras vítreo e amorfo.”
<i>Varshneya</i>	1994	“Vidro é um sólido que tem a estrutura do tipo de um líquido, um sólido “não-cristalino” ou simplesmente um sólido amorfo como uma descrição da desordem atômica, evidenciada pela técnica de difração de raios-X.”
<i>Shelby</i>	1997	“Vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material, inorgânico, orgânico ou metal, formado por qualquer técnica, que exibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro.”
<i>Zanotto</i>	2007	“O vidro é um estado da matéria condensada fora do equilíbrio termodinâmico, não cristalino, que exibe uma transição vítrea. As estruturas dos vidros são semelhantes às dos seus líquidos super-resfriados (LSR) e relaxam espontaneamente em direção ao estado de LSR. Seu destino, para tempos infinitamente longos, é cristalizar”

2.1.2. Formação do vidro

Para melhor compreender a definição de vidro, é necessário conhecer um dos principais processos de formação deste material, que envolve um fenômeno crucial, conhecido como transição vítrea. Como pontuado anteriormente, o vidro é formado por meio de um resfriamento rápido de material fundido (estado líquido) e isso os diferencia dos cristais, pois estes são formados por resfriamento lento, permitindo que os átomos se arranjam na estrutura.

Os vidros, por definição, apresentam um intervalo de temperatura característico conhecido como transição vítrea (T_g), que permite determinar até onde deve ser feito o resfriamento para a solidificação do material podendo, por fim, seguir para um tratamento térmico com o objetivo de eliminar [27]. Este processo de formação pode ser discutido com base no diagrama de volume específico vs temperatura, apresentado na Figura 2.

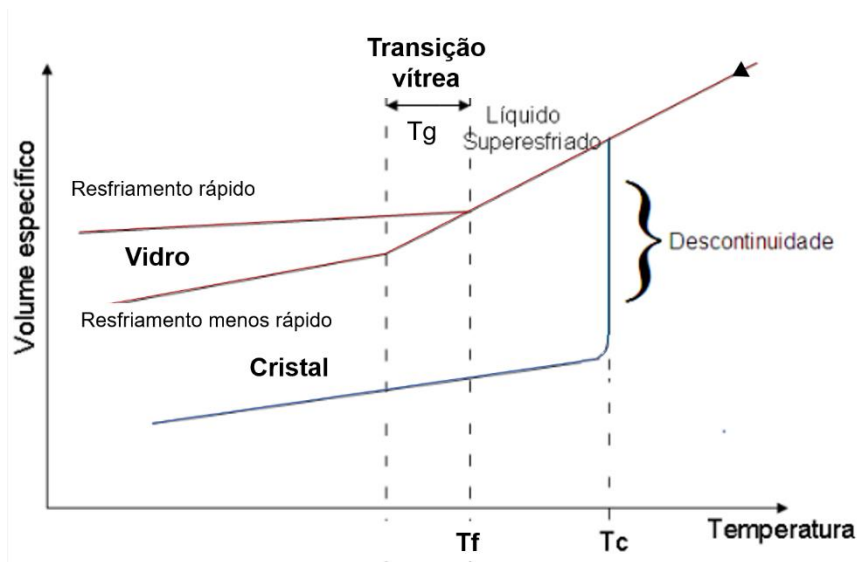


Figura 2. Diagrama de formação de cristais e vidros por análise do volume específico em função da temperatura (Adaptado) [27].

No diagrama, é possível observar que, para a formação de um cristal, o material deve ser mantido na temperatura de cristalização (T_c) e, quanto maior o tempo de permanência neste ponto, maior a distribuição cristalina do material. É importante determinar também esta temperatura, pois a diferença entre T_c e T_g é conhecida como faixa de temperatura de trabalho do material ou parâmetro de estabilidade térmica. Ainda pelo diagrama, quando o material é resfriado abaixo da T_g seguindo uma taxa de resfriamento rápido, acontece a formação do vidro e esta formação pode gerar vidros de volumes diferentes, dependendo da taxa de resfriamento [27–29].

2.2. Composição dos vidros

A produção de vidros acontece pela combinação de componentes que podem ser classificados em formadores, modificadores e agentes finalizantes. Os formadores são responsáveis pela formação da estrutura tridimensional primária dos vidros e estão presentes na nomenclatura desses materiais. Vidros silicatos são formados à base de sílica (SiO_2), bem como os boratos são à base de B_2O_3 e os germanatos têm como formador o GeO_2 , por exemplo.

Os modificadores são adicionados a fim de modificar propriedades do material e os mais conhecidos são os óxidos de metais alcalinos terrosos. Dentre suas principais funções, pode-se citar a diminuição da temperatura de fusão, a estabilização da fase amorfa do material impedindo que ele cristalize com maior facilidade e o reestabelecimento da neutralidade eletrostática por meio do rompimento das ligações de oxigênio com o cátion do formador de rede [30]. Vale comentar que o mesmo componente pode ser classificado em diferentes categorias dependendo do propósito para o qual está sendo utilizado. A alumina (Al_2O_3), por exemplo, é o componente formador dos vidros aluminatos (quando em presença de um cátion compensador de carga alcalino ou alcalino terroso), mas possui propriedades de modificador na maioria dos vidros silicatos [1,31].

Por fim, os agentes finalizantes são responsáveis por contribuir na qualidade final do vidro produzido por meio da remoção de bolhas geradas no processo de decomposição dos carbonatos, nitratos e sulfatos. Geralmente são adicionados em pequenas quantidades e nesta classe estão incluídos nitratos de sódio e de potássio, CaF_2 , NaF , alguns sulfatos, entre outros [1,32].

2.3. Vidro Zinco Borofosfato

Os vidros boratos são uma classe de vidros que atrai grande interesse no meio científico devidos às suas propriedades ópticas e alta compatibilidade com elementos terras-raras [33,34]. Nestes vidros, o óxido de boro (B_2O_3) é o formador de rede predominante por sua elevada força de ligação, tamanho reduzido de cátion e baixa temperatura de fusão. Quando o vidro é formado apenas pelo B_2O_3 , a rede se estrutura a partir de unidades de anel boroxol, mas ao adicionar outros constituintes, a rede é modificada e reestruturada e o boro pode passar de coordenação triangular para tetragonal [28]. A partir destas, outras estruturas bóricas de maior conectividade passam a existir, como mostra a Figura 3.

Apesar de sua vantagem em relação aos vidros silicatos (como menor temperatura de fusão, por exemplo), os vidros boratos são pouco produzidos em sua forma pura devido à sua baixa durabilidade química e alta afinidade por água. Por isso é comum combinar este formador com outros óxidos a fim de melhorar suas propriedades de durabilidade [32].

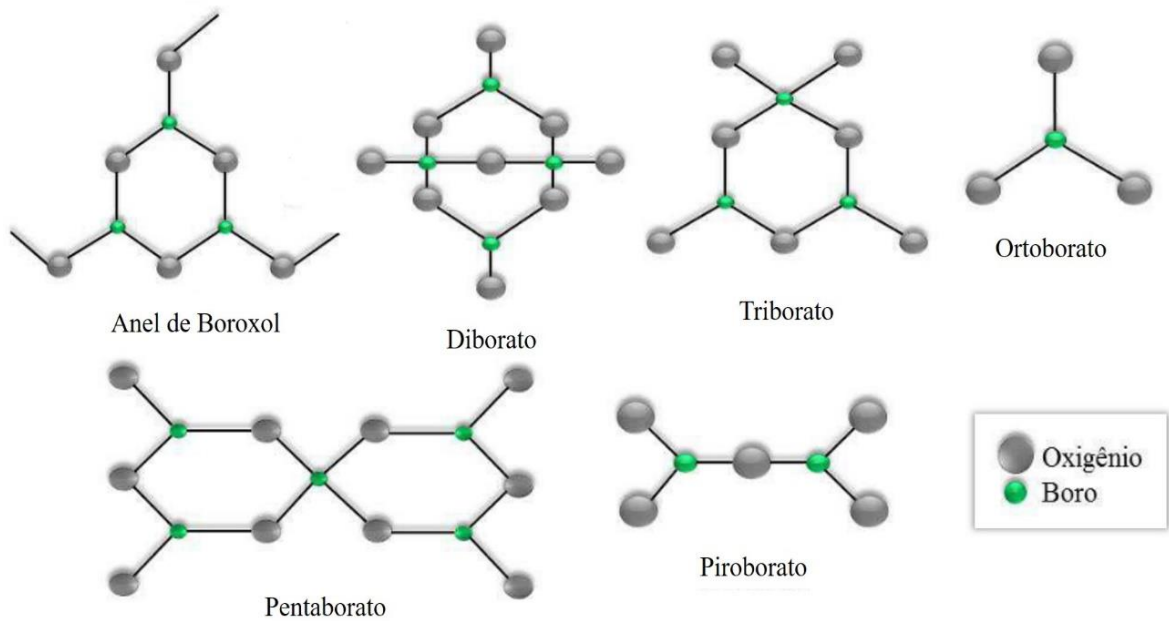


Figura 3. Grupos estruturais possíveis em vidros boratos [35]

Outra classe de vidros que possui grande destaque é a dos vidros fosfatos. Isto se deve ao fato de estes materiais apresentarem notáveis propriedades funcionais como baixa viscosidade, baixa temperatura de fusão (comparados aos vidros silicatos, por exemplo) e alta capacidade de hospedar diferentes íons. Além disso, possuem baixo índice de refração e alta transparência do ultravioleta ao infravermelho médio, o que os inclui como bons candidatos em aplicações ópticas [36].

Os vidros fosfatos podem apresentar quatro possíveis estruturas tetraédricas, que são classificadas conforme o número de oxigênios ligados e não ligados, como é possível observar na Figura 4. Os tetraedros são classificados em termos de Q^m quanto à sua conectividade, onde m é o número de oxigênios ligados por ligações simples ao átomo de fósforo por tetraedro. Na representação abaixo, essas ligações são representadas pelas linhas contínuas [37,38].

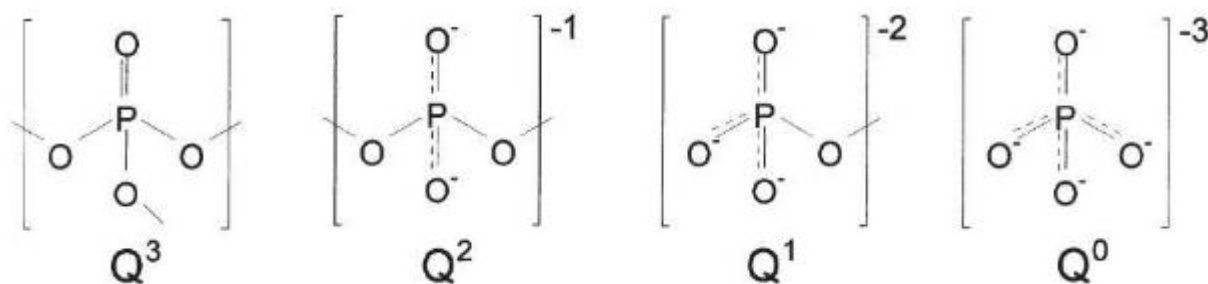


Figura 4. Possíveis grupos estruturais presentes nos vidros fosfatos [39].

Mesmo conhecendo as boas propriedades desta classe de vidros, os vidros fosfatos puros apresentam desvantagens como sua natureza altamente higroscópica e baixa durabilidade química, limitando sua aplicação. No entanto, estudos têm revelado que a combinação entre os boratos e fosfatos agrega propriedades de ambos ao material vítreo final.

Os vidros borofosfatos têm sido bastante estudados, uma vez que a adição de B_2O_3 aos vidros fosfatos melhora a estabilidade químicas destes materiais, bem como traz benefícios às suas propriedades térmicas e mecânicas. Ao adicionar B_2O_3 ao vidro fosfato (ou vice-versa) produzindo um vidro borofosfato, as ligações P – O – P dão lugar a formação de ligações tipo P – O – B devido à conexão com os grupos boratos [39–41].

Além do óxido de boro (B_2O_3), do óxido de fósforo (P_2O_5), os vidros estudados neste trabalho possuem uma grande concentração de óxido de zinco (ZnO). Estudos já comprovaram que a adição deste óxido como modificador de rede contribui com a melhora das propriedades de durabilidade dos vidros borofosfato [36,42,43]. Além disso, materiais à base de ZnO são atrativos devido ao seu baixo custo e não-toxicidade, possibilitando também seu estudo para aplicação em sistemas vítreos bioativos [44].

O último componente da matriz vítrea estudada é a alumina (Al_2O_3), um agente modificador bastante conhecido por melhorar propriedades como durabilidade e resistência química, além de melhorar a força mecânica do material [17,45].

Uma vez que a concentração de ZnO no material estudado é grande, é necessário atentar para o estudo do diagrama ternário de vidros ZnO – B_2O_3 – P_2O_5 . Koukelka e Mosner (2000), em seu trabalho intitulado *Borophosphate glasses of the ZnO-B₂O₃-P₂O₅ system* (traduzido como Vidros Borofosfato do sistema ZnO-B₂O₃-P₂O₅), construíram o diagrama ternário discutindo a capacidade de formação vítrea de uma série de amostras com proporções variadas entre os três componentes, como mostra a Figura 5. No diagrama, os vidros homogêneos são representados pelos círculos preenchidos e as amostras que apresentaram fases separadas, pelos círculos vazios. O vidro base produzido neste trabalho foi elaborado a partir

de uma composição ainda não estudada na literatura (representada pela estrela vermelha), mas ainda dentro da região de formação vítrea do diagrama.

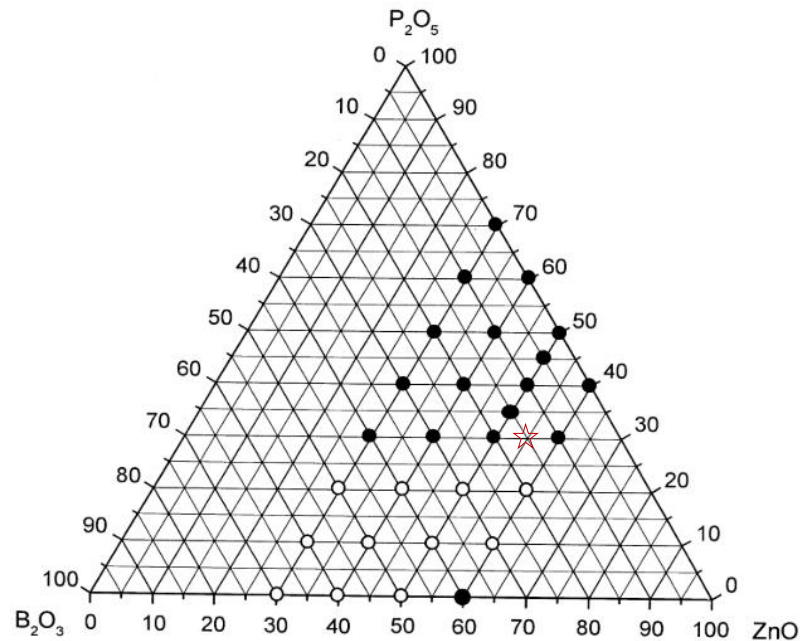


Figura 5. Diagrama ternário do sistema ZnO-B₂O₃-P₂O₅ [42].

2.4. Terras-raras

Os terras-raras compreendem uma série de 17 elementos químicos conhecidos como a família dos Lantanídeos (números atômicos Z de 57 a 71) na Tabela Periódica, juntamente com o ítrio (Z=39) e o escândio (Z=21), e recebem este nome pela dificuldade de serem purificados. São elementos encontrados na crosta terrestre e possuem grande importância de aplicação em tecnologia modernas como a fabricação de computadores, a área de telecomunicação e energia limpa, por exemplo [46].

Os elementos lantanídeos apresentam a mesma configuração eletrônicas do gás nobre xenônio com um ou mais elétrons externos e preenchimento gradual da camada 4f [35], como mostra a Tabela 2.

Os elétrons da camada f estão mais próximos do núcleo do que os elétrons 5s, 5p e 6s, como mostra a Figura 6. Portanto, os íons de terras-raras no estado sólido tendem a ter a mesma estrutura eletrônica que os íons livres, uma vez que estão praticamente isolados da influência dos ligantes e do campo cristalino. Isso tem influência direta nas propriedades ópticas e magnéticas do sólido [47].

Tabela 2. Elementos Lantanídeos com descrição de cada configuração eletrônica em estado neutro e de oxidação
Adaptado de [35].

Elemento (símbolo)	Número atômico (Z)	Configuração eletrônica (átomo neutro)	Configuração eletrônica (TR ³⁺)
Lantânio (La)	57	[Xe] 6s ² 4f ⁰ 5d ¹	[Xe] 4f ⁰
Cério (Ce)	58	[Xe] 6s ² 4f ¹ 5d ¹	[Xe] 4f ¹
Praseudímio (Pr)	59	[Xe] 6s ² 4f ³	[Xe] 4f ²
Neodímio (Nd)	60	[Xe] 6s ² 4f ⁴	[Xe] 4f ³
Promécio (Pm)	61	[Xe] 6s ² 4f ⁵	[Xe] 4f ⁴
Samário (Sm)	62	[Xe] 6s ² 4f ⁶	[Xe] 4f ⁵
Európio (Eu)	63	[Xe] 6s ² 4f ⁷	[Xe] 4f ⁶
Gadolínio (Gd)	64	[Xe] 6s ² 4f ⁷ 5d ¹	[Xe] 4f ⁷
Térbio (Tb)	65	[Xe] 6s ² 4f ⁹	[Xe] 4f ⁸
Disprósio (Dy)	66	[Xe] 6s ² 4f ¹⁰	[Xe] 4f ⁹
Holmio (Ho)	67	[Xe] 6s ² 4f ¹¹	[Xe] 4f ¹⁰
Érbio (Er)	68	[Xe] 6s ² 4f ¹²	[Xe] 4f ¹¹
Túlio (Tm)	69	[Xe] 6s ² 4f ¹³	[Xe] 4f ¹²
Itérbio (Yb)	70	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴	[Xe] 4f ¹³
Lutécio (Lu)	71	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹	[Xe] 4f ¹⁴

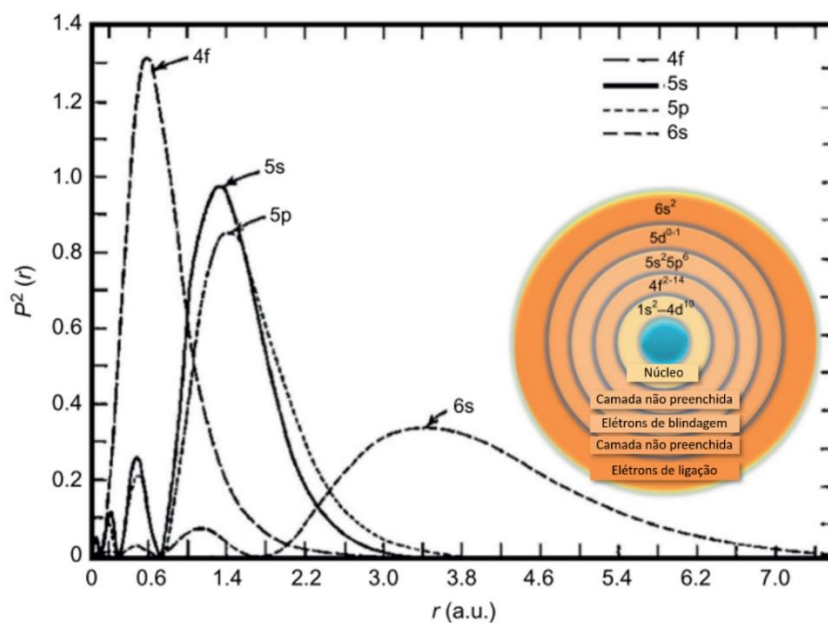


Figura 6. Densidade eletrônica em função da distância do núcleo, a partir da distribuição eletrônica radial. O inset é uma representação simplificada do raio relativo de cada orbital. Adaptado de [47].

A adição de alguns íons terras-raras em materiais, objetivando sua aplicação em materiais luminescentes, tem crescido ao longo das últimas décadas, principalmente, devido ao aumento da demanda por fontes de iluminação. As transições eletrônicas 4f – 4f destes íons desempenham um importante papel em diversas aplicações como fibra ótica, amplificadores, lasers de estado sólido e guias de onda, por exemplo [48].

Neste trabalho, a matriz vítrea ZnPBAI foi dopada com os íons terras-raras disprósio (Dy^{3+}) e samário (Sm^{3+}) por meio da adição de seus respectivos óxidos (Dy_2O_3 e Sm_2O_3) na composição.

2.4.1. Disprósio (Dy)

O disprósio foi descoberto em 1886 pelo cientista francês Paul Émile Lecoq de Boisbeadran e seu nome é provém do grego *dysprositos*, que significa “difícil de atingir”. Este elemento possui número atômico 66, com densidade de 8550 Kg/m^3 e pontos de fusão e ebulição em $1412 \text{ }^\circ\text{C}$ e $2567 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente [49].

O íon disprósio (Dy^{3+}) é um dos mais estudados dentre os terras-raras devido às suas propriedades de emissão no visível (Vis) e no infravermelho próximo (NIR) do espectro eletromagnético. Sua emissão na região do visível permite sua aplicação em displays comerciais e sensores ópticos, por exemplo, e as emissões no NIR são responsáveis por sua aplicação na indústria de telecomunicações [50,51].

Outra razão pela qual a dopagem de vidros com o disprósio tem atraído tanto a atenção dos pesquisadores é a sua capacidade de emitir luz branca, possibilitando sua aplicação em diodos emissores de luz branca, substitutos das convencionais lâmpadas incandescentes e fluorescentes. Isto é possível pela combinação de suas bandas de emissão mais intensas na região, uma na região visível do azul (aproximadamente 485 nm) e outra na região do amarelo (aproximadamente 575 nm). Estas bandas de emissão correspondem às transições do estado excitado $^4\text{F}_{9/2}$ para os níveis fundamentais $^6\text{H}_{13/2}$ e $^6\text{H}_{15/2}$, respectivamente [52–54].

O diagrama de energia do Dy^{3+} apresentado na Figura 7 mostra as 14 transições de absorção (setas azuis) do nível fundamental $^6\text{H}_{15/2}$ para os níveis mais energéticos $^6\text{H}_{13/2}$, $^6\text{H}_{11/2}$, $^6\text{F}_{11/2}$, $^6\text{F}_{9/2}$, $^6\text{F}_{7/2}$, $^6\text{F}_{5/2}$, $^6\text{F}_{3/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$, $^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{G}_{11/2}$, $^4\text{F}_{7/2}$, $^4\text{P}_{3/2}$, $^6\text{P}_{7/2}$ e $^4\text{M}_{17/2}$, além das principais linhas de excitação (setas vermelhas) para a obtenção de luz branca e as transições de liberação de energia por meio da emissão (setas coloridas) partindo do nível $^4\text{F}_{9/2}$ para os níveis $^6\text{H}_{15/2}$, $^6\text{H}_{13/2}$, $^6\text{H}_{11/2}$ e $^6\text{F}_{11/2}$, que correspondem a banda de emissão na região do azul, amarelo, laranja e

vermelho, respectivamente.

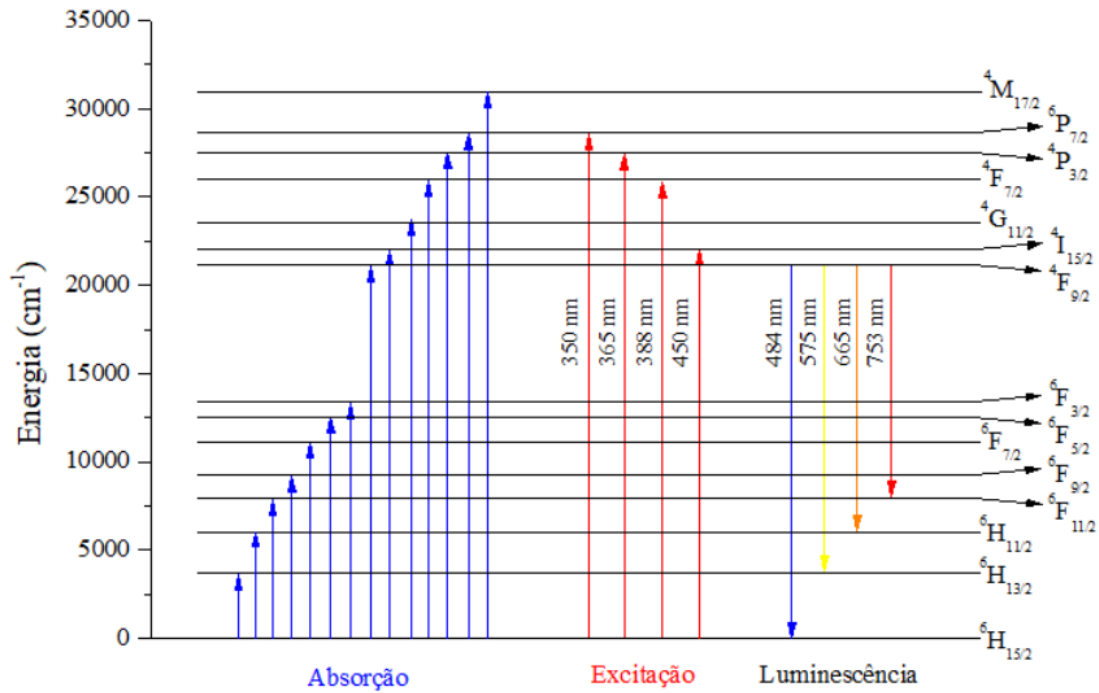


Figura 7. Diagrama de energia do íon Dy³⁺ [51].

Inúmeros trabalhos se propuseram a investigar a dopagem de diversas matrizes vítreas com o íon disprósio em sua forma trivalente e avaliar suas propriedades ópticas e espectroscópicas. A Figura 8 mostra os espectros de absorção do vidro Li₂CO₃-B₂O₃-Na₂CO₃ dopado em diferentes concentrações de Dy³⁺ estudado por Dawaud e colaboradores no trabalho intitulado “*Optical and structural properties of lithium sodium borate glasses doped Dy³⁺ ion*”. Os autores avaliaram as propriedades ópticas do material visando sua possível aplicação em laser de estado sólido e, por meio do espectro conseguiram identificar 9 bandas de absorção características do íon, além de observar um aumento da intensidade de absorção com o aumento da concentração do Dy³⁺ [55].

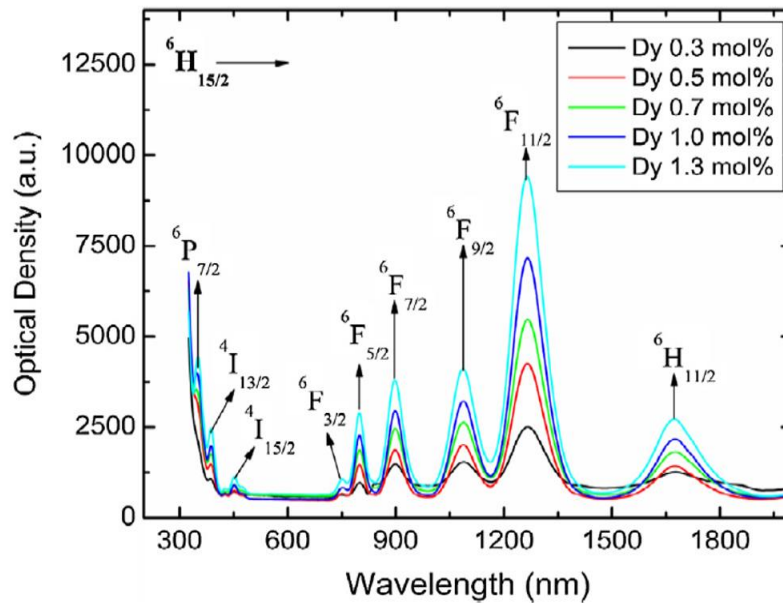


Figura 8. Absorção UV-vis-NIR do vidro $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ dopado com x% mol de Dy^{3+} [55].

A Figura 9, por sua vez, mostra o espectro de absorção do vidro oxifluoroborato dopado com Dy^{3+} apresentando treze banda de absorção características do íon. Neste trabalho intitulado “*Optical properties of Dy^{3+} doped in oxyfluoroborate glass*”, os autores Mahato *et al* [56] avaliaram as propriedades ópticas em função da concentração de Dy_2O_3 .

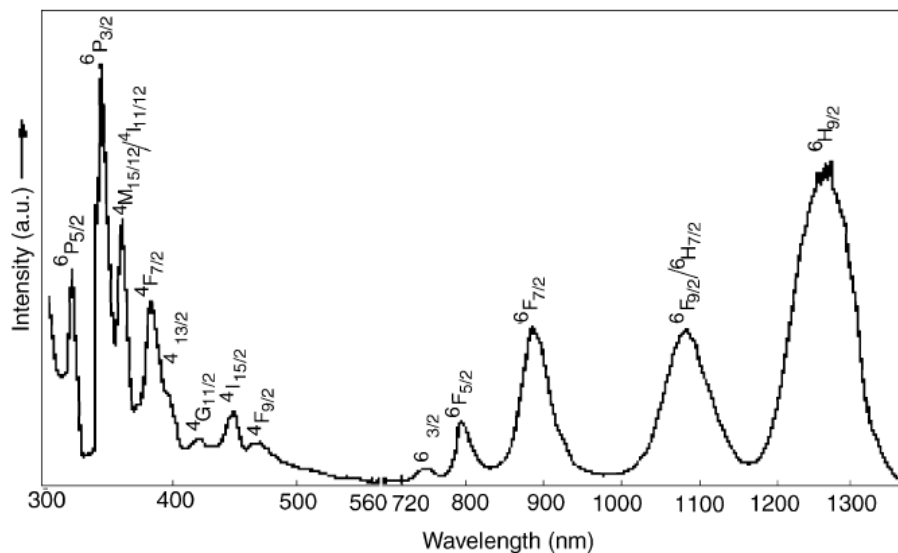


Figura 9. Espectro de absorção do vidro oxifluoroborato dopado com 1% em mol de Dy^{3+} .

Pawar e colaboradores [12], em seu trabalho investigaram as alterações provocadas pela substituição parcial do formador B_2O_3 pelo dopante Dy_2O_3 em vidros litioboratos como mostra a Figura 10.a . A Figura 10.b mostra os espectros de absorção das amostras contendo diferentes concentrações de Dy^{3+} , revelando a presença de treze bandas de absorção e o aumento de sua intensidade conforme aumentava a concentração do íon dopante.

Glass samples	mol %		
	Li ₂ O	B ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃
LBD - 1	30	70	0
LBD - 2	30	69.9	0.1
LBD - 3	30	69.7	0.3
LBD - 4	30	69.5	0.5
LBD - 5	30	69.3	0.7

a)

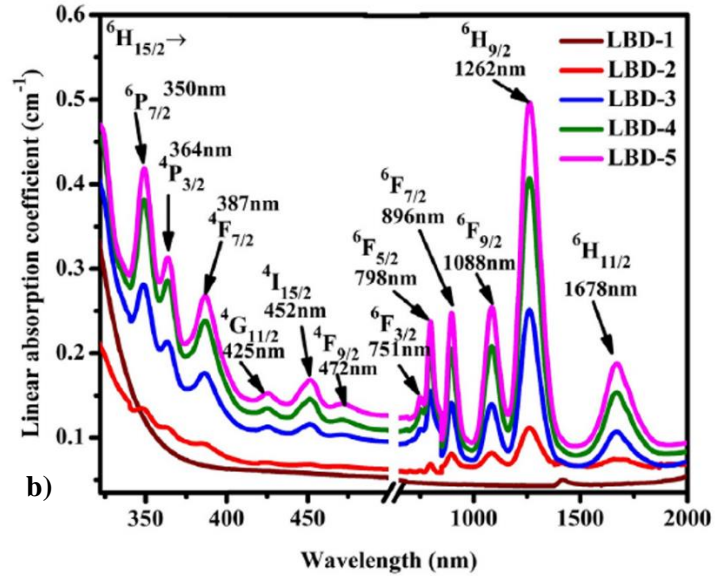
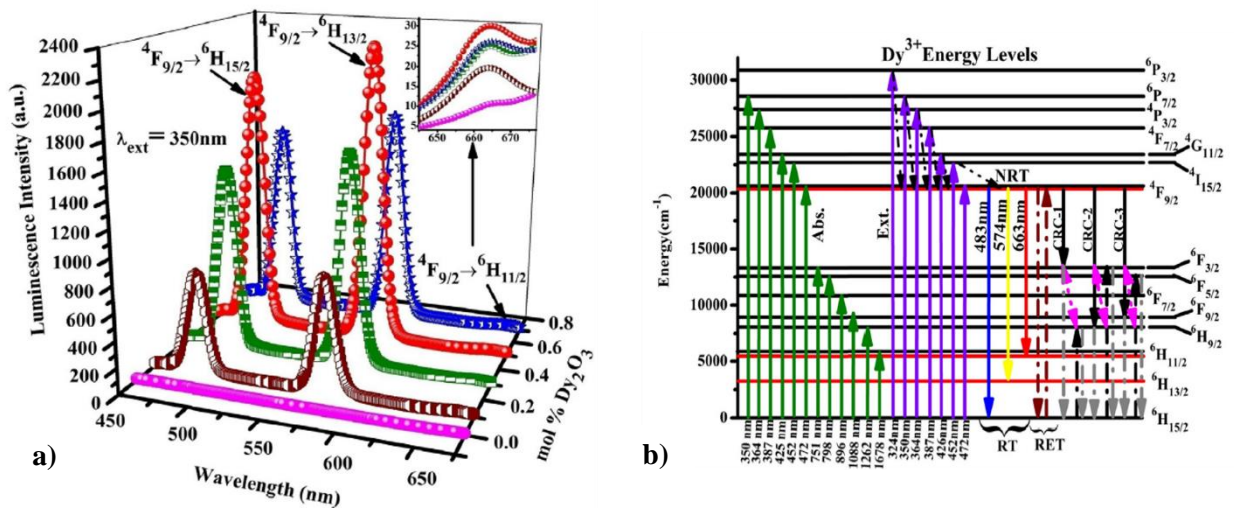
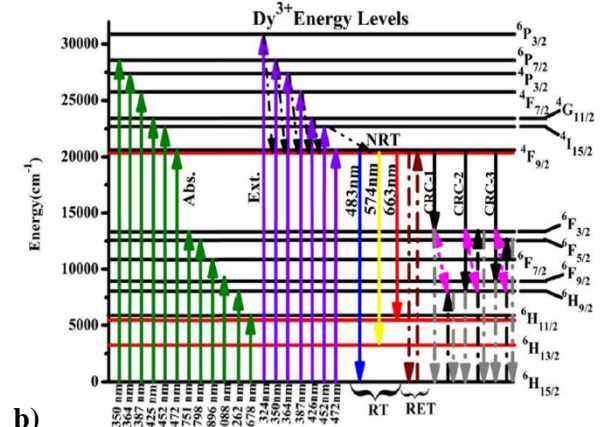


Figura 10. (a) Tabela de composição e (b) espectros de absorção UV-vis-NIR dos vidros litioboratos dopados com Dy³⁺.

Os autores avaliaram ainda os espectros de emissão das amostras (Figura 11.a) pelos quais é possível observar que a amostra contendo 0,5% em mol de Dy₂O₃ possuía maior intensidade de emissão. Isto revela que, em concentrações maiores que 0,5% em mol, ocorre transferência de energia entre íons Dy³⁺ por meio de canais de relaxação cruzada (CRC), representados à direita no diagrama de níveis de energia na Figura 11.b.



a)



b)

Figura 11. (a) Espectros de luminescência 3D dos vidros com excitação em 350 nm e (b) diagrama dos níveis de energia para os vidros litioboratos dopados com Dy₂O₃ [12].

A partir dos espectros de emissão, foi feito o diagrama CIE destes vidros (Figura 12.a) mostrando a cor emitida pelos vidros está muito próxima do branco ideal. A Figura 12.b mostra a média calculada a partir da intensidade das bandas situadas na região amarela e azul do espectro e a intensidade de banda em todas as amostras. Vale lembrar que a relação entre estas

intensidades é um parâmetro de grande importância para a determinação da localização de luz branca no Diagrama CIE.

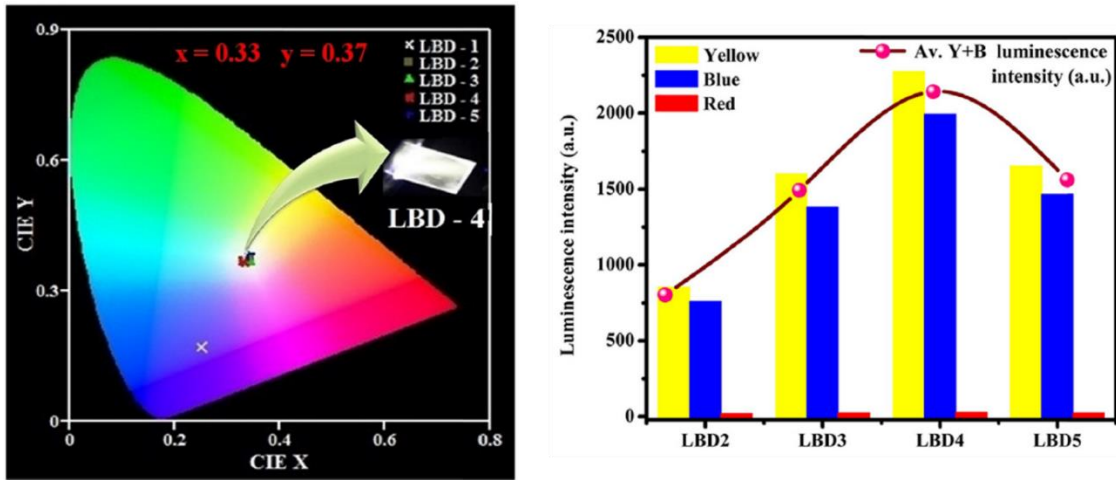


Figura 12. (a) Diagrama de cromaticidade CIE das amostras e (b) média e intensidades das bandas na região amarela (Y) e azul (B) dos vidros [12].

A Figura 13 mostra os espectros de excitação e emissão dos vidros estudados por Sun e colaboradores [57] em seu trabalho “*Intensive white light emission from Dy³⁺-doped Li₂B₄O₇ glasses*”. Foram investigadas as propriedades de excitação e emissão utilizando diferentes fontes de excitação para avaliar como isto era refletido no diagrama CIE das amostras.

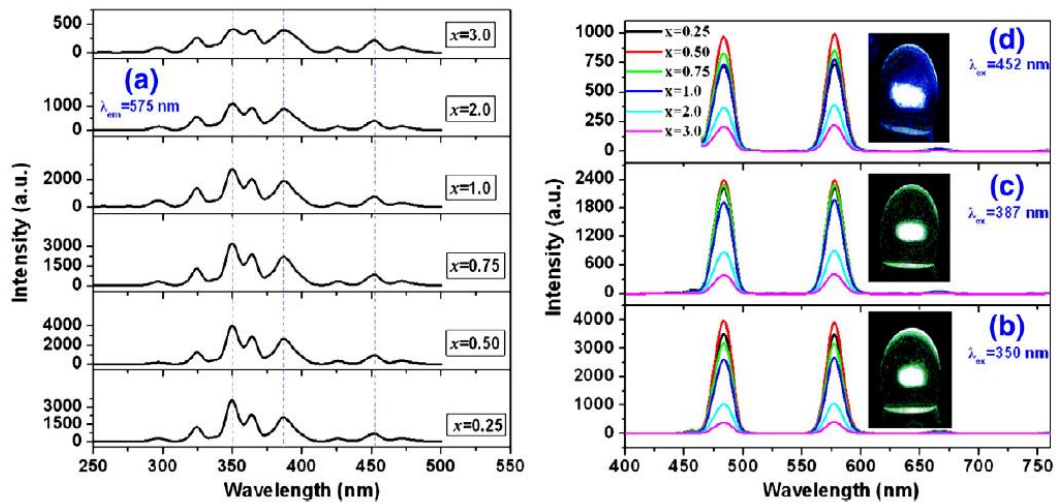


Figura 13. (a) Espectros de excitação ($\lambda_{em} = 575$ nm) e espectros de emissão dos vidros LBO: x Dy³⁺ sob excitação em (b) 350 nm, (c) 387 nm e (d) 452 nm. O inset mostra a fotografia do vidro com 0,50% em mol de Dy³⁺ [57].

A partir dos espectros de emissão das amostras, os autores construíram o diagrama de cromaticidade CIE 1931 mostrado na Figura 14. O vidro que apresentou coordenadas de cor mais próximas do branco ideal foi a amostra contendo 0,25% em mol de Dy₂O₃, possibilitando a aplicação destes materiais em LEDs brancos (W-LEDs).

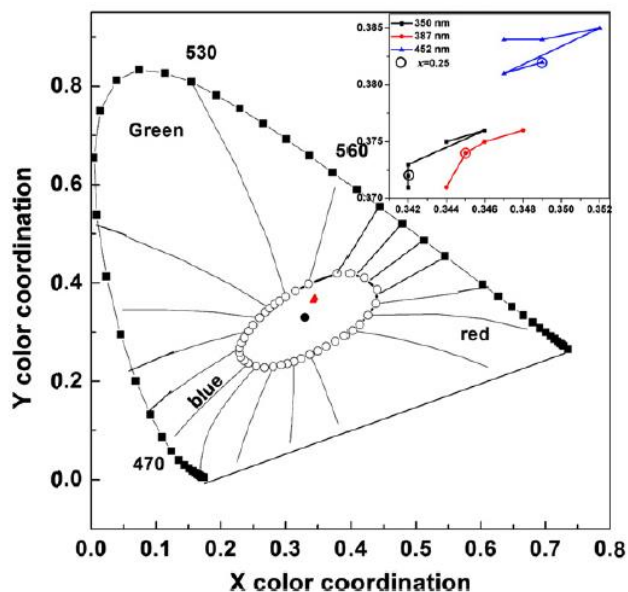


Figura 14. Diagrama de cromaticidade dos vidros LBO: $x\text{Dy}^{3+}$ sob excitação em 350, 387 e 452 nm. O inset mostra o espectro ampliado para valores da coordenada de cor (x) [57].

2.4.2. Samário (Sm)

Em 1853, o samário foi descoberto pelo químico sueco Jean Charles Galissard de Marignacy, mas só foi extraído em 1879 por Paul Émile Lecoq de Boisbeadran. Este lantanídeo de símbolo Sm possui número atômico 62, massa atômica de 150,36 g/mol e pontos de fusão e ebulição em 1047 °C e 1803 °C, respectivamente. Pode estar em estados de oxidação +2 e +3, sendo este último o mais estável [35].

O íon samário (Sm^{3+}) possui propriedades luminescentes muito interessantes devido à sua intensa emissão na região do vermelho e por sua grande absorção na região do visível (402 nm), possibilitando a excitação por lasers de diodo de baixo custo. Suas propriedades luminescentes são notáveis devido a quatro níveis de emissão correspondentes às transições do nível excitado $^4\text{G}_{5/2}$ para os níveis $^6\text{H}_{5/2}$, $^6\text{H}_{7/2}$, $^6\text{H}_{9/2}$ e $^6\text{H}_{11/2}$ (Figura 15), sendo a segunda transição a mais intensa com emissão em aproximadamente 600 nm [58].

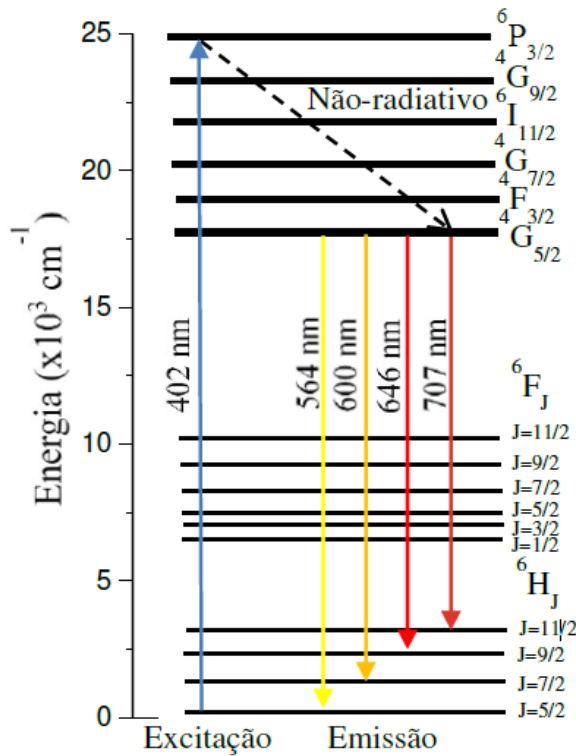


Figura 15. Diagrama de níveis de energia do íon Sm^{3+} [58].

Diversos trabalhos têm se proposto a investigar as propriedades ópticas do íon Sm^{3+} . Brito e colaboradores estudaram a dopagem do vidro cálcio boroaluminato com diferentes concentrações em peso de Sm^{3+} [59]. A Figura 16 mostra as principais bandas de absorção do íon, na região do UV e visível, com destaque no inset à banda centrada em 402 nm e o aumento de sua intensidade com o aumento da concentração de íon dopante.

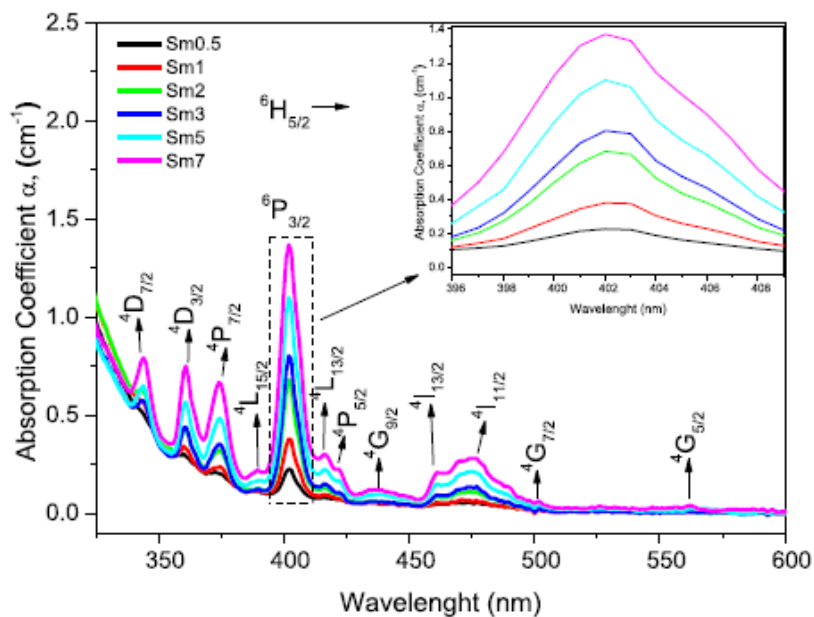


Figura 16. Coeficiente de absorção em função da concentração de Sm_2O_3 em peso [59].

Os autores também discutiram os espectros de emissão das amostras CaBAI dopadas com Sm_2O_3 sob excitação em 405 nm (Figura 17). As quatro principais transições de emissão foram observadas para todas as amostras, no entanto houve uma diminuição da intensidade a partir da amostra dopada com 2% em peso, revelando que, em elevadas concentrações, os íons Sm^{3+} transferem energia entre si. Este fenômeno de queda de intensidade a partir de determinada concentração é conhecido como *quenching* de concentração.

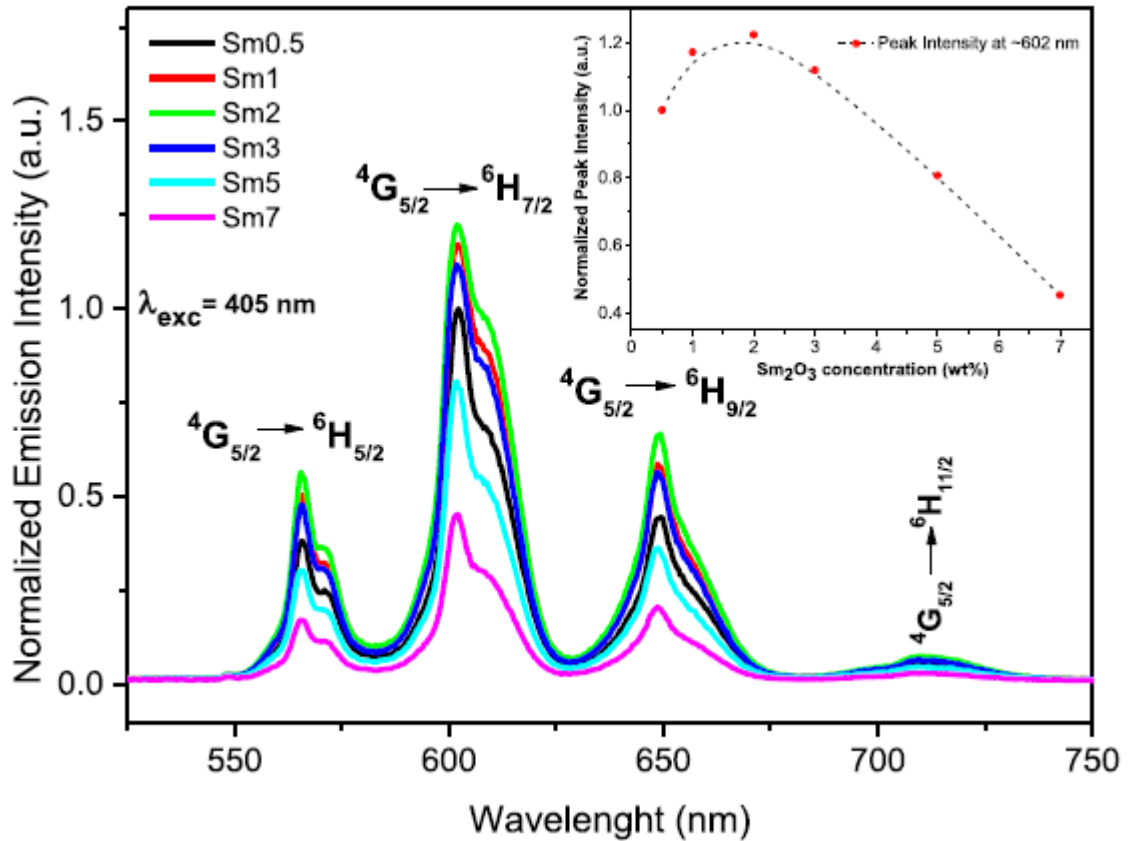


Figura 17. Espectros de emissão dos vidros CaBAI dopados com Sm_2O_3 . O inset mostra a intensidade do pico centrado em 602 nm [59].

Na Figura 18 é possível observar os espectros de absorção dos vidros estudados por Phan Van Do e colaboradores [60] no trabalho intitulado “*Investigation of spectroscopy and the dual energy transfer mechanisms of Sm^{3+} -doped telluroborate glasses*”, no qual foi elaborada uma série de amostras contendo até 3,33% em mol de Sm_2O_3 . Os espectros revelam as transições características do íon dopante e que a intensidade das bandas de absorção aumentaram com o aumento da concentração de Sm^{3+} até 1,67% em mol.

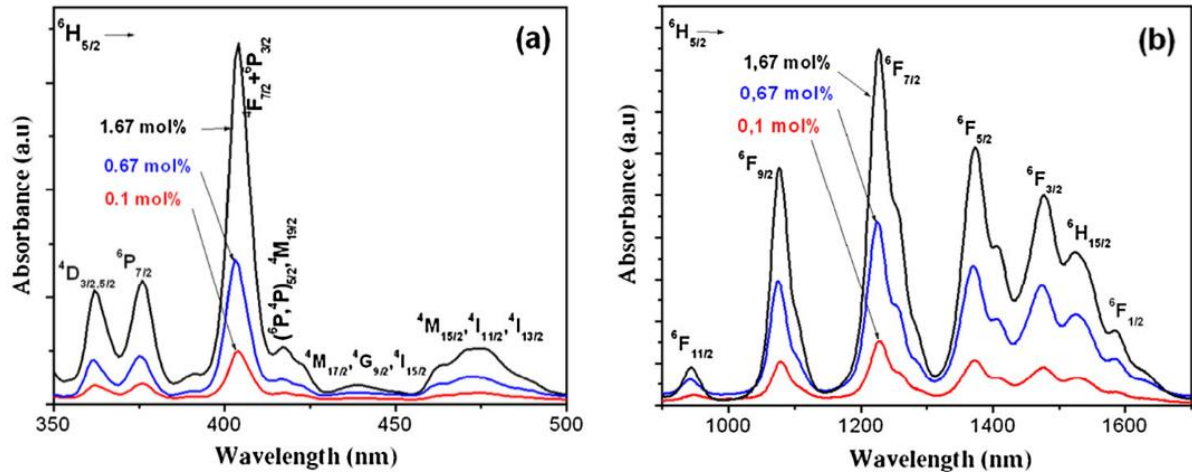


Figura 18. Espectros de absorção dos vidros TB:Sm³⁺ nas regiões (a) do UV-Vis e (b) do infravermelho próximo (NIR) [60].

Os espectros de emissão dos vidros dopados com 0,10; 0,33; 0,67 e 1% em mol de Sm³⁺ são mostrados na Figura 19. A intensidade máxima de emissão foi alcançada pela amostra dopada com 0,67% em mol e, a partir de então, sofre um *quenching*, como mostra o inset da figura. A causa desta queda de intensidade se é a mesma do trabalho de Brito *et al* [58], citado logo acima.

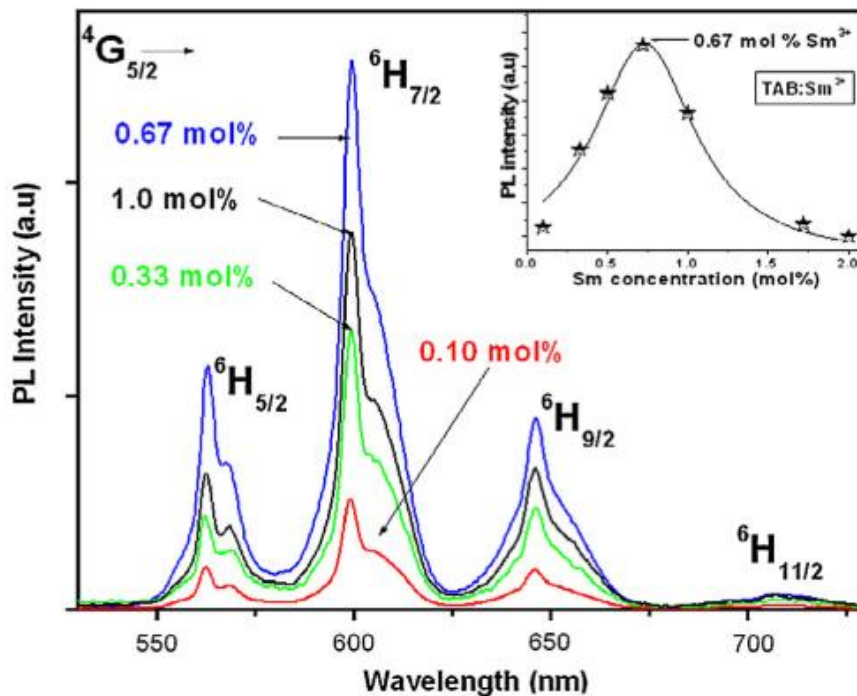


Figura 19. Espectros de emissão dos vidros TB:Sm³⁺. O inset mostra a intensidade de emissão em função da concentração de Sm³⁺ [60]

2.4.3. A codopagem Dy³⁺:Sm³⁺

Ainda são poucos os trabalhos se dedicaram a investigar a codopagem de materiais vítreos com os íons Dy³⁺ e Sm³⁺. Esta foi umas das razões pelas quais esta codopagem foi estudada no presente trabalho. A combinação destes dois íons terras-raras já foi avaliada em materiais cristalinos e amorfos e será feita uma breve explanação de alguns deles a seguir.

Tan e colaboradores [61] desenvolveram o trabalho intitulado “*Solvothermal synthesis, luminescence and energy transfer of Dy³⁺ and Sm³⁺ doped NaLa(WO₄)₂ nanocubes*” no qual foram sintetizados fósforos dopados isoladamente com diferentes concentrações de Dy³⁺ e Sm³⁺ e codopado com ambos os íons mantendo a concentração do Dy³⁺ e aumentando a concentração do Sm³⁺. A proposta do trabalho é investigar, além da coloração dos materiais, se há transferência de energia do íon Dy³⁺ (doador) para o íon Sm³⁺ (aceitador).

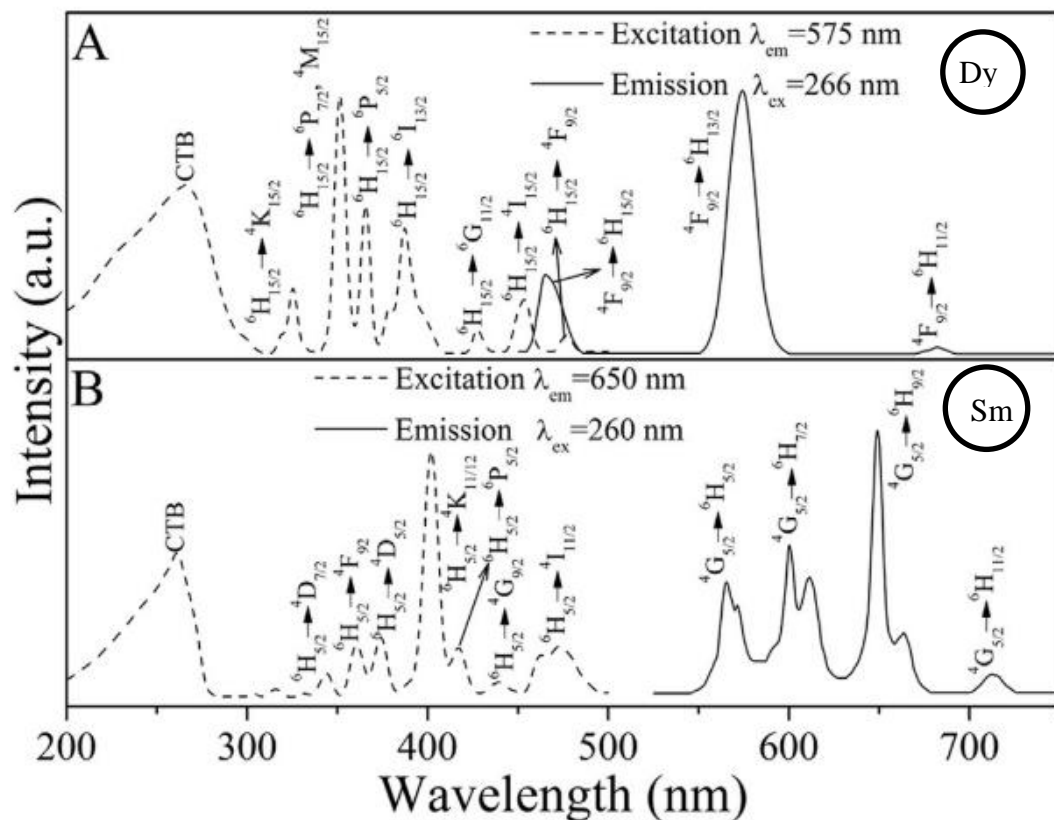


Figura 20. Espectros de excitação e emissão dos fósforos (a) NaLa(WO₄)₂:1% mol Dy³⁺ e (b) NaLa(WO₄)₂:1% mol Sm³⁺. Adaptado de [61].

A Figura 20A mostra os espectros de excitação monitorando a emissão em 575 nm e de emissão excitando em 266 nm do fósforo dopado com 1% em mol de Dy³⁺, que apresentam as principais bandas de excitação e emissão do íon. Na Figura 20B pode-se observar os

espectros de excitação do fósforo dopado com 1% em mol de Sm^{3+} , monitorando a emissão em 650 nm e de emissão excitando em 260 nm. Os espectros revelam as bandas de excitação e emissão do íon Sm^{3+} . Para materiais com par de doador/aceitador, avalia-se a possibilidade de transferência de energia pela sobreposição do espectro de emissão do doador com o espectro de excitação do aceitador.

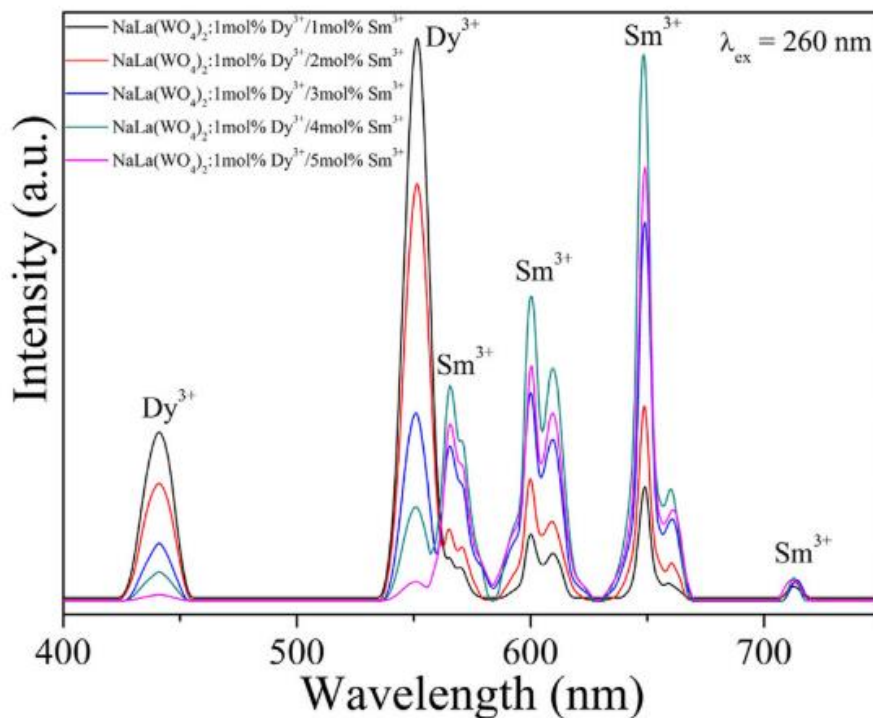


Figura 21. Espectros de emissão dos fósforos $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2 : 1\text{mol}\% \text{Dy}^{3+} / x \text{mol}\% \text{Sm}^{3+}$ ($x = 1, 2, 3, 4$ e 5) [61].

Segundo os autores, a indicação de transferência de energia pode ser observada na Figura 21, na qual os espectros de emissão revelam que, mesmo mantendo a concentração de Dy^{3+} , ao aumentar a concentração de Sm^{3+} , a intensidade das bandas do doador diminuiu e as do aceitador aumentaram.

Outro indicativo desta transferência foram os valores de eficiência de transferência de energia (η) calculados a partir do tempo de vida referente à banda de emissão do Dy^{3+} (doador) quando excitado. Conforme mostra o artigo, o tempo de vida das amostras com 1Dy:0Sm e 1Dy:5Sm caiu de 1,953 ms para 0,533 ms, respectivamente. Conseqüentemente, o valor de η variou de 14,2% para 76,58% com relação às mesmas amostras.

A partir dos resultados obtidos, os autores apresentam um diagrama de níveis de energia, mostrando as transições de excitação e emissão dos dois íons, bem como o possível processo de transferência de energia entre o Dy^{3+} e o Sm^{3+} (Figura 22, à esquerda). Foi avaliada ainda a coloração emitida pelos materiais por meio do diagrama CIE (Figura 22, à direita).

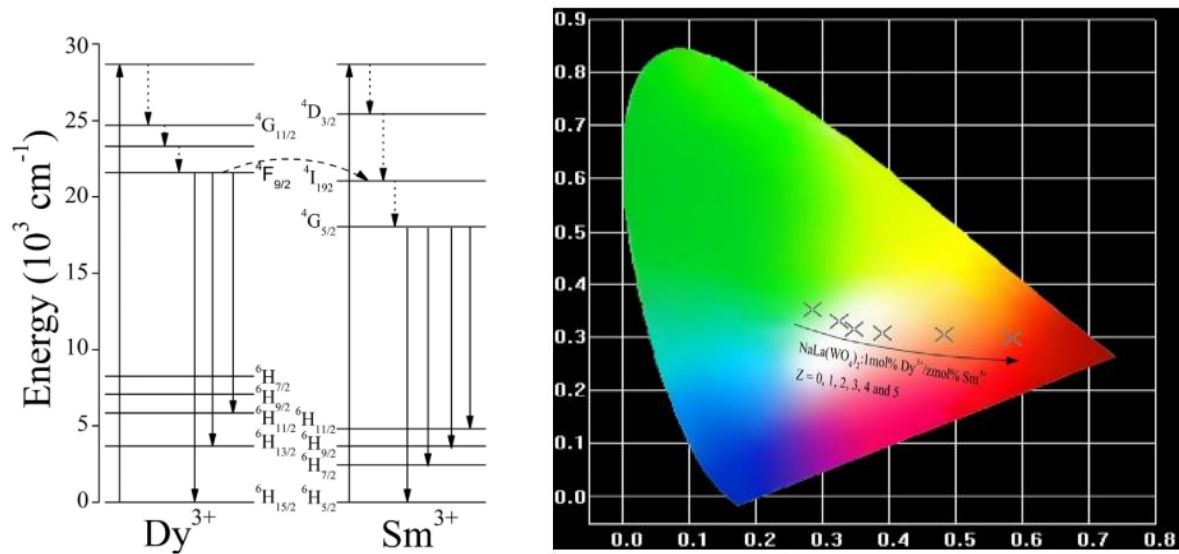


Figura 22. Diagrama CIE dos fósforos $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2 : 1\text{mol}\% \text{Dy}^{3+} / x \text{mol}\% \text{Sm}^{3+}$ ($x = 1, 2, 3, 4$ e 5) [61].

Outro trabalho que abordou a codopagem do Dy^{3+} com o Sm^{3+} foi o intitulado “*Spectroscopic studies of $\text{Sm}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ co-doped lithium boro-silicate glasses*”, no qual os autores Ramteke e colaboradores [62] avaliaram as propriedades de uma série de amostras contendo a amostra base, amostras dopadas com 0,5% em mol do íons disprósio e samário e codopadas mantendo a concentração de Sm_2O_3 fixa e variando a concentração de Dy_2O_3 entre 0,25 e 1% em mol.

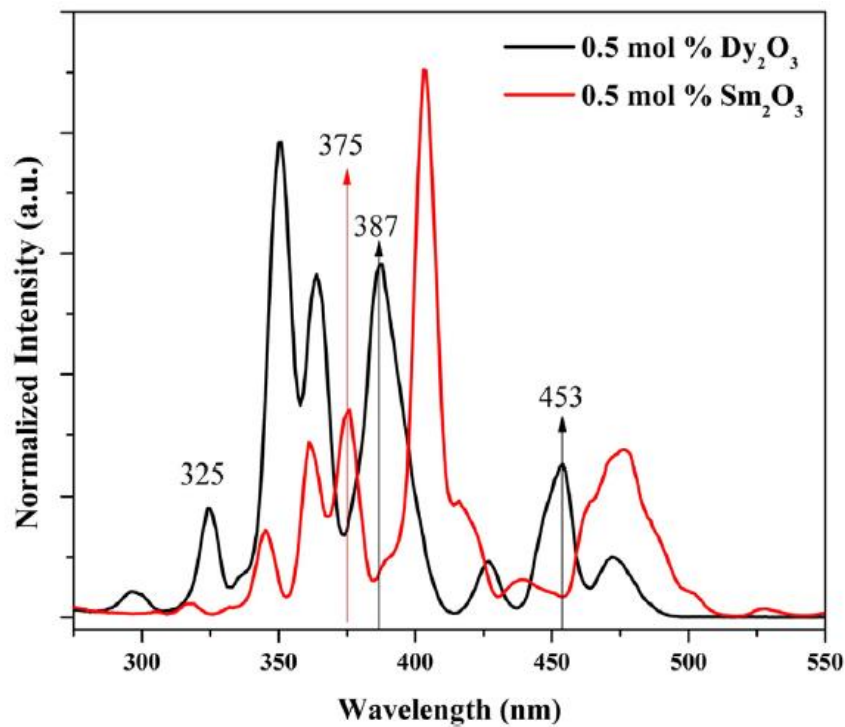


Figura 23. Comparação entre das bandas de excitação nos vidros contendo Sm^{3+} e Dy^{3+} monitorando em 600 nm e 575 nm, respectivamente [62].

A Figura 23 mostra os espectros de excitação das amostras dopadas isoladamente com cada íon e destaca (setas verticais) os comprimentos de onda que permitem excitar apenas um dos íons. Para avaliar qualquer transferência possível ($\text{Dy}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$ ou vice-versa), os autores excitaram as amostras dopadas puramente com Dy_2O_3 ou Sm_2O_3 nestes comprimentos de onda para observar se seriam reveladas bandas de emissão do íon não excitado.

A Figura 24 mostra espectros de emissão do vidro dopado com 0,5% em mol de Sm^{3+} excitados em 325 nm e 387 nm, respectivamente. Os autores argumentam que, conforme mostra a Figura 23, apenas os íons Dy^{3+} deveriam ser excitados nestes comprimentos de onda. No entanto, na figura abaixo, observa-se que as bandas características do Sm^{3+} também são reveladas quando o vidro é excitado nestes comprimentos de onda. Desta forma, segundo os autores, o aparecimento das bandas do íon “aceitador” (Sm^{3+}) em vidros codopados não pode justificar transferência de energia uma vez que elas também foram observadas em vidros dopados apenas com íon Dy^{3+} . O mesmo aconteceu com amostras dopadas com Dy^{3+} ao serem excitadas em nas bandas de excitação apenas do Sm^{3+} .

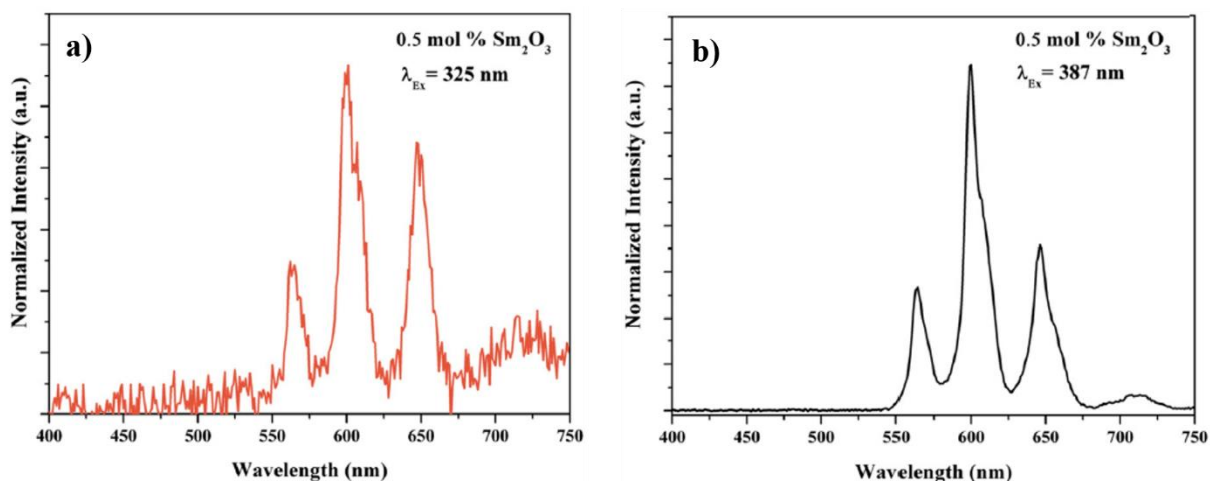


Figura 24. Espectros de emissão ds vidros dopados com 0,5% mol de Sm^{3+} excitados em (a) 325 nm e (b) 387 nm [62].

A Figura 25 mostra os espectros de emissão dos vidros codopados com Dy^{3+} e Sm^{3+} com excitação dirigida aos íons Sm^{3+} (403 nm) e aos íons Dy^{3+} (349 nm). Pode-se observar bandas características dos dois íons em ambos os espectros. No entanto, segundo os autores, este argumento não seria suficiente para comprovar a transferência de energia, conforme discutido logo acima.

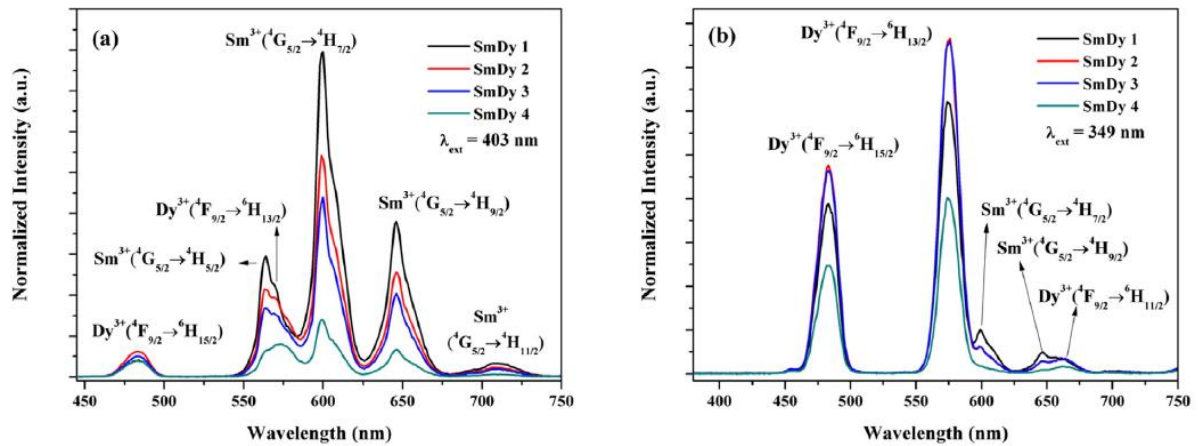


Figura 25. Espectros de emissão dos vidros codopados Dy³⁺:Sm³⁺ com excitação em (a) 403 nm e (b) 349 nm [62].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Preparação das amostras

As amostras foram sintetizadas na Sala de Preparação de Materiais Vítreos e preparadas para caracterização no Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica (LEOF) da Universidade Federal do Maranhão (UFMA) - campus Imperatriz. A Tabela 3 mostra os reagentes utilizados para a produção dos vidros com composição em % mol e % peso, respectivamente, conforme mostra a Tabela 4.

Tabela 3. Pureza e marca dos reagentes utilizados na preparação dos vidros

Reagente	Pureza	Marca
Trióxido de Boro (B ₂ O ₃)	99,98%	Sigma-Aldrich
Pentóxido de Fósforo (P ₂ O ₅)	99,0%	Sigma-Aldrich
Óxido de Zinco (ZnO)	99,0%	Sigma-Aldrich
Trióxido de Alumínio (Al ₂ O ₃)	99,5%	Sigma-Aldrich
Trióxido de Disprósio (Dy ₂ O ₃)	99,9%	Sigma-Aldrich
Trióxido de Samário (Sm ₂ O ₃)	99,9%	Sigma-Aldrich

O preparo do vidro ocorreu pelo método de fusão/resfriamento (melt-quenching). A primeira etapa consistiu na pesagem dos componentes em uma balança analítica (modelo AUW220D da SHIMADZU). Em seguida, os reagentes pesados e homogeneizados em

almofariz de ágata foram transferidos para um cadinho de platina que foi levado ao forno de atmosfera a ar (modelo LF0061401 da JUNG) para fusão em 1150 °C. A massa fundida foi vertida em molde de aço inoxidável previamente aquecido. Após o choque térmico, a amostra foi tratada à temperatura do molde pré-aquecido (450 °C) por quatro horas, para remoção das tensões internas geradas pelo choque térmico.

Tabela 4. Nomenclatura e teor percentual dos componentes na amostra em mol e em peso.

Nome da amostra	Componentes											
	ZnO		P ₂ O ₅		B ₂ O ₃		Al ₂ O ₃		Dy ₂ O ₃		Sm ₂ O ₃	
	mol	peso	mol	peso	mol	peso	mol	peso	mol	peso	mol	peso
ZnPBAI (Base)	55,00	45,83	28,50	41,42	13,50	9,62	3,00	3,13	-	-	-	-
0,25Dy	54,75	45,28	28,50	41,11	13,50	9,55	3,00	3,11	0,25	0,95	-	-
0,50Dy	54,50	44,75	28,50	40,81	13,50	9,48	3,00	3,09	0,50	1,88	-	-
0,75Dy	54,25	44,22	28,50	40,51	13,50	9,41	3,00	3,06	0,75	2,80	-	-
0,25Sm	54,75	45,31	28,50	41,13	13,50	9,56	3,00	3,11	-	-	0,25	0,89
0,25Sm:0,25Dy	54,50	44,77	28,50	40,83	13,50	9,49	3,00	3,09	0,25	0,94	0,25	0,88
0,25Sm:0,50Dy	54,25	44,24	28,50	40,53	13,50	9,42	3,00	3,06	0,50	1,87	0,25	0,87
0,25Sm:0,75Dy	54,00	43,72	28,50	40,24	13,50	9,35	3,00	3,04	0,75	2,78	0,25	0,87

Após a síntese, as amostras foram cortadas utilizando uma cortadeira da marca *Nicrocut* com serra diamantada e polidas em politriz da marca *Pantec* e modelo *Polipan U* para a obtenção de uma boa qualidade de transparência.

3.2. Técnicas de caracterização

3.2.1. Difração de Raios-X (DRX)

As análises de DRX são utilizadas a fim de determinar a ordem estrutural em longo alcance de um material. Em vidros, o padrão de difração de raios-X confirma o caráter amorfo do material, que é determinado pela ausência de picos estreitos e afiados no difratograma, como mostra a Figura 26.

Essa medida foi realizada no Laboratório de Difração de Raios-X (LDRX), Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais (UPCM) na Universidade Federal do Maranhão (UFMA), Campus Avançado em Imperatriz – MA, e utilizou-se o difratômetro Empyrean da marca Panalytical com varredura angular entre 10 e 80° (2θ), utilizando uma velocidade de passo de 0,02, com tempo de 2 segundos por passo.

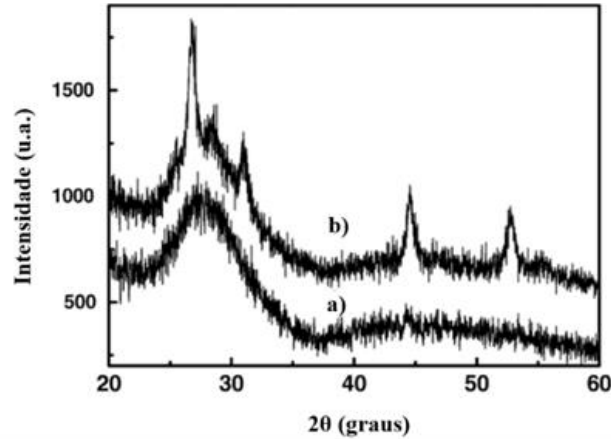


Figura 26. Padrão de DRX para a) materiais completamente amorfos e b) materiais parcialmente cristalinos [63].

3.2.2. Densidade Volumétrica (ρ)

A densidade volumétrica é uma importante propriedade que pode indicar alterações estruturais do material provocadas por mudanças na composição como substituição de um componente ou adição de um dopante, por exemplo [64].

Os valores de densidade foram obtidos por meio do método que tem como base o princípio de Arquimedes, no qual é medido a massa da amostra em ar e, em seguida, imersa em um fluido de densidade e temperatura conhecidas [65].

Foi utilizada água destilada como líquido de imersão e o valor de densidade volumétrica das amostras (ρ_{vidro}) foi obtido pela Equação 1:

$$\rho_{\text{vidro}} = \frac{m_{\text{ar}}}{m_{\text{ar}} - m_{\text{água}}} \cdot \rho_{\text{água}} \quad (1)$$

em que m_{ar} e $m_{\text{água}}$ são os pesos da amostra imersa no ar e na água, respectivamente, e $\rho_{\text{água}}$ é a densidade do líquido de imersão. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente utilizando uma balança analítica da SHIMADZU com precisão de 0,01 mg e a incerteza estimada para o valor de densidade foi de $\pm 0,01 \text{ g/cm}^3$.

A densidade pode ainda ser utilizada no cálculo do volume molar dos vidros, que também nos fornece informações sobre a estrutura desses materiais. O volume molar (V_m) foi obtido por meio da Equação 2:

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

em que M é a massa molecular média do vidro, x_i é a fração molar de cada componente, M_i é a massa molar de cada componente e ρ é a densidade do material calculada por meio da Equação 1.

3.2.3. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho possibilita identificar os grupos estruturais presentes nos materiais e tem como base a absorção de energia na região do infravermelho do espectro eletromagnético. As bandas e picos observados nos espectros gerados são formados devido às vibrações das moléculas e estas formas vibracionais podem ser divididas em dois grupos: as deformações axiais e angulares (Figura 27) [28,51,66].

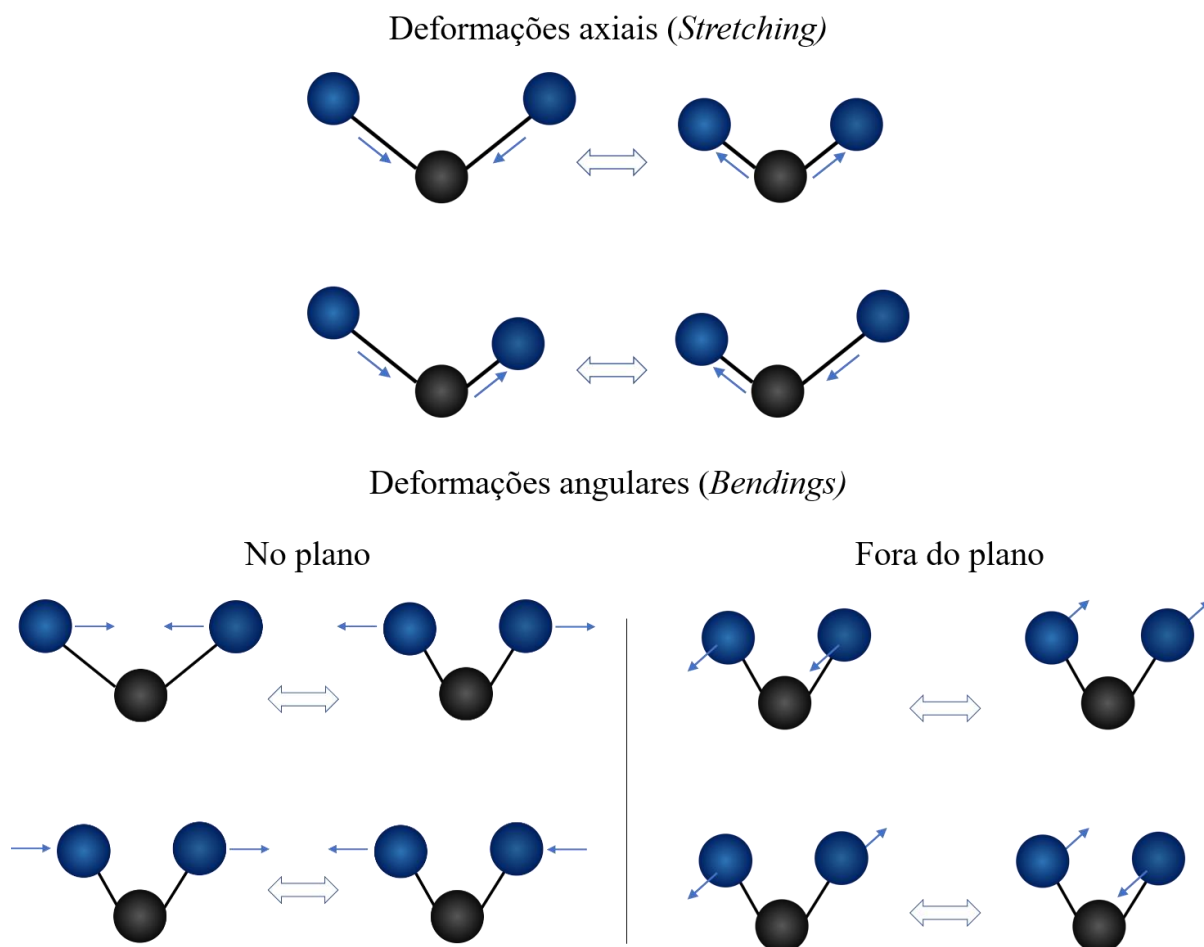


Figura 27. Representação dos grupos de modos vibracionais *Stretching* (deformações axiais) e *Bendings* (deformações angulares).

Os espectros de FTIR foram obtidos no Laboratório de Espectroscopia, Óptica e Fototérmica II (LEOF II) utilizando um espectrômetro FTIR da marca *Bruker* modelo *Vertex 70v*. As medidas dos vidros ZnPBAI foram realizadas em temperatura ambiente, com resolução de 4 cm^{-1} em uma faixa de 400 a 4000 cm^{-1} (infravermelho médio – MIR) e, para esta análise, foram preparadas pastilhas de 200 mg contendo KBr e 1% de amostra a ser analisada (2 mg).

3.2.4. Índice de Refração

A utilização e análise dessa propriedade ajuda a determinar quais as possíveis aplicações de determinado vidro. Por isso, esta é uma das propriedades ópticas mais medidas e mais básicas dos vidros e está diretamente associada com o campo elétrico, o raio atômico e com a camada eletrônica mais externa dos átomos do material. [1,67].

Por definição, o índice de refração (n) é a razão entre as velocidades da luz no vácuo

e no meio em que é propagada e, neste trabalho, foi obtido por meio do ângulo de Brewster (θ_B), que é o ângulo no qual a reflexão da luz com polarização π é igual a zero. O ângulo de Brewster existe quando a onda refratada (T) é perpendicular à onda refletida (R) (Figura 28).

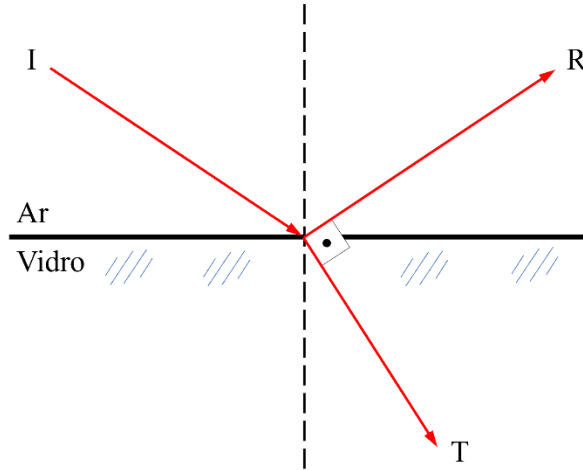


Figura 28. Representação do feixe incidido (I), refletido (R) e refratado (T) indicando a condição de ortogonalidade entre os feixes R e T para a obtenção do ângulo de Brewster. **Fonte:** Autora

Ao combinar este critério com a lei de Snell, a expressão convencional obtida é:

$$\theta_B = \tan^{-1} \frac{n_2}{n_1} \quad (3)$$

em que n_1 e n_2 são os valores de índice de refração no meio 1 (neste caso, o ar) e o no meio 2 (o vidro em estudo). O valor de índice de refração do ar, em caso comum, é $n_1 = 1$ e n_2 pode ser calculado, a partir da Equação 3, por meio da Equação 4:

$$n = \tan \theta_B \quad (4)$$

Para a montagem experimental, foi utilizado um laser de He-Ne não-polarizado com $\lambda = 632,8$ nm incidindo na amostra fixada verticalmente sobre uma mesa giratória graduada. Entre o laser e a amostra, foi posicionado um polarizador. O feixe refletido pela amostra foi monitorado por um fotodiodo ligado ao um microvôltagemetro. Os valores obtidos (em mV) em função do ângulo de incidência foram utilizados para gerar curvas cuja 1ª derivada permitia encontrar o ângulo de Brewster. O índice de refração foi então calculado a partir deste ângulo, como mostra Equação 4.

Utilizando os dados da densidade e do índice de refração, foi possível calcular ainda a polarizabilidade eletrônica (γ) dos vidros sintetizados em função da concentração de Dy_2O_3 tanto para os vidros dopados quanto para os vidros codopados com Sm_2O_3 . Os cálculos foram feitos a partir da equação de Lorentz-Lorenz [68]:

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

R_m representa a refratividade molar, n é o índice de refração, M é a massa molar (g/mol), ρ é a densidade (g/cm³) calculada por meio da Equação 1, V_m é o volume molar (cm³/mol) calculado por meio da Equação 2 e N é o número de Avogadro.

3.2.5. Coeficiente de Absorção Óptica

Ao fornecer energia suficiente para um átomo, especialmente ao elétron de valência, este pode responder saltando do seu estado fundamental para um nível mais energético. Esta energia pode ser então analisada por meio da relação entre a radiação que incide (I_0) no material e que é transmitida por ele (I). [69,70]. A lei de Lambert-Beer é conhecida por relacionar a radiação que atravessa o material com sua espessura (l , em cm) e o coeficiente de absorção (α), como mostra a Equação 6.

$$\log \frac{I_0}{I} = \alpha l = A \quad (6)$$

Os espectros de absorção (A) das amostras foram obtidos por meio de um espectrofotômetro e o coeficiente de absorção foi calculado pela Equação 7, que relaciona a absorbância e a espessura das amostras.

$$\alpha = \frac{(A \cdot 2,303)}{l} \quad (7)$$

Vale ressaltar que a constante 2,303 foi utilizada para converter o log natural para log decimal.

As medidas de absorbância foram feitas no Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais Farmacêuticos (LABFARMA), da Universidade Federal do Maranhão – Campus Avançado, utilizando um espectrofotômetro da marca *Thermo Scientific*, modelo Evolution 220, que opera nas regiões do ultravioleta ao infravermelho próximo, no intervalo de comprimento de onda entre 250 e 1100 nm.

3.2.6. Espectroscopia de Excitação

Por meio da análise dos espectros de excitação, é possível escolher o comprimento de onda ideal para a excitação do material, uma vez que ele é definido como o pico ou banda mais intenso (a) no espectro gerado. Para a sua obtenção, é feita uma varredura no espectro de excitação enquanto um determinado comprimento de onda é monitorado, geralmente o de maior intensidade de emissão do material. [71].

De forma prática, para a aquisição deste espectro, o monocromador de emissão do espectrofluorímetro é definido em um comprimento de onda fixo (dentro da faixa de emissão da amostra) e o monocromador de excitação é varrido ao longo de uma faixa de comprimentos de onda, que corresponde à faixa de absorção da amostra [72].

As medidas realizadas neste trabalho foram obtidas utilizando um espectrofluorímetro SHIMADZU modelo *RF-6000* no Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais Farmacêuticos (LABFARMA), na UPCM da Universidade Federal do Maranhão – Campus Avançado – Imperatriz.

3.2.7. Luminescência e Cromaticidade

O processo pelo qual um material absorve energia e emite radiação é conhecido como luminescência. Ao absorver energia, um elétron é promovido para um estado de energia mais energético e, quando este elétron decai para um estado de menor energia, ocorre emissão de luz visível [73].

As medidas de luminescência com excitação em 350 nm foram realizadas no LABFARMA, da UFMA em Imperatriz - MA, utilizando um espectrofluorímetro da marca SHIMADZU, modelo *RF-6000*.

Para as medidas de luminescência com excitação em 405 nm, as amostras foram excitadas com laser de diodo com potência nominal de 100 mW e a emissão foi monitorada por meio de uma fibra óptica conectada a um espectrômetro portátil da marca *Ocean Optics*, modelo USB 2000 +XR1-ES em uma faixa espectral de 180 a 1100 nm (Figura 29). Vale salientar que, para todas as medidas de luminescência, foram utilizadas fatias de amostra com aproximadamente 1,6 mm de espessura polidas nas duas faces.

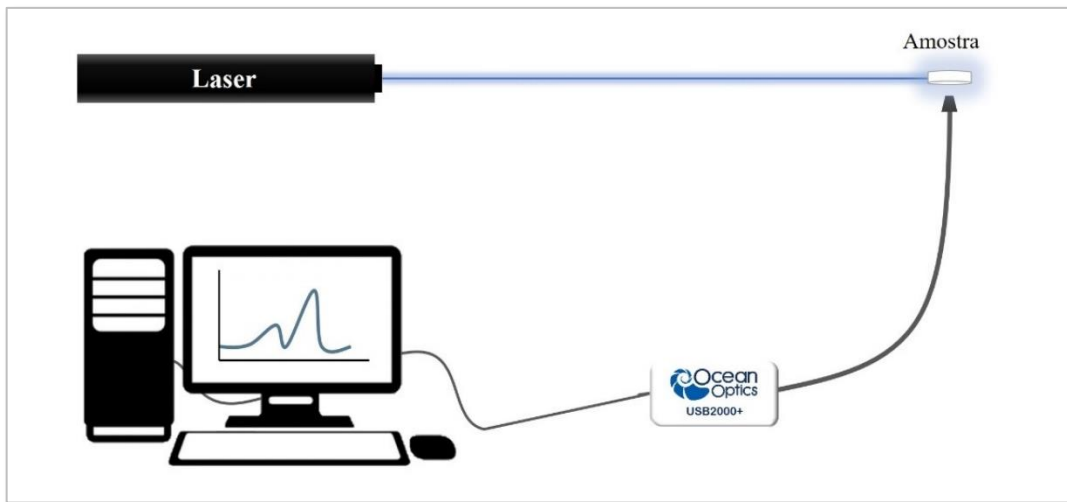


Figura 29. Aparato experimental para as medidas de luminescência com excitação em 405 nm.

Fonte: Autora

A partir dos espectros de luminescência dos vidros ZnPBA1, foi possível obter o diagrama de cromaticidade CIE, que permite avaliar a coloração da luz emitida pelo material.

O olho humano não pode ser utilizado como instrumento de análise de cores por sua inabilidade de diferenciar estímulos provocados por uma fonte monocromática (comprimento de onda específico) ou pela combinação de dois comprimentos de onda com estímulo semelhante ao da fonte monocromática [74]. Portanto, a fim de padronizar a medição as medidas de cores, um diagrama de cromaticidade foi proposto após a década de vinte pela *Comission Internationale de l'Eclairage* (CIE) e a partir de 1931 foi adotado internacionalmente, considerando os valores 435,8 nm, 546,1 nm e 700 nm como os que representam, no espectro eletromagnético, as três cores primárias azul, verde e vermelho, respectivamente [58].

Segundo o diagrama estabelecido pelo CIE em 1931, estas três cores primárias são representadas por X, Y e Z, conhecidos como valores triestímulos que podem ser identificados pelo olho humano e são calculadas a partir de funções de correspondência de cores $(x_\lambda, y_\lambda, z_\lambda)$ aplicados ao espectro de emissão usando as seguintes equações [75]:

$$X = \sum_{\lambda=\lambda_{\text{azul}}}^{\lambda=\lambda_{\text{vermelho}}} x_\lambda I_\lambda \quad Y = \sum_{\lambda=\lambda_{\text{azul}}}^{\lambda=\lambda_{\text{vermelho}}} y_\lambda I_\lambda \quad Z = \sum_{\lambda=\lambda_{\text{azul}}}^{\lambda=\lambda_{\text{vermelho}}} z_\lambda I_\lambda \quad (8)$$

onde x_λ , y_λ e z_λ são os valores da função de cor correspondente, I_λ é a intensidade do espectro

no comprimento de onda específico (λ) e, a partir de então, pode-se calcular os valores de x e y resultantes para compor as coordenadas no diagrama CIE 1931 por meio das relações[58]:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad y = \frac{Y}{X + Y + Z}$$

Sabe-se que a soma das coordenadas de tricromaticidade x , y e z é igual a 1. Logo, o valor de z pode ser obtido a partir desta relação e, por não fornecer novas informações, apenas as coordenadas x e y são consideradas.

3.2.8. Tempo de vida radiativo com excitação em 350 nm

O tempo de vida radiativo (τ) é definido como o tempo em que os elétrons excitados permanecem no nível eletrônico de maior energia antes de retornarem ao seu estado fundamental, ou seja, de menor energia e, conseqüentemente, mais estável [76]. Para a realização dessa medida, é necessário que a fonte de excitação seja pulsada ou interrompida em períodos muito curtos e elevada frequência [77].

As medidas de tempo de vidas dos vidros ZnPBAI foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia de Materiais Funcionais – LEMAF, no Instituto de Física da Universidade de São Paulo, em São Carlos – SP, utilizando um espectrofluorímetro *Fluorolog-3* da marca *Horiba*, com comprimento de excitação em 350 nm monitorando a banda de emissão centrada 574 nm

3.2.9. Luminescência em função da temperatura

Considerando a aplicação proposta para os materiais estudados neste trabalho, foi monitorada a emissão dos vidros ZnPBAI dopados com Dy_2O_3 e codopados com Sm_2O_3 em diferentes temperaturas, uma vez que dispositivos LEDs podem trabalhar em temperaturas acima da ambiente.

As medidas de luminescência em função da temperatura foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia, Óptica e Fototérmica I (LEOF I) da UFMA em Imperatriz e foram utilizados um laser de diodo com comprimento de onda de 405 nm, um forno resistivo ligado a um controlador de temperatura *Lakeshore 340* e um espectrômetro portátil da *Ocean Optics*. A Figura 30 mostra o aparato experimental utilizados para as medidas de luminescência

em função da temperatura.

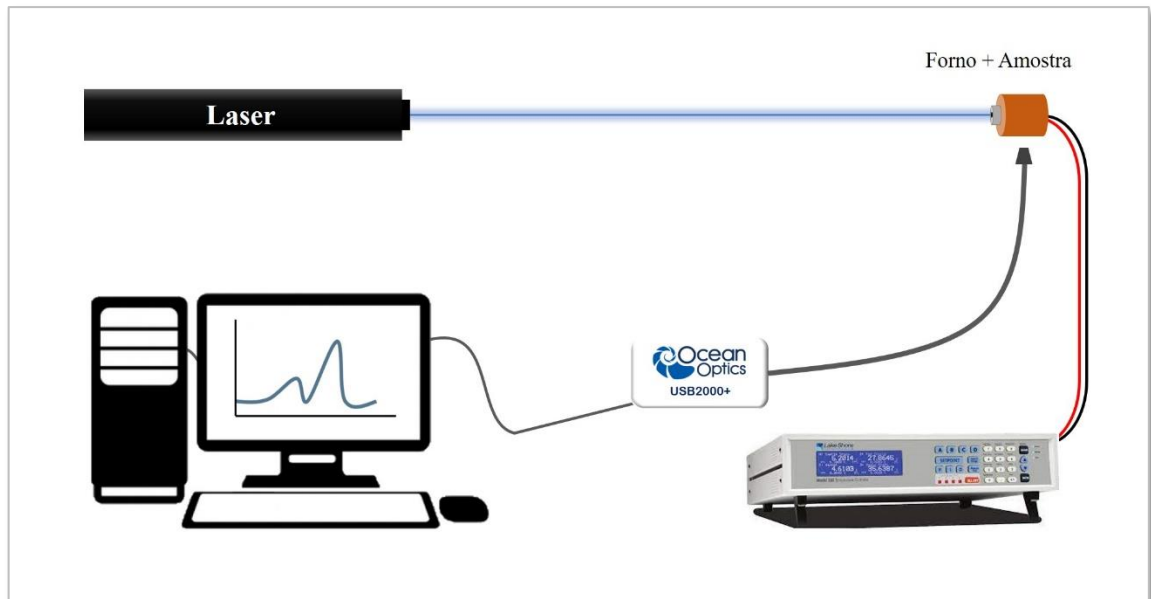


Figura 30. Esquema de montagem para as medidas de luminescência em função da temperatura.
Fonte: Autora

Para estas medidas, as fatias foram posicionadas dentro do forno resistivo conectado a um controlador de temperatura com variação de temperatura de 300 a 450 K, a uma taxa de 2 K por minuto. A luminescência foi monitorada por meio de uma fibra óptica conectada ao espectrômetro portátil e o sinal foi coletado a cada 30 K.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 31 mostra a imagem dos vidros ZnPBAI base, dopados e codopados com Dy^{3+} e Sm^{3+} após o corte e polimento, revelando uma boa qualidade óptica dos materiais sintetizados por não apresentarem cristalitas visíveis e possuírem ótima transparência.



Figura 31. Fotografia dos vidros base, dopados com Dy_2O_3 , Sm_2O_3 e codopados, respectivamente

4.1. Difração de Raios-X

Os difratogramas dos vidros ZnPBAI mostrados na Figura 32 confirmam seu caráter completamente amorfo, uma vez que não há presença de picos estreitos no espectro, como exemplificado na Seção 3.2.1.

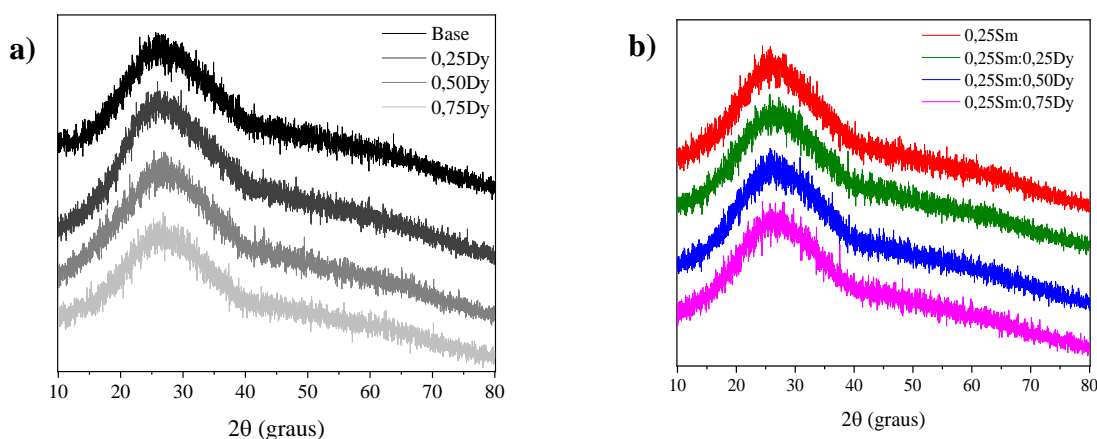


Figura 32. Difratogramas dos vidros ZnPBAI (a) base e dopados com diferentes concentrações de Dy_2O_3 e (b) dopado com Sm^{3+} e codopados com Sm^{3+} e Dy^{3+} .

Não houve alteração significativa dos difratogramas, ou seja, o vidro produzido não apresentou sinais de cristalização mesmo com a adição máxima de 1% em mol de dopante ($0,25\% Sm^{3+} + 0,75\% Dy^{3+}$), o equivalente a 3,65% em peso. É possível ainda observar semelhança no padrão de DRX dos vidros sintetizados com o de vidros borofosfato de cálcio contendo óxido de selênio, que apresentam uma larga banda centrada em 26° , como mostra a

Figura 33.

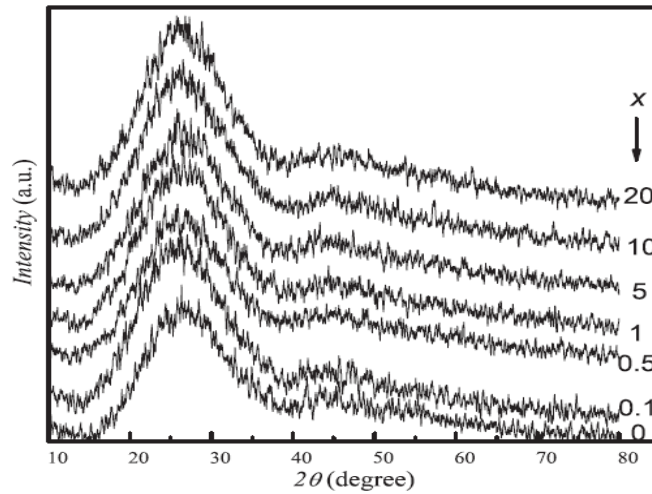


Figura 33. Padrão de difração de raios-X de vidros SeCaBP [78].

4.2. Densidade Volumétrica

A Figura 34 mostra os valores de densidade e volume molar obtidos para as amostras base e dopadas com Dy_2O_3 em diferentes concentrações. A densidade dos vidros varia de $3,40 \text{ g/cm}^3$ (Base) até $3,46 \text{ g/cm}^3$ para a amostra dopada com 0,75% em mol de Dy_2O_3 , o que corresponde a um aumento de aproximadamente 1,6%. O volume molar destes vidros sofreu um aumento de cerca de 0,7%, uma vez que variou de $28,7 \text{ cm}^3/\text{mol}$ para o vidro Base até $28,9 \text{ cm}^3/\text{mol}$ para o vidro 0,75Dy.

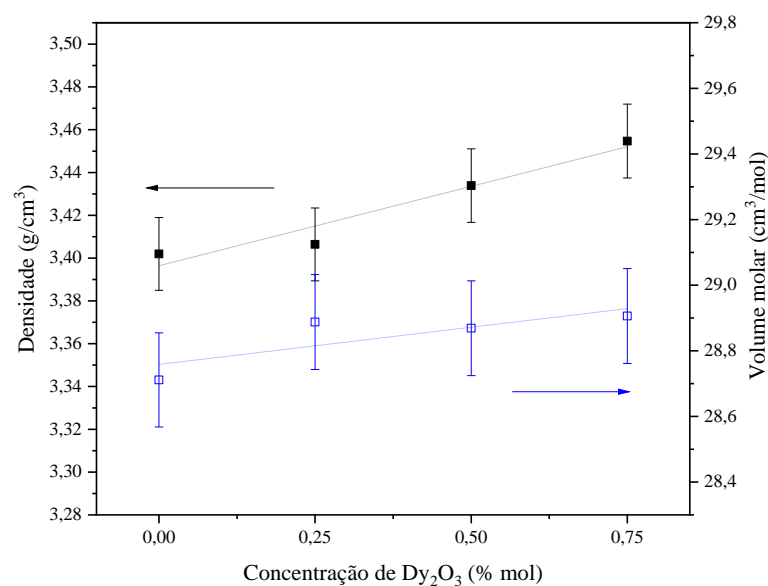


Figura 34. Densidade e volume molar das amostras base e dopadas com diferentes concentrações de Dy_2O_3 .

Na Figura 35 observa-se os valores de densidade e volume molar das amostras codopadas com concentração fixa de 0,25% em mol de Sm_2O_3 e diferentes concentrações de Dy_2O_3 . Para estas, o aumento na densidade foi de aproximadamente 1,5% ($3,40 \text{ g/cm}^3$ para a amostra 0,25Sm e $3,45 \text{ g/cm}^3$ para a amostra 0,25Sm:0,75Dy). O volume molar destes vidros também variou revelando um aumento de 0,7% entre a amostra 0,25Sm, com volume molar de $28,9 \text{ cm}^3/\text{mol}$, e a amostra 0,25Sm:0,75Dy, com $29,1 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

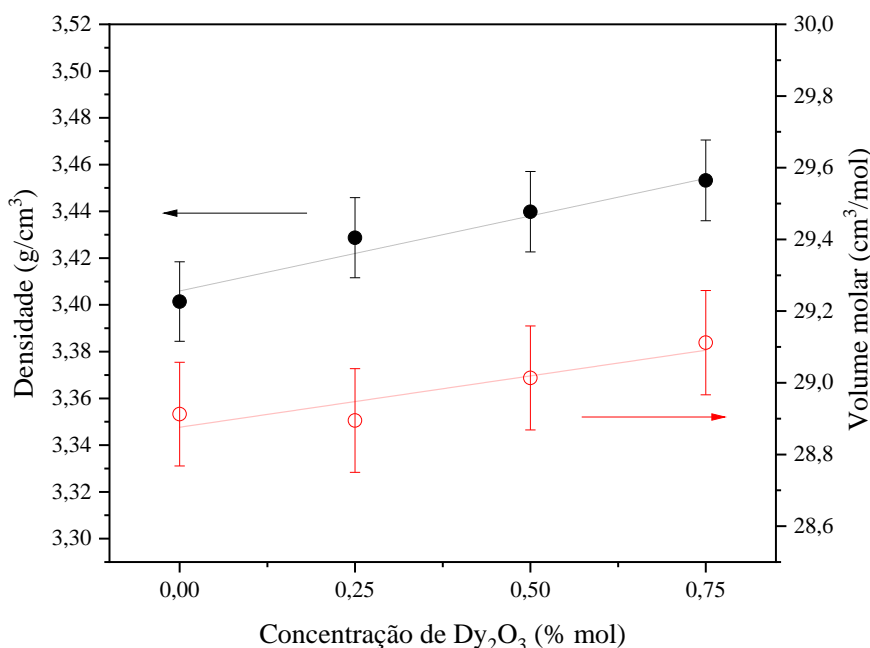


Figura 35. Densidade e volume molar das amostras dopada com Sm_2O_3 (0% Dy_2O_3) e codopadas em função da concentração de Dy_2O_3 .

O aumento na densidade dos vidros em ambos os casos pode ser justificado pela substituição do ZnO pelo Dy_2O_3 , uma vez que a massa atômica do ZnO ($81,38 \text{ g/mol}$) é aproximadamente 5 vezes menor que a do Dy_2O_3 ($372,99 \text{ g/mol}$). A tendência de aumento do volume molar, uma vez que os valores então dentro da margem de erro ($\pm 0,5\%$), também pode ser resultado desta substituição, pois o Dy_2O_3 atua como um modificador de rede e, ao ser adicionado na rede vítrea, provoca quebra de ligações na estrutura do material, aumentando o volume livre entre os átomos [51,65,71].

4.3. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR

A Figura 36 mostra os espectros de FTIR dos vidros ZnPBAI Base e dopados individualmente com 0,25% em mol de Dy_2O_3 e Sm_2O_3 e a Figura 37 mostra os espectros dos vidros dopados com diferentes concentrações de Dy_2O_3 a fim de observar as modificações provocadas pela substituição parcial do ZnO pelo dopante. A Tabela 5 mostra a análise espectral das amostras e suas devidas atribuições.

Observa-se que os espectros dos vidros dopados com a mesma concentração de dopante apresentam uma similaridade na região centrada em 450 cm^{-1} , relacionada a ligações tetraédricas de ZnO. Isto pode indicar uma modificação nestas ligações ao comparar o vidro Base com os vidros dopados com 0,25% em mol de dopante, lembrando que a dopagem foi realizada por meio da substituição do ZnO na composição.

É possível notar ainda que as bandas que aparecem no vidro Base (525 e 565 cm^{-1}) foram sobrepostas pela banda centrada em 545 cm^{-1} nos vidros dopados, atribuída a vibrações de flexão O – P – O [13].

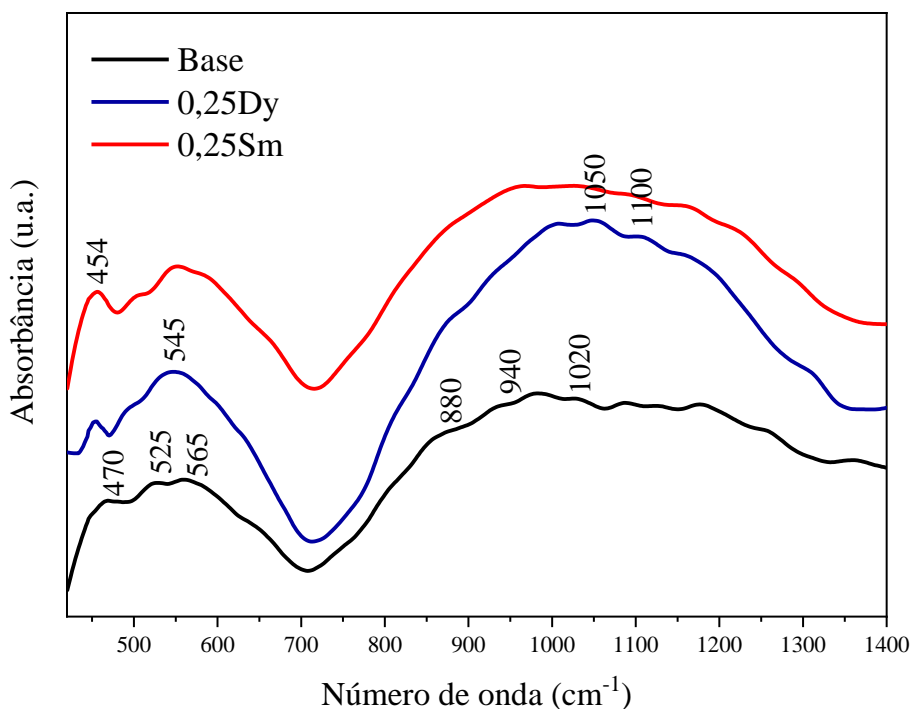


Figura 36. Espectros infravermelho dos vidros ZnPBAI Base e dopados com 0,25% em mol de Dy_2O_3 e Sm_2O_3 .

A Figura 37 mostra os espectros de FTIR dos vidros ZnPBAI Base e dopados com diferentes concentrações de Dy_2O_3 . Estes espectros revelam as principais vibrações e ligações mostrada na Figura 36, com destaque à banda centrada em 545 cm^{-1} , que sofre um aumento de intensidade com o aumento da concentração de Dy_2O_3 .

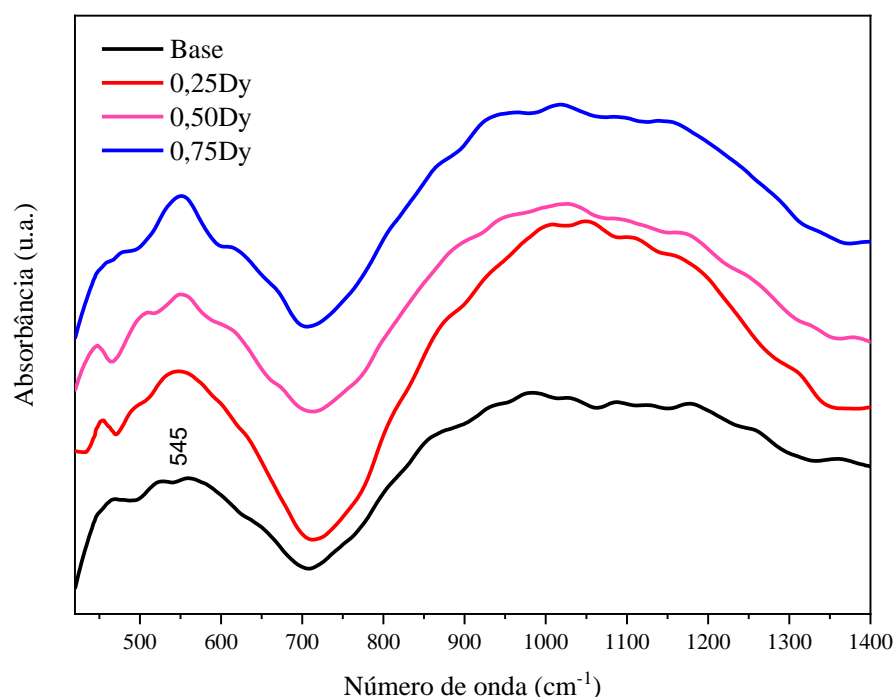


Figura 37. Espectros FTIR dos vidros ZnPBAI Base e dopados com diferentes concentrações de Dy_2O_3 .

Tabela 5. Atribuições feitas para os espectros FTIR referentes às Figuras 36 e 37.

Comprimento de onda (cm^{-1})	Vibração	Referência
430 - 470	Indicação de ligações tetraédricas ZnO	[37,79]
530	Modo de deformação em grupos $P-O^-$	[79,80]
880	Vibrações assimétricas de (BOs) em ligações ($P-O-P$) _{assimétrico}	[37,81]
940	Presença de ($P-O-P$) como pontes de oxigênio (BOs)	[81]
1020	Vibrações dos tetraedros Q_0	[37,82]
1050	Existência de Q_0	[81]
1100	($P-O^-$) _{assimétrico} a vibração em ligações Q_2 e/ou ($P-O-Zn$)	[79,83]

Vale lembrar que, conforme mostrou a Figura 4, os termos Q_m ($m = 0$ e 2 , na Tabela) se referem aos grupos estruturais de tetraedros de PO_4 onde m representa o número de átomos de oxigênio em ponte por tetraedro de PO_4 .

4.4. Índice de Refração

A Figura 38 (a) mostra o índice de refração dos vidros base e dopados com diferentes concentrações de Dy_2O_3 e a Figura 38 (b) mostra o índice de refração dos vidros codopados com 0,25% em mol de Sm_2O_3 e diferentes concentrações de Dy_2O_3 (de 0% a 0,75% em mol).

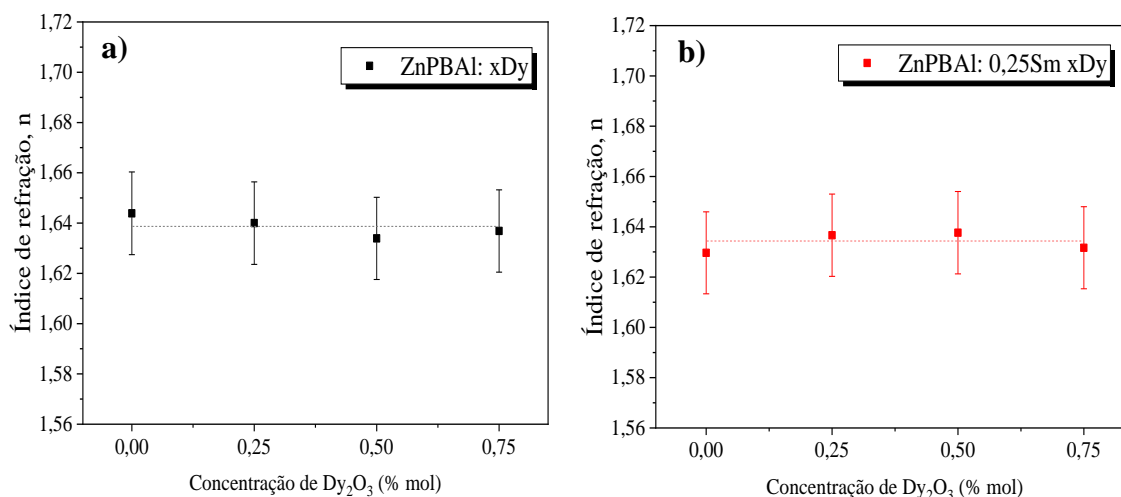


Figura 38. Valores de índice de refração dos vidros a) base e dopados com Dy_2O_3 e b) dos vidros codopados com Dy_2O_3 e Sm_2O_3 em função da concentração de Dy_2O_3 . As linhas tracejadas são guias para os olhos.

A partir dos dados de densidade, volume molar e índice de refração, foi possível calcular a polarizabilidade eletrônica dos vidros ZnPBAI. A Figura 39 (a) mostra a polarizabilidade eletrônica dos vidros Base e dopados com Dy_2O_3 e a Figura 39 (b), dos vidros contendo 0,25% em mol de Sm_2O_3 e diferentes concentrações de disprósio, ambos em função da concentração de Dy_2O_3 .

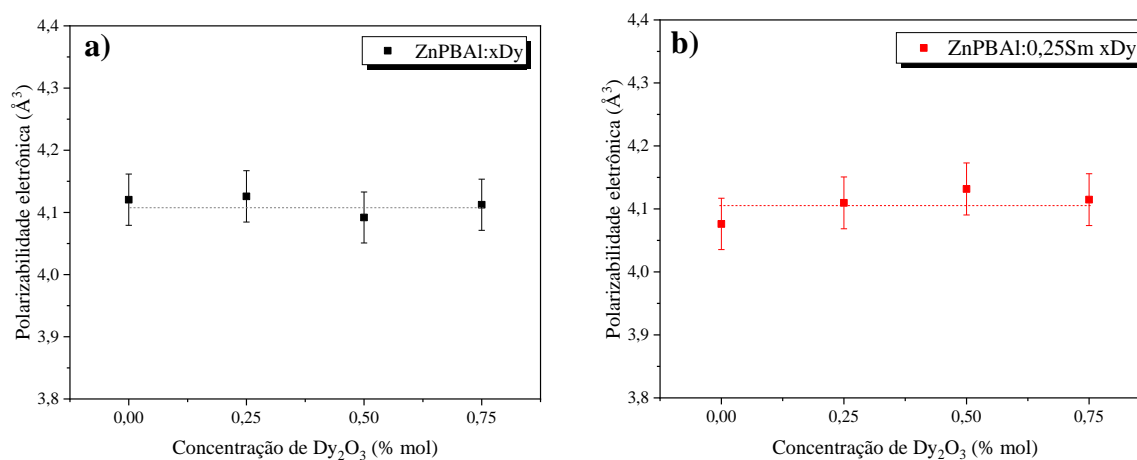


Figura 39. Polarizabilidade eletrônica dos vidros ZnPBAI (a) dopados com diferentes concentrações de Dy_2O_3 e (b) codopados com Sm_2O_3 e diferentes concentrações de Dy_2O_3 .

É possível observar que não houve variação significativa tanto para o índice de refração quanto para a polarizabilidade eletrônica, uma vez que os seus valores permaneceram dentro da margem de erro ($\pm 1\%$) mesmo com a adição máxima de 1% em mol (0,25% de Sm_2O_3 + 0,75% de Dy_2O_3), o que equivale a $\sim 3,5\%$ em peso de dopante. Este resultado implica dizer que o índice de refração e a polarizabilidade eletrônica vidro ZnPBAI produzido são pouco dependentes da concentração de dopante adicionado ao vidro Base.

4.5. Coeficiente de Absorção Óptica

A Figura 40 mostra o espectro do coeficiente de absorção óptica do vidro ZnPBAI Base e é possível observar que esta matriz possui uma janela de transparência entre 350 nm e 1100 nm, que corresponde à região entre o ultravioleta e parte do infravermelho próximo do espectro eletromagnético. Este resultado revela que a base em estudo é apropriada para a inserção de íons terras raras que possuam transições de absorção e luminescência nesta região.

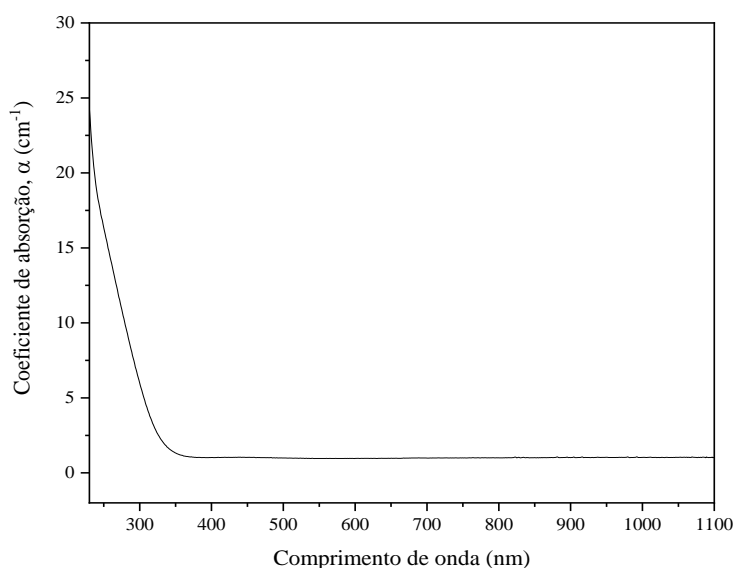


Figura 40. Coeficiente de absorção do vidro ZnPBAI (Base).

A Figura 41 mostra os espectros do coeficiente de absorção óptica das amostras dopadas com 0,25% em mol de Sm_2O_3 e Dy_2O_3 (não codopadas). É possível observar as bandas características do disprósio em 323, 348, 363, 387, 423, 452, 474, 750, 800, 897 e 1080 nm correspondendo às transições do estado fundamental $^6\text{H}_{15/2}$ para os estados excitados $^4\text{M}_{17/2}$, $^6\text{P}_{7/2}$, $^4\text{P}_{3/2}$, $^4\text{F}_{7/2}$, $^4\text{G}_{11/2}$, $^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$, $^6\text{F}_{3/2}$, $^6\text{F}_{5/2}$, $^6\text{F}_{7/2}$ e $^6\text{F}_{9/2}$, respectivamente. Já as bandas centradas em 344, 375, 401, 474 e 944 nm correspondem às transições do samário do nível fundamental $^6\text{H}_{5/2}$ para os níveis excitados $^4\text{D}_{5/2}$, $^4\text{D}_{3/2}$, $^6\text{P}_{7/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$, $^6\text{F}_{11/2}$ [71,84–87].

A Figura 42 mostra o coeficiente de absorção das amostras codopadas com 0,25% em mol de Sm_2O_3 e diferentes concentrações de Dy_2O_3 e revela as principais bandas citadas anteriormente. Observa-se ainda um aumento na intensidade das bandas de absorção com o aumento da concentração de Dy_2O_3 , principalmente daquelas referentes ao íon Dy^{3+} .

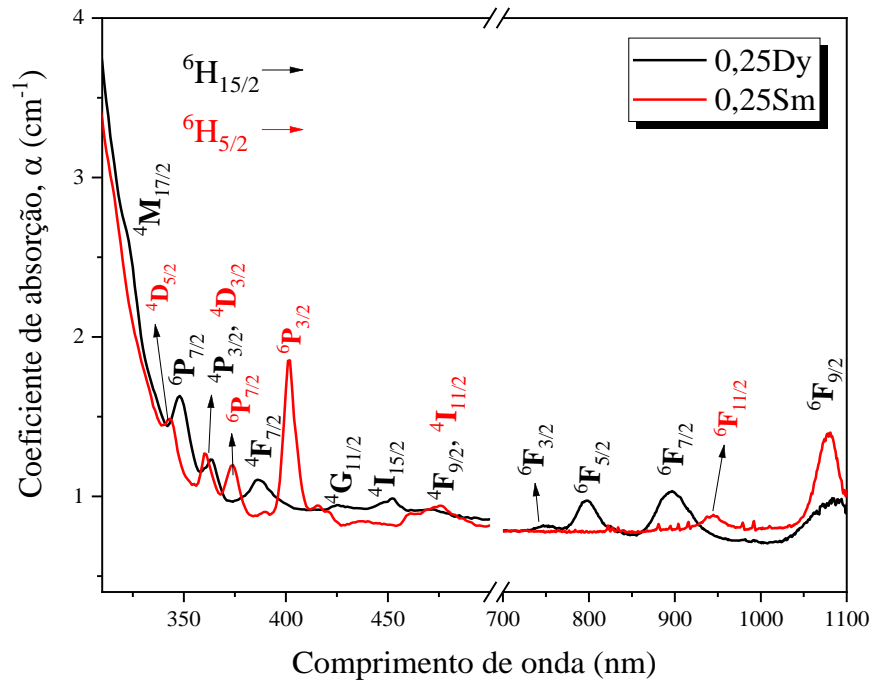


Figura 41. Coeficiente de absorção dos vidros ZnPbAl dopados com 0,25% em mol de Dy_2O_3 e Sm_2O_3 .

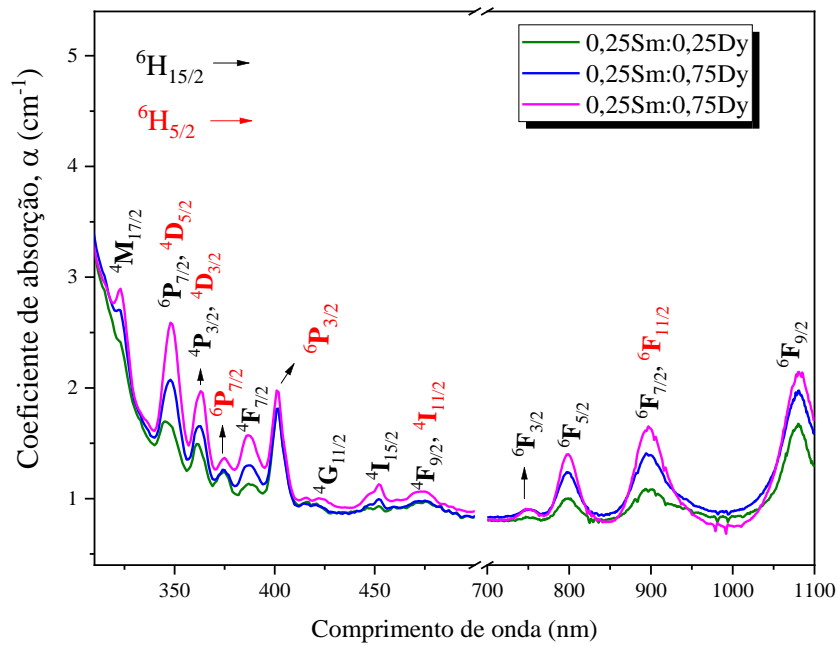


Figura 42. Coeficiente de absorção dos vidros ZnPbAl codopados com 0,25% em mol Sm_2O_3 e diferentes concentrações de Dy_2O_3 .

4.6. Espectroscopia de Excitação

A Figura 43 mostra os espectros de excitação das amostras 0,25Dy e 0,25Sm, monitorando o comprimento de onda em que os dois íons emitem em maior intensidade, 574 nm e 600 nm, respectivamente. Este resultado indica qual o melhor comprimento de onda para obter um espectro de emissão mais intenso ou para excitar um íon específico em amostras codopadas, por exemplo.

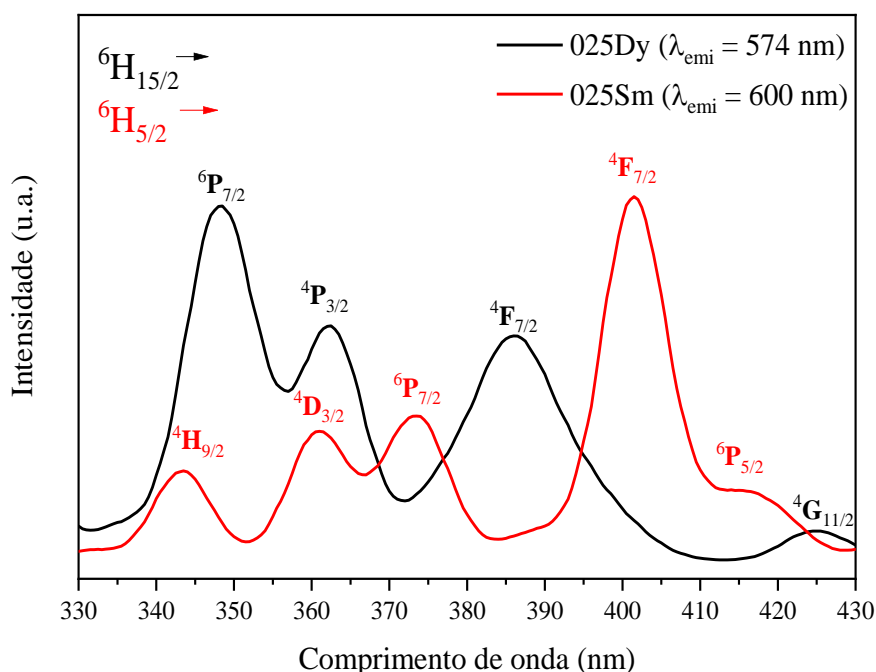


Figura 43. Espectro de excitação dos vidros ZnPBAI dopados com 0,25% em mol de Sm₂O₃ e 0,25% em mol de Dy₂O₃.

O espectro de excitação da amostra de ZnPBAI dopada com 0,25% em mol de Dy₂O₃ apresentado na Figura 43 (linha preta) foi obtido ao monitorar o comprimento de onda em que o íon Dy³⁺ emite com maior intensidade, em 574 nm. O espectro apresenta as principais bandas de excitação correspondentes às transições do nível fundamental 6H_{15/2} para os níveis mais energéticos 6P_{7/2} (348 nm), 4P_{3/2} (362 nm), 4F_{7/2} (386 nm) e 4G_{11/2} (425 nm). Portanto, conforme a definição, para obter uma maior emissão do íon Dy³⁺, deve-se utilizar uma fonte de excitação que opere em aproximadamente 350 nm, que corresponde à banda mais intensa do espectro de excitação deste íon [12,62,88]

O espectro de excitação da amostra dopada com 0,25% em mol de Sm₂O₃ (linha

vermelha) apresenta cinco bandas características do íon Sm^{3+} nesta faixa do espectro eletromagnético e correspondem às transições eletrônicas ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{H}_{9/2}$ (344 nm), ${}^4\text{D}_{3/2}$ (361 nm), ${}^6\text{P}_{7/2}$ (374 nm), ${}^4\text{F}_{7/2}$ (402 nm) e ${}^6\text{P}_{5/2}$ (416 nm) [58,62,71]. Como a banda mais intensa é a centrada em 402 nm, uma fonte de excitação operando neste comprimento de onda seria o mais adequado para excitar os íons Sm^{3+} .

A fim de avaliar esta possibilidade, a Figura 44 mostra o espectro de excitação do vidro 0,25Sm, monitorando a emissão em 600 nm, e o espectro de emissão do vidro 0,25Dy quando excitado em 350 nm.

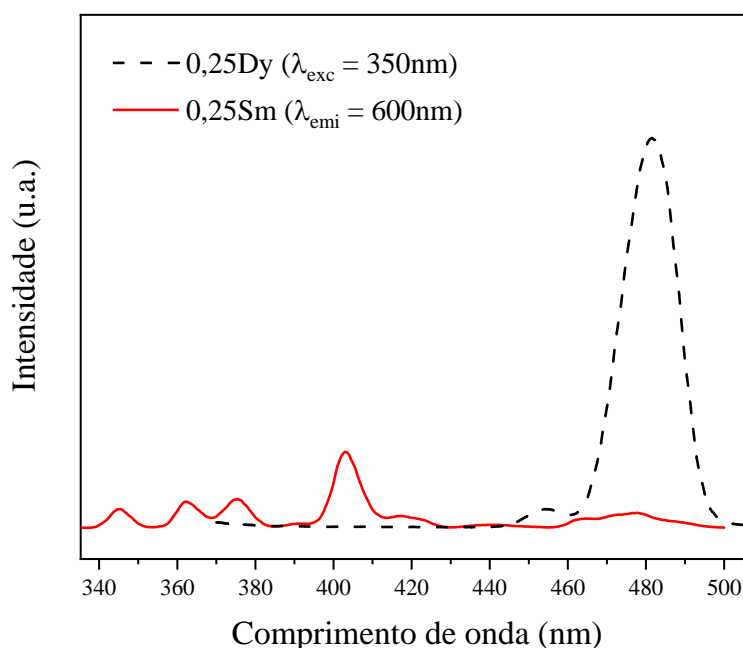


Figura 44. Espectros de excitação do vidro 0,25Sm e de emissão do vidro 0,25Dy.

Por meio dos espectros apresentados na Figura 44, observa-se a possibilidade de transferência de entre os íons Dy^{3+} e Sm^{3+} , uma vez que a banda de emissão do Dy^{3+} centrada em 480 nm está na mesma região em que o íon Sm^{3+} apresenta bandas de excitação, ainda que pouco intensas.

4.7. Luminescência com excitação em 350 nm

A partir dos espectros de excitação das amostras dopadas isoladamente com Dy_2O_3 e Sm_2O_3 (Figura 43), observou-se que o íon Dy^{3+} seria melhor excitado em 350 nm e o íon Sm^{3+} , em 402 nm. Ao fornecer energia para os íons nestes comprimentos de onda, obteve-se os

espectros de emissão mostrados na Figura 45.

O espectro de luminescência da amostra dopada com 0,25% em mol de Dy_2O_3 (linha preta) apresenta três das principais bandas de emissão do íon Dy^{3+} na região visível do espectro eletromagnético. Tais bandas centradas em 481, 574 e 663 nm correspondem ao decaimento do íon do nível excitado de menor energia ($^4\text{F}_{9/2}$) para os níveis $^6\text{H}_{15/2}$, $^6\text{H}_{13/2}$ e $^6\text{H}_{11/2}$.

O espectro de luminescência da amostra dopada com 0,25% em mol de Sm_2O_3 , representado pela linha vermelha, revela as principais bandas de emissão do íon Sm^{3+} correspondentes às transições do estado excitado $^4\text{G}_{5/2}$ para os estados fundamentais $^6\text{H}_{5/2}$ (561 nm), $^6\text{H}_{7/2}$ (597 nm), $^6\text{H}_{9/2}$ (643 nm) e $^6\text{H}_{11/2}$ (706 nm).

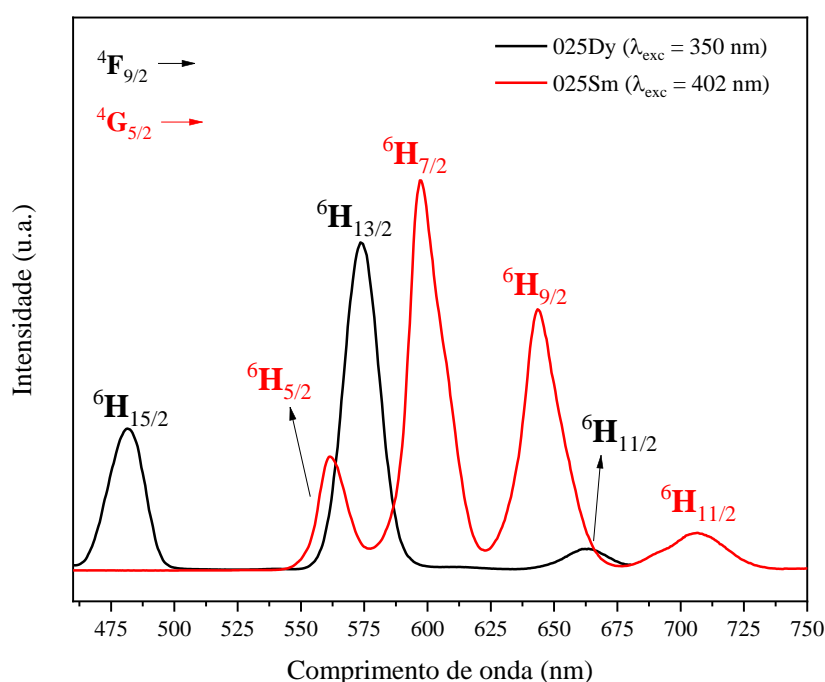


Figura 45. Espectros de emissão dos vidros 0,25Dy excitado em 350 nm e 0,25Sm excitado em 402 nm.

As Figura 46 (a) e (b) mostram os espectros de emissão das amostras dopadas com Dy_2O_3 e codopadas com Sm_2O_3 e Dy_2O_3 excitadas em 350 nm. Observa-se um aumento de intensidade nas bandas correspondentes ao íon Dy^{3+} para todas as amostras da série e a presença de bandas de emissão do íon Sm^{3+} nas amostras codopadas.

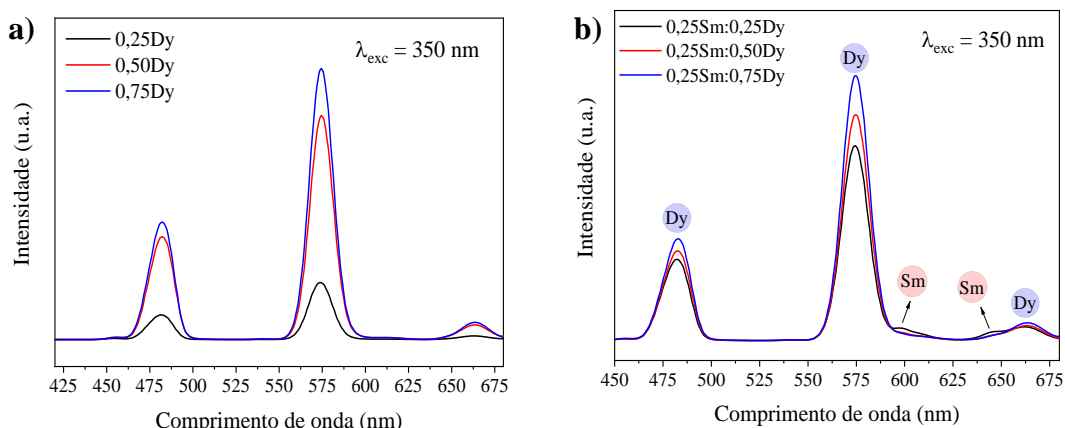


Figura 46. Espectros de emissão a) dos vidros dopados com diferentes concentrações de Dy_2O_3 e b) codopados com 0,25% em mol de Sm_2O_3 e diferentes concentração de Dy_2O_3 .

A fim de averiguar a possível transferência de energia do íon Dy^{3+} para o íon Sm^{3+} , foram analisados o espectro de emissão da amostra 0,25Sm excitada em 350 nm (comprimento em que praticamente apenas os íons Dy^{3+} são excitados) e o espectro de emissão do vidro codopado 0,25Sm:0,25Dy, também excitado em 350 nm (Figura 47).

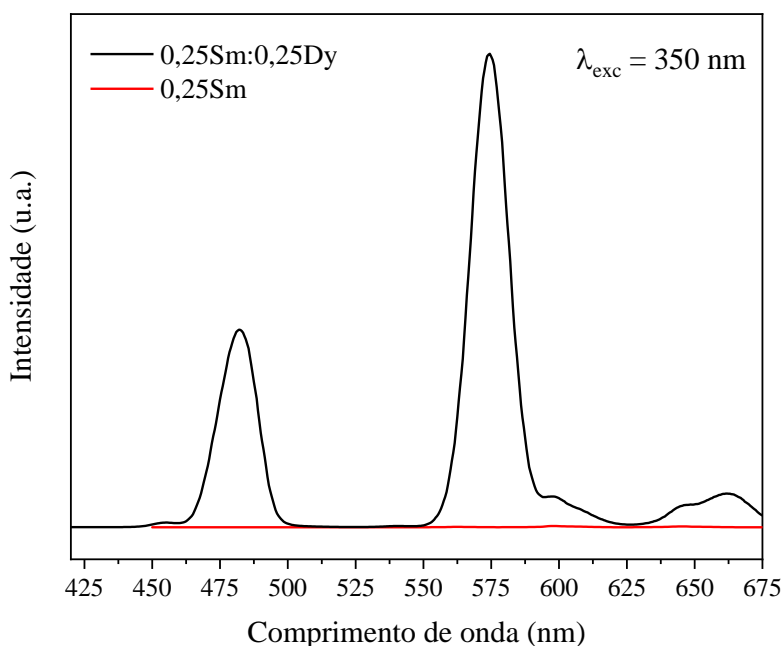


Figura 47. Espectros de emissão das amostras 0,25Sm e 0,25Sm:0,25Dy, ambas excitadas em 350 nm (Dy^{3+}).

Foi feita, então, a deconvolução do espectro de luminescência do vidro codopado com 0,25% em mol de Sm_2O_3 e Dy_2O_3 a fim de observar as bandas que compõem o espectro. Desta forma, na Figura 48 foi possível observar as bandas características do íon Dy^{3+} (linha tracejada preta) e do íon Sm^{3+} (linha tracejada vermelha).

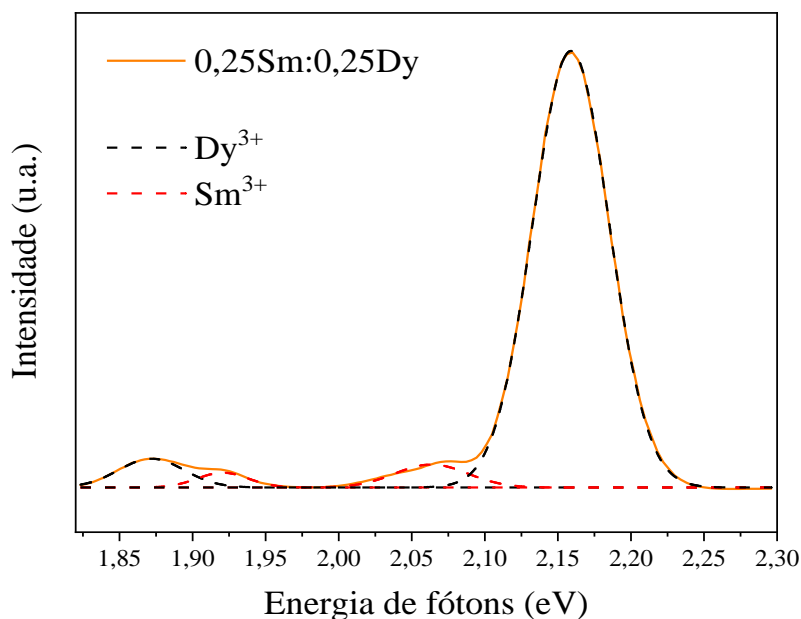


Figura 48. Deconvolução do espectro de luminescência do vidro codopado 0,25Sm:0,25Dy.

Em seguida (Figura 49), as bandas referentes ao Sm^{3+} obtidas a partir do espectro deconvoluído do vidro codopado (0,25Sm:0,25Dy) foram comparadas com o espectro de luminescência do vidro 0,25Sm e revelaram que houve um aumento na intensidade destas bandas, indicando transferência de energia entre íons Dy^{3+} excitados e íons Sm^{3+} . Vale lembrar que, para esta comparação, os espectros de emissão dos vidros 0,25Sm:0,25Dy e 0,25Sm foram obtidos sob mesmas condições, tais como: fonte de excitação, espessura das amostras, bem como a posição das amostras para aquisição dos dados.

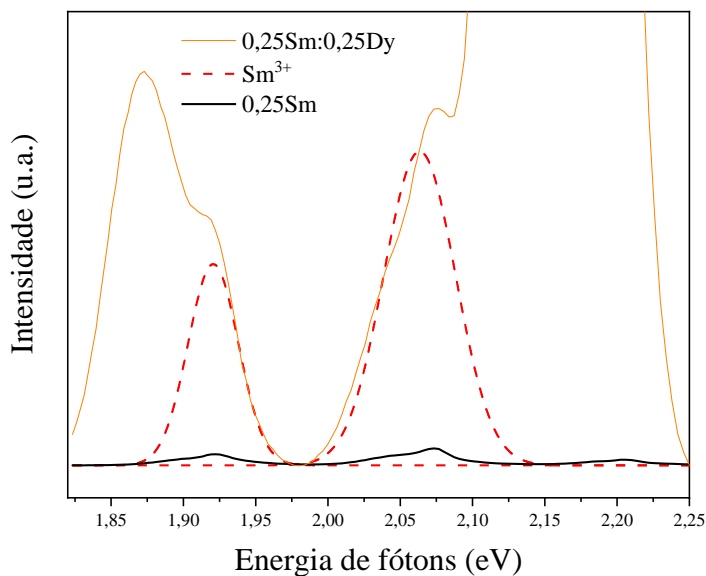


Figura 49. Comparação entre as bandas do Sm^{3+} do espectro deconvoluído com o espectro do vidro 0,25Sm.

4.8. Tempo de vida radiativo com excitação em 350 nm

O tempo de vida para os vidros ZnPBAI dopados e codopados com Dy_2O_3 e Sm_2O_3 foram analisados. A Figura 50 mostra valores encontrados para os vidros ZnPBAI dopados com diferentes concentrações de Dy_2O_3 . Para a obtenção destes dados, as amostras foram excitadas em 360 nm monitorando o decaimento da transição ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ (575 nm).

É possível observar que o tempo de vida de decaimento dos íons Dy^{3+} do estado excitado ${}^4\text{F}_{9/2}$ para o nível fundamental ${}^6\text{H}_{13/2}$, que corresponde à emissão centrada em 575 nm, sofre um decréscimo à medida que a concentração do dopante aumenta. O tempo de vida radiativo para a amostra 0,25Dy é de 0,73 ms, 27% maior que o valor encontrado para o vidro 0,75Dy (0,53 ms). Isto acontece devido a maior probabilidade de interação entre os íons Dy^{3+} , como discutido na seção 2.4.1.

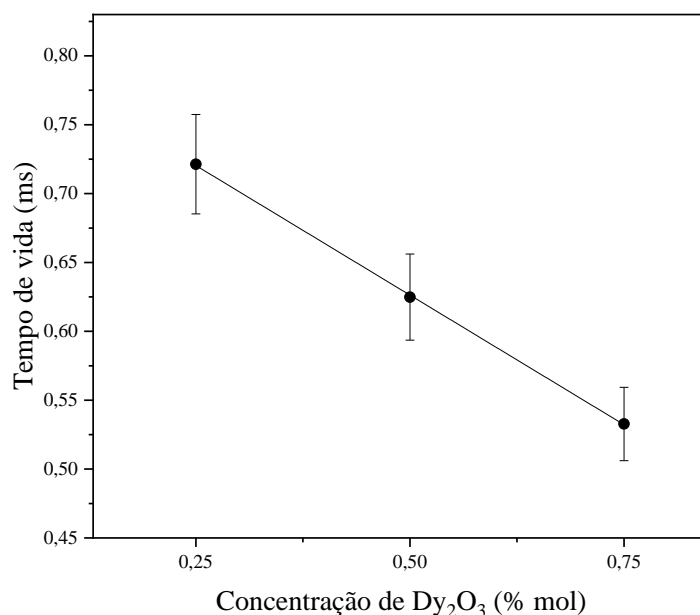


Figura 50. Tempo de vida radiativo da emissão em 575 nm dos vidros dopados com Dy_2O_3 em função da concentração do dopante ($\pm 5\%$).

A Figura 51 mostra os valores de tempo de emissão dos vidros ZnPBAI codopados $\text{Dy}^{3+}:\text{Sm}^{3+}$. Os valores observados correspondem ao tempo de vida da emissão a 575 nm e pode ser observado um decréscimo do valor encontrado para o vidro 0,25Sm:0,25Dy (0,67 ms) para o vidro 0,25Sm:0,75Dy (0,50 ms), revelando uma redução de 27%. Este decréscimo está relacionado com a transferência de energia entre os íons $\text{Dy}^{3+} - \text{Dy}^{3+}$ e $\text{Dy}^{3+} - \text{Sm}^{3+}$.

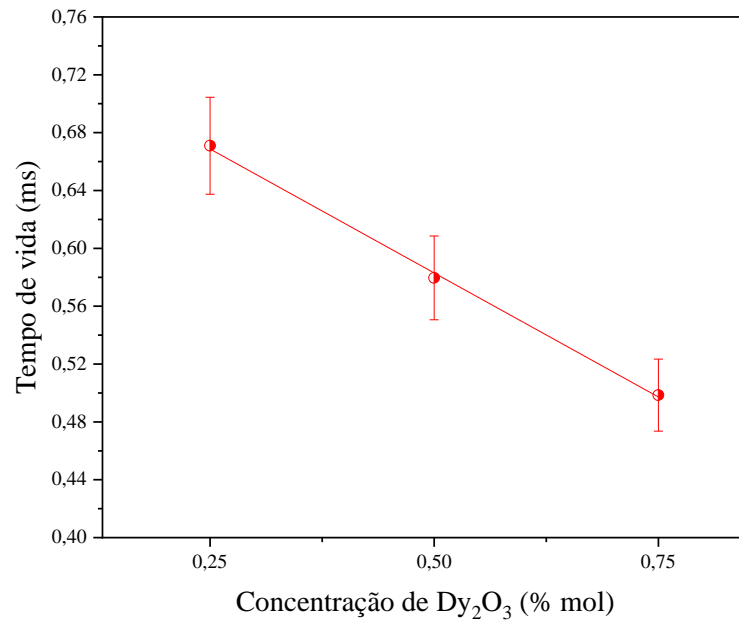


Figura 51. Tempo de vida radiativo da emissão em 575 nm dos vidros codopados com Dy³⁺:Sm³⁺ em função da concentração do Dy₂O₃ ($\pm 5\%$).

Para investigar a transferência de energia entre os íons Dy³⁺ (doador) e Sm³⁺ (aceitador) foi calculada a eficiência de transferência de energia (η) estimada para os vidros codopados por meio da expressão [61,71]:

$$\eta = 1 - \frac{\tau}{\tau_0} \quad (7)$$

onde τ e τ_0 são os valores do tempo de vida do Dy³⁺ na presença e na ausência do Sm³⁺, respectivamente. Os valores de tempo de vida (τ) e da eficiência da transferência de energia (η) são encontrados na Tabela 6.

Tabela 6. Tempo de vida (τ) e eficiência de transferência de energia (η) dos vidros codopados Dy³⁺:Sm³⁺ monitorando a emissão em 575 nm, excitando em 360 nm.

Amostra	τ (ms) $\pm 5\%$	η (%) $\pm 10\%$
0,25Sm:0,25Dy	0,67	8,22%
0,25Sm:0,50Dy	0,58	7,94%
0,25Sm:0,75Dy	0,50	5,66%

Por meio do cálculo de η foi possível confirmar a transferência de energia a partir dos íons Dy³⁺, uma vez que o tempo de vida de decaimento destes íons nos vidros dopados era

maior que nos vidros codopados gerando, assim, valores de η maiores que zero. Observa-se, ainda, por meio da Tabela 6, que esta eficiência cai com o aumento da concentração de Dy^{3+} .

4.9. Luminescência com excitação em 405 nm

Os espectros de luminescência dos vidros ZnPBAI, dopados com diferentes concentrações de Dy_2O_3 e sob excitação em 405 nm, podem ser observados na Figura 52. É importante salientar que umas das razões pelas quais este comprimento de onda foi escolhido, além do seu baixo custo, se dá pelo fato de que fontes de excitação dentro da região visível são consideradas menos prejudiciais aos olhos e à pele quando comparadas com excitações localizadas na região ultravioleta (UV) [51,89].

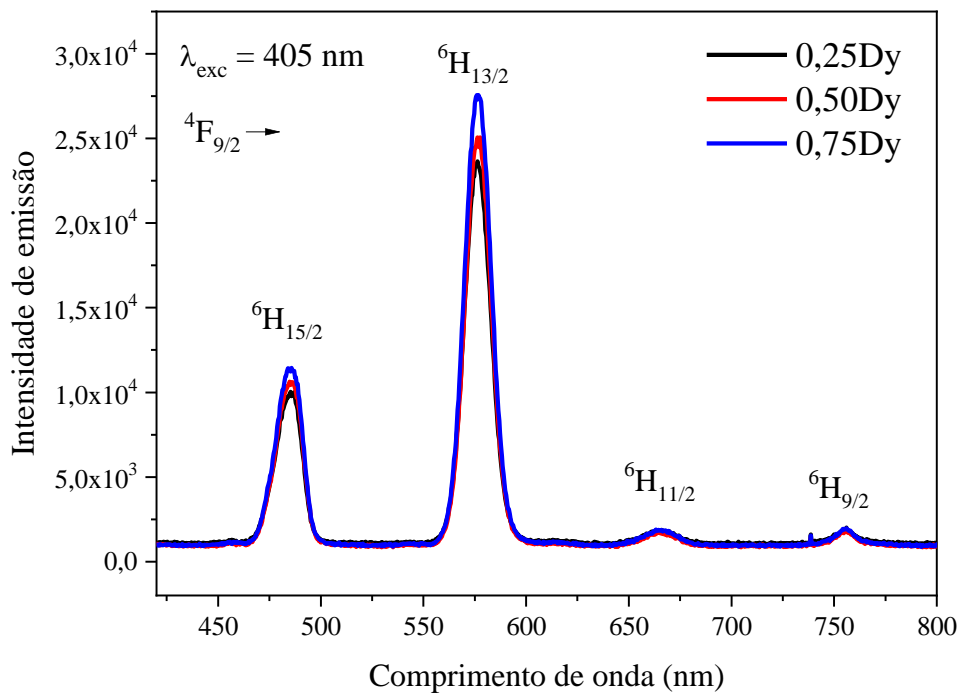


Figura 52. Espectros de emissão dos vidros ZnPBAI dopados com diferentes concentrações de Dy_2O_3 sob excitação em 405 nm.

É possível notar a presença de quatro bandas características do íon Dy^{3+} na região entre 450 e 800 nm que correspondem às transições ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ (485 nm), ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ (575 nm), ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ (664 nm) e ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ (755 nm). Houve um aumento da intensidade de emissão com o aumento da concentração de Dy_2O_3 e, para a banda centrada em 575 nm (a mais intensa), este acréscimo foi de aproximadamente 17%.

A banda centrada em 485 nm (região azul) corresponde à transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$, de caráter dipolo magnético (DM) e sofre pouca variação devido ao ambiente que cerca os íons Dy^{3+} . Já a banda de emissão centrada em 575 nm (região amarela), relativa à transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$, é do tipo dipolo elétrico (DE). Transições do tipo DE são bem mais sensíveis ao ambiente hospedeiro e a razão DE/DM pode variar por mudanças na fonte de excitação, na composição química da matriz ou mesmo nas concentrações do íon terra-rara [90–92].

A razão DE/DM para vidros dopados com Dy_2O_3 também é conhecida como razão Amarelo/Azul (A_{575}/A_{485}) e, além de fornecer informações sobre o ambiente no qual o íon está inserido, também é de grande relevância para o estudo de cor da emissão do material, uma vez que vidros dopados com o íon Dy^{3+} têm sido bastante estudados para possível aplicação em dispositivos emissores de luz branca [93,94].

A Figura 53 mostra os valores da razão Amarelo/Azul dos vidros ZnPBAI dopados com Dy_2O_3 e revela um acréscimo à medida que a concentração de dopante aumenta, indicando uma maior desordem estrutural e, conseqüentemente, uma menor simetria em volta dos íons Dy^{3+} .

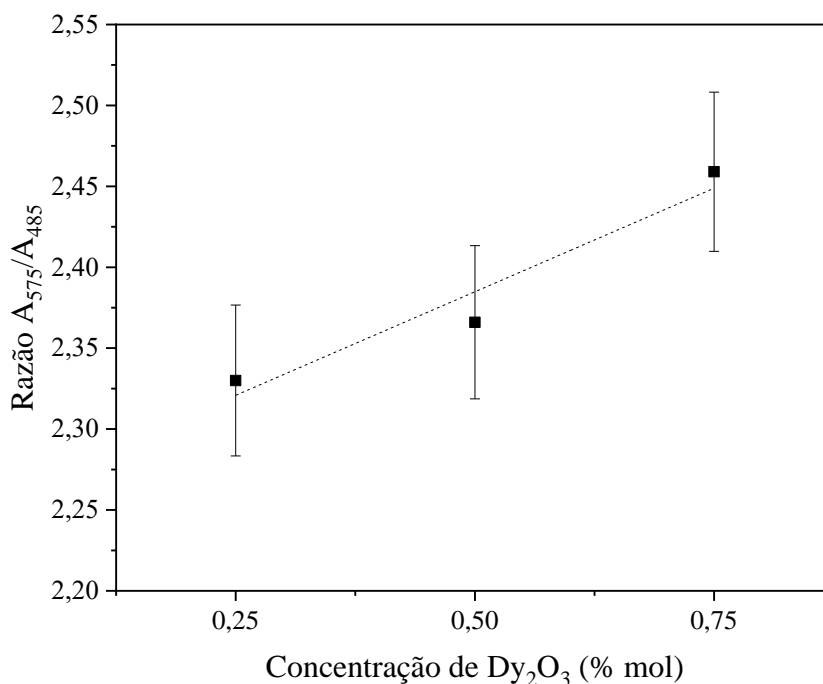


Figura 53. Razão Amarelo/Azul para as amostras ZnPBAI dopadas com Dy_2O_3 sob excitação em 405 nm.

Os espectros em luminescência dos vidros codopados com 0,25% em mol de Sm_2O_3 e diferentes concentrações de Dy_2O_3 podem ser observados na Figura 54.

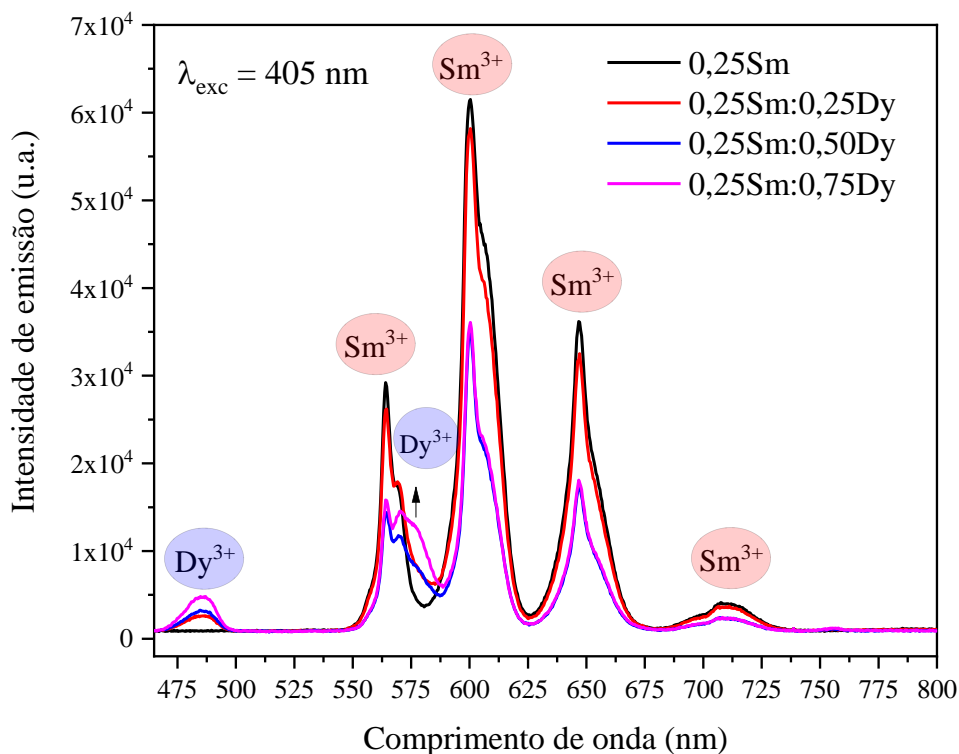


Figura 54. Espectros de emissão dos vidros ZnPBAl codopados com 0,25% em mol de Sm_2O_3 e diferentes concentrações de Dy_2O_3 sob excitação em 405 nm.

Estão em destaque as bandas características dos íons Dy^{3+} e Sm^{3+} e nota-se que, com o aumento da concentração de Dy_2O_3 , a intensidade das bandas referentes ao íon Dy^{3+} aumentam e das bandas referentes ao íon Sm^{3+} diminuem. Isto pode ser justificado pelo fato de uma maior quantidade de íons Dy^{3+} estarem absorvendo mais energia, restando, assim, menos energia disponível para a absorção dos íons Sm^{3+} em comparação com o vidro dopado com 0,25% em mol de Sm_2O_3 .

4.10. Luminescência em função da temperatura com excitação em 405 nm

A luminescência em função da temperatura tem grande importância para a proposta de aplicação dos materiais desenvolvidos, uma vez que LEDs podem trabalhar em temperaturas acima da temperatura ambiente. A Figura 55 mostra os espectros de luminescência do vidro dopado com 0,25% em mol de Dy_2O_3 em temperaturas entre 300 K e 480 K.

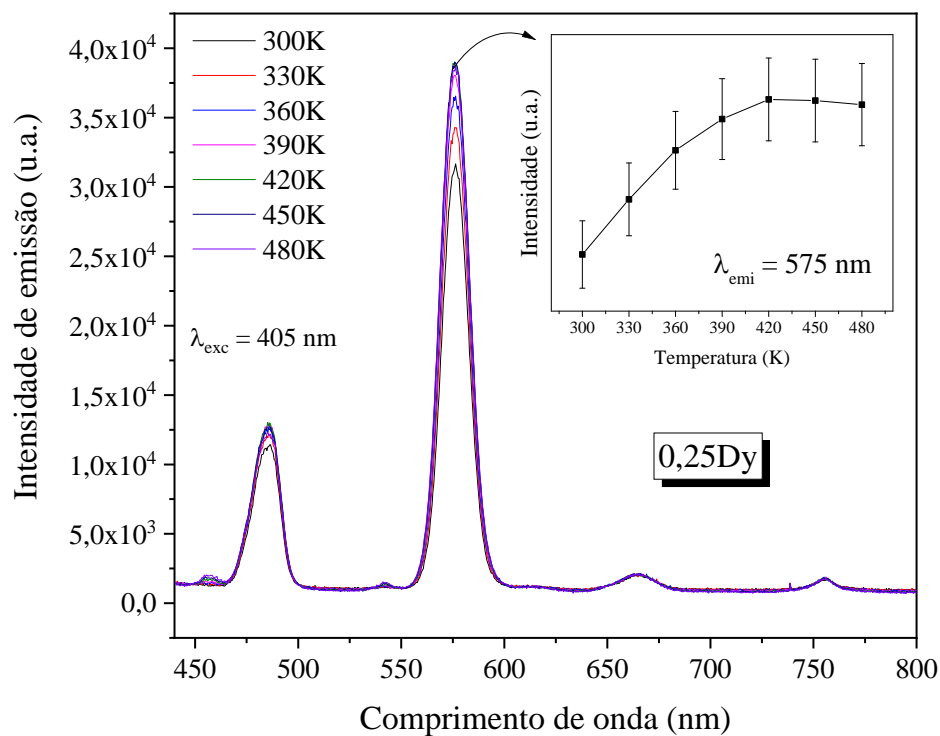


Figura 55. Espectros de luminescência em função da temperatura do vidro ZnPBAI dopado com 0,25% em mol de Dy₂O₃ com excitação em 405 nm. O inset mostra a variação da intensidade de emissão ($\pm 5\%$) do pico centrado em 575 nm com o aumento da temperatura.

A intensidade de emissão do vidro ZnPBAI dopado com 0,25% em mol de Dy₂O₃ aumenta com aumento da temperatura e alcança um máximo em 420 K, com um acréscimo de 23% de intensidade comparado à emissão em temperatura ambiente (330K). A partir de 420 K, a intensidade de emissão começa a diminuir.

Este aumento de intensidade pode ser melhor discutido ao observarmos o diagrama de energia mostrado na Figura 56. A excitação em 405 nm é considerada não ressonante nem com o nível ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{11/2}$ ($23529,41 \text{ cm}^{-1}$), nem com o nível ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$ ($25773,20 \text{ cm}^{-1}$). Ou seja, a energia que ela fornece, promove os elétrons dos íons Dy³⁺ a uma região intermediária com relação a estes dois níveis. Acredita-se que a energia térmica fornecida faz com que os elétrons situados no estado fundamental ${}^6\text{H}_{15/2}$ sejam levemente excitados a níveis intermediários de maior energia, aproximando-os da condição de ressonância com o nível ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$, resultando em um aumento na sua absorção e, conseqüentemente, na intensidade de emissão. Este comportamento foi também observado para o mesmo íon (Dy³⁺) quando dopado em outro sistema vítreo [51].

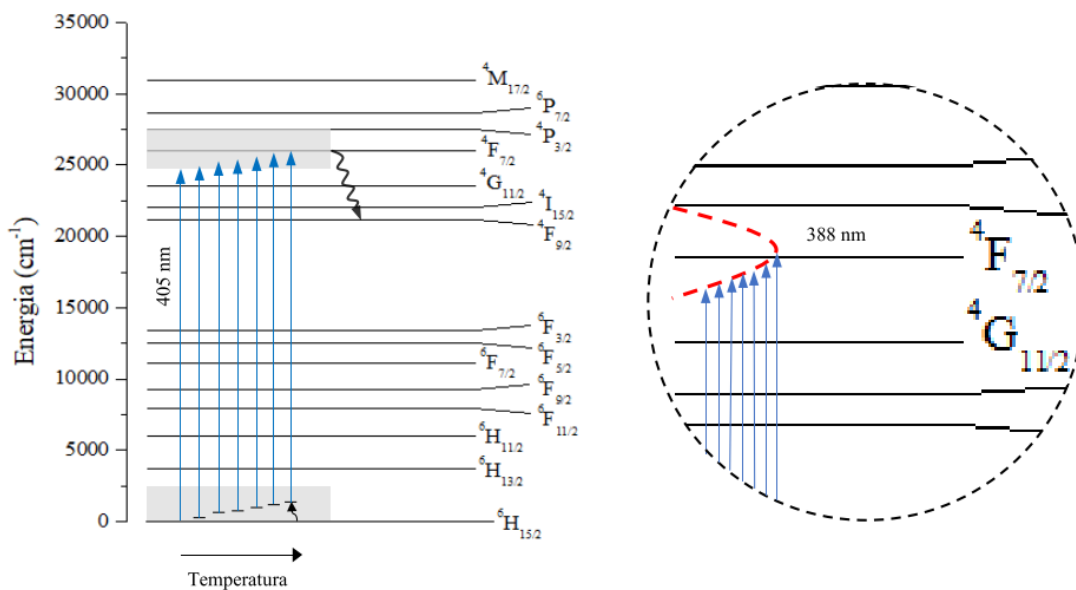


Figura 56. Diagrama de energia mostrando absorção ressonante no nível ${}^4F_{7/2}$ assistida por fônons, para excitação em 405 nm [51].

A Figura 57 mostra os espectros de emissão do vidro dopado com 0,25% em mol de Sm_2O_3 em função do aumento de temperatura e, no *inset*, é possível observar a variação da intensidade da emissão em 600 nm com o aumento da temperatura. Conforme mostra a Figura 57, o vidro apresenta maior intensidade de emissão em temperatura ambiente (300 K) e, com o aumento da temperatura, esta intensidade diminui até chegar a um mínimo em 480 K, revelando uma redução de intensidade de aproximadamente 6,5%. Esta diminuição pode estar associada a processos de relaxação por multifônons. Ou seja, quando a temperatura aumenta, os elétrons se movimentam de forma mais intensa gerando uma maior energia nos estados excitados. Logo, estes elétrons podem liberar parte desta energia de forma não-radiativa decaindo, assim, para níveis intermediários. Este comportamento pode ser observado para o mesmo íon dopado em outros sistemas vítreos [35,58].

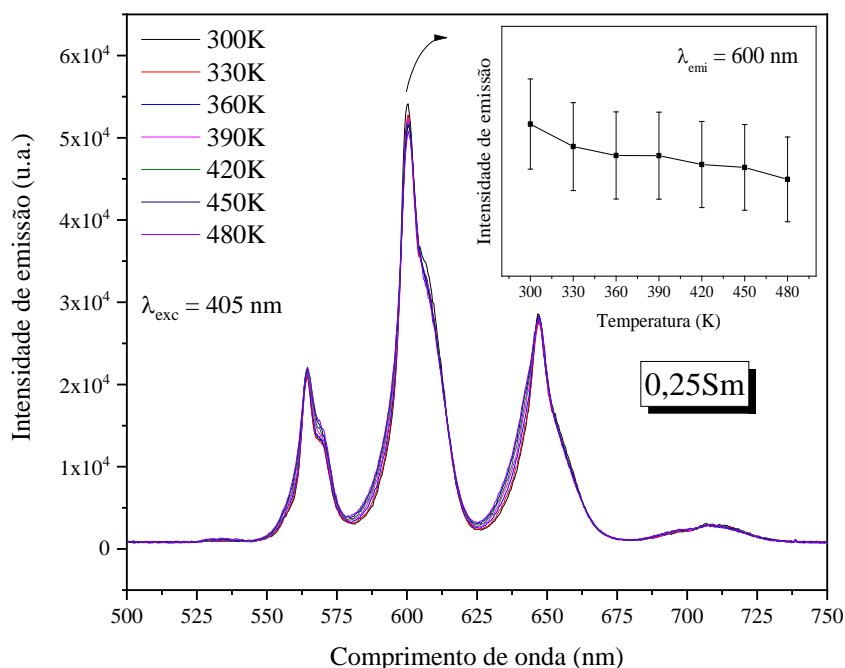


Figura 57. Espectros de luminescência em função da temperatura do vidro dopado com 0,25% em mol de Sm_2O_3 com excitação em 405 nm. O inset mostra a variação da intensidade ($\pm 5\%$) de emissão do pico centrado em 600 nm com o aumento da temperatura.

As Figuras 58, 59 e 60 mostram os espectros de luminescência dos vidros ZnPBAI codopados 0,25Sm:0,25Dy (Figura 58), 0,25Sm:0,50Dy (Figura 59) e 0,25Sm:0,75Dy (Figura 60). O comportamento das bandas de emissão características dos dois íons (Dy^{3+} e Sm^{3+}) se assemelham ao discutido anteriormente. A intensidade das bandas relativas ao íon Dy^{3+} aumentam e a intensidade das bandas relativas ao íon Sm^{3+} diminuem com o aumento da temperatura até 480 K. O *inset* das figuras mostra a intensidade das bandas de emissão mais intensas do íon Dy^{3+} (575 nm) e Sm^{3+} (600 nm), para melhor observação de suas alterações à medida que a temperatura é aumentada.

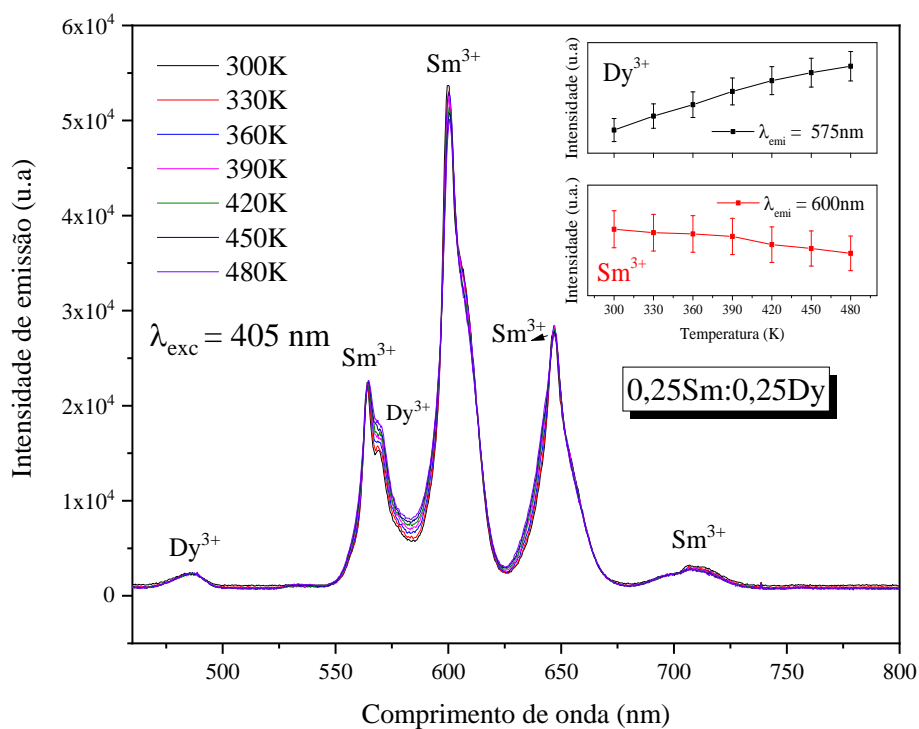


Figura 58. Espectros de emissão do vidro codopado 0,25Sm:0,25Dy em função da temperatura sob excitação em 405 nm. O inset mostra a intensidade ($\pm 5\%$) de emissão dos picos centrados em 575 nm (Dy^{3+}) e 600 nm (Sm^{3+}).

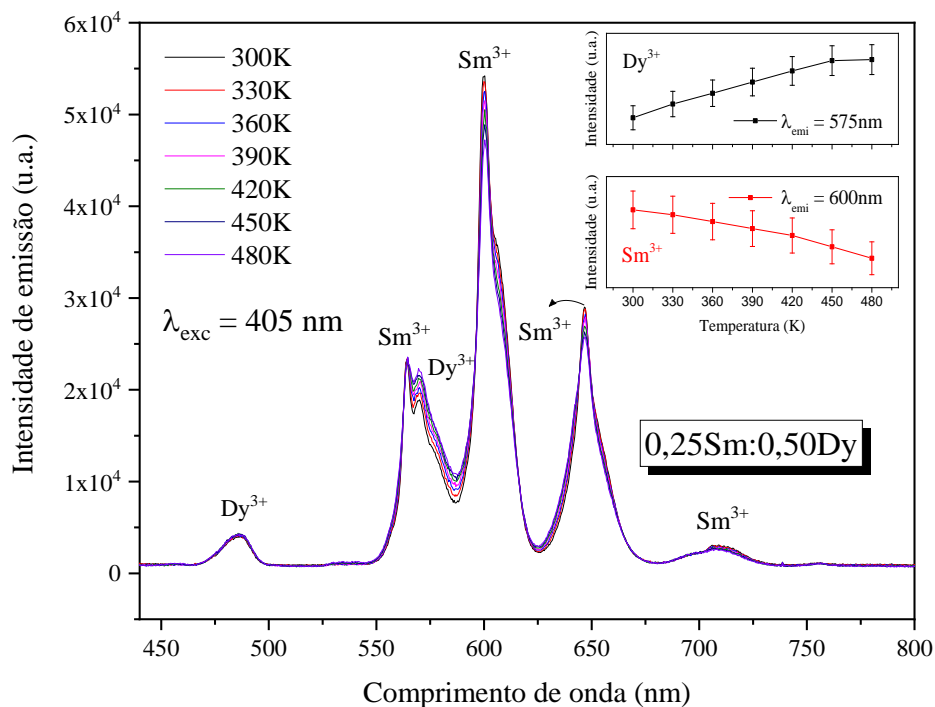


Figura 59. Espectros de emissão do vidro codopado 0,25Sm:0,50Dy em função da temperatura sob excitação em 405 nm. O inset mostra a intensidade ($\pm 5\%$) de emissão dos picos centrados em 575 nm (Dy^{3+}) e 600 nm (Sm^{3+}).

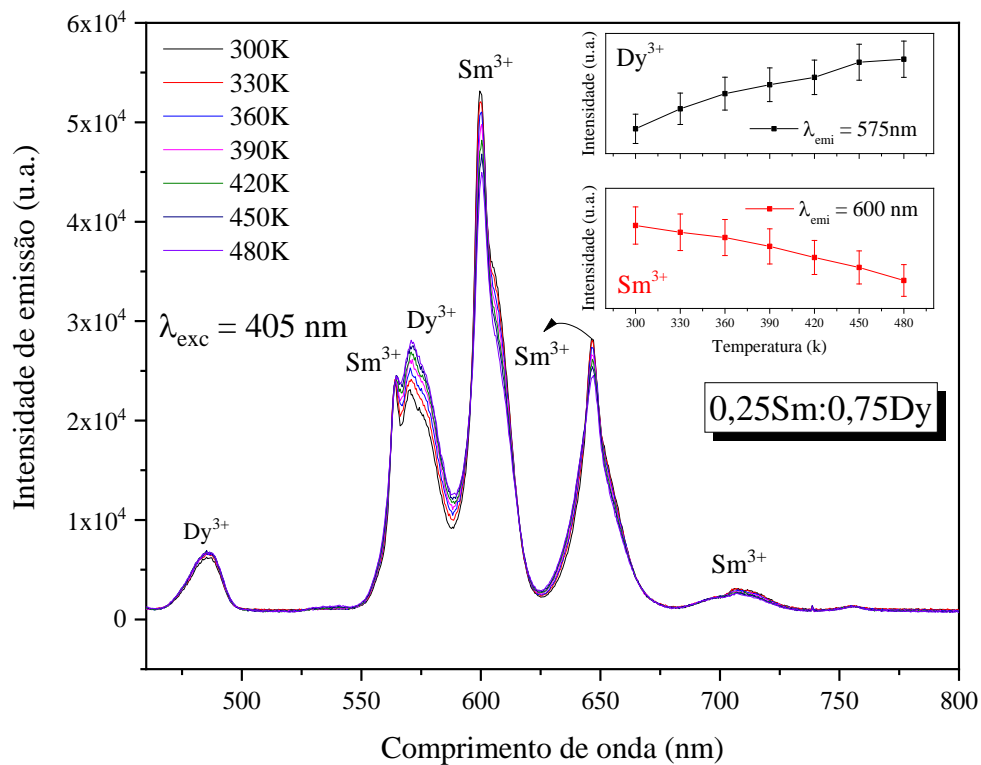


Figura 60. Espectros de emissão do vidro codopado 0,25Sm:0,75Dy em função da temperatura sob excitação em 405 nm. O inset mostra a intensidade ($\pm 5\%$) de emissão dos picos centrados em 575 nm (Dy^{3+}) e 600 nm (Sm^{3+}).

4.11. Diagrama de cromaticidade CIE 1931

A partir da deconvolução dos espectros de luminescência, foi possível obter as coordenadas (x, y) de cromaticidade das amostras produzidas, permitindo assim analisar a coloração da luz emitida para cada amostra.

4.11.1. Com excitação em 350 nm

A Figura 61 mostra diagrama de cromaticidade das amostras 0,25Dy ($\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$) e 0,25Sm ($\lambda_{\text{exc}} = 402 \text{ nm}$) com coordenadas iguais a (x = 0,60; y = 0,40) e (x = 0,40; y = 0,44) respectivamente. O vidro dopado com Sm_2O_3 apresenta uma coloração de emissão intensa na região do laranja. Já a cor emitida pelo vidro dopado com Dy_2O_3 está situada dentro da região branco-amarelada com temperatura de cor de 4000 K (próxima à temperatura de cor do pôr do sol ou da aurora com céu limpo).

CIE 1931

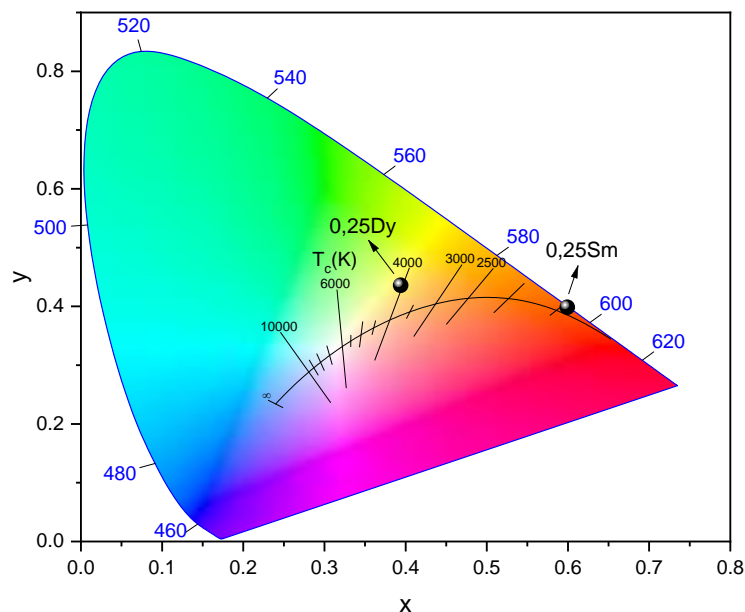


Figura 61. Identificação das coordenadas de emissão dos vidros dopados com Dy_2O_3 e Sm_2O_3 .

Na Figura 62, observa-se que a coloração emitida pelas amostras codopadas apresenta coordenadas bem próximas a 0,41 em x e 0,44 em y para as três amostras, também na região branco-amarelada do diagrama. Nota-se ainda que praticamente não houve alteração nas coordenadas de cor com o aumento da concentração de Dy_2O_3 , para esta excitação.

CIE 1931

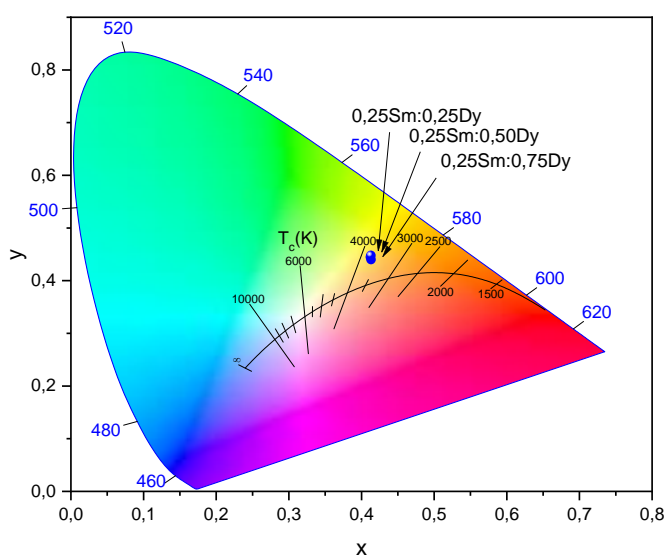


Figura 62. Identificação das coordenadas de emissão dos vidros codopados com Sm_2O_3 e Dy_2O_3 .

4.11.2. Com excitação em 405 nm

Quando excitados em 405 nm, os vidros dopados com diferentes concentrações de Dy_2O_3 continuam emitindo luz de cor branco-amarelada e a pequena variação de cor com o aumento da concentração de Dy_2O_3 pode ser justificada pela razão A_{575}/A_{485} , discutida na seção 4.9 (Figura 53).

Para que a luz branca ideal (0,33; 0,33) seja obtida, esta razão deve estar próxima de 1. Os valores da razão A_{575}/A_{485} para estes vidros são maiores que a unidade (revelando uma maior intensidade da banda na região do amarelo) e esta razão aumenta com o aumento da concentração de Dy_2O_3 , concordando com a variação de cor das amostras em direção à região amarela do diagrama (inset da Figura 63).

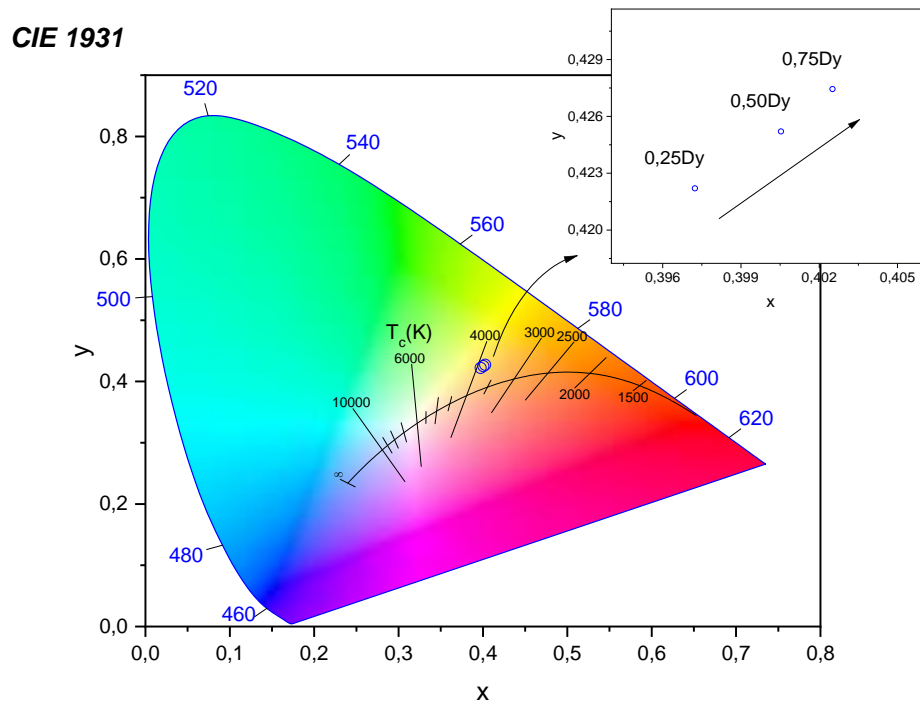


Figura 63. Diagrama de coordenadas CIE dos vidros ZnPbAl dopados com diferentes concentrações de Dy_2O_3 . O inset mostra um aumento na escala do Diagrama.

Quando combinados com a emissão de um LED azul, estes vidros podem ainda ser utilizados na construção de dispositivos de iluminação inteligentes (*Smart Light*). A Figura 64 mostra o gráfico de emissão do vidro ZnPbAl : 0,75Dy sendo complementada com a emissão de um LED 405 nm em diferentes intensidades.

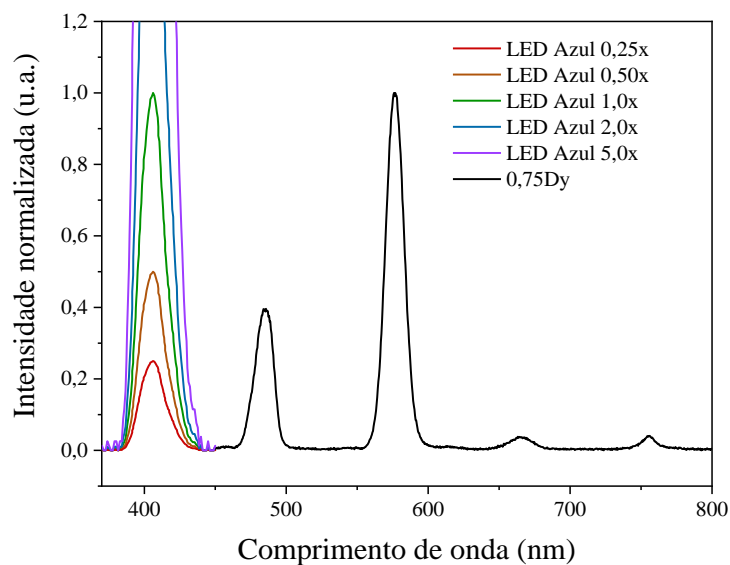


Figura 64. Espectros de emissão para o vidro ZnPBAI dopado com 0,75% em mol de Dy_2O_3 com a adição de um LED azul de 405 nm em diferentes intensidades.

A partir da deconvolução destes espectros, determinou-se as coordenadas de cromaticidade (x,y) para esta amostra combinada com as diferentes intensidade do LED 405 nm, como mostra a Figura 65.

CIE 1931

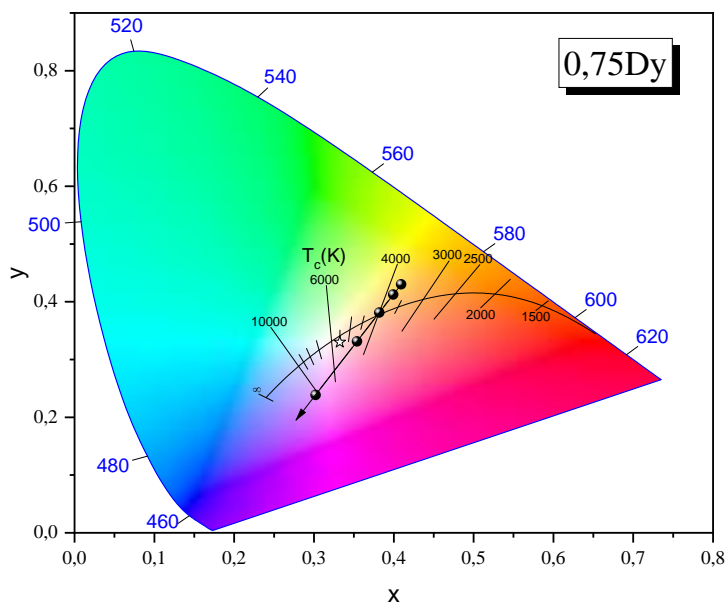


Figura 65. Diagrama de cromaticidade para o vidro ZnPBAI : 0,75Dy combinado com um LED 405 nm em diferentes intensidades. A seta indica o sentido de variação da cor com o aumento de intensidade do LED.

A partir da variação de intensidade do LED azul, foi possível criar uma rota de

iluminação com temperaturas de cor variadas que se assemelham às da luz do pôr do sol ou da aurora com céu limpo (4000 K), passando uma temperatura de cor de aproximadamente 5000 K (0,35; 0,33), bem próxima à da branca ideal e chegando a temperaturas de próximas de 8000 K, comparadas à luz do céu nublado (6500 K a 8000 K) e do céu azul (≥ 8000 K) [51,84,95].

O Diagrama de Cromaticidade CIE para os vidros ZnPBAl codopados com Sm_2O_3 e Dy_2O_3 também foi construído a partir da deconvolução de seus espectros sob excitação em 405 nm e revela que a coloração da emissão destas amostra está situada na região laranja, com variação de cor em direção ao amarelo, como mostra o *inset*.

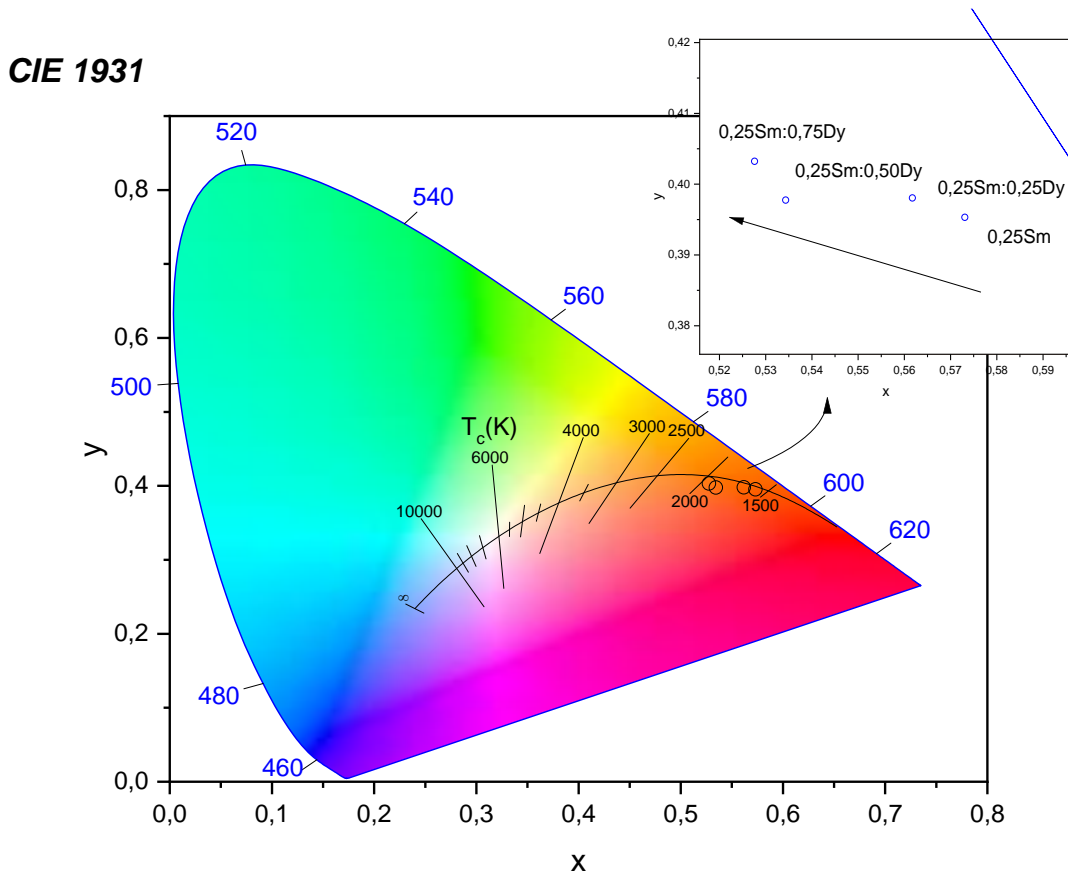


Figura 66. Diagrama de cromaticidade CIE para os vidros codopados com 0,25% em mol de Sm_2O_3 e diferentes concentrações de Dy_2O_3 . O inset mostra um aumento na escala do Diagrama.

4.11.3. Com excitação em 405, em função da temperatura

Uma vez que foi avaliada a modificação nos espectros de emissão dos vidros dopados e codopados em função do aumento da temperatura, também foram construídos os diagramas de cromaticidade CIE a fim de verificar se a cor emitida por estes materiais era alterada com a

variação de temperatura. As Figuras 67, 68 e 69 mostram os diagramas de cromaticidade dos vidros ZnPBAI dopados com 0,25% em mol de Dy_2O_3 (Figura 67), com 0,25% em mol de Sm_2O_3 (Figura 68) e do vidro codopado com 0,25% de Sm_2O_3 e 0,75% de Dy_2O_3 .

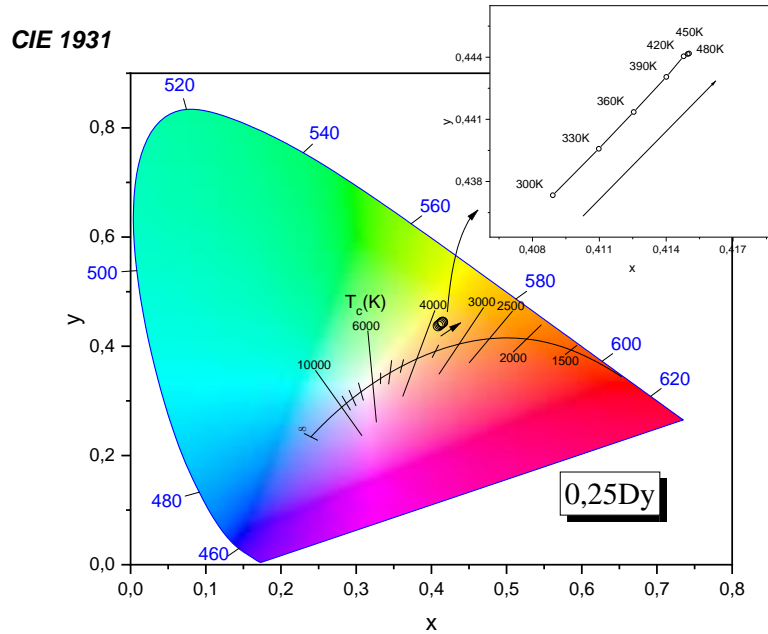


Figura 67. Diagrama de cromaticidade CIE do vidro dopado com 0,25% em mol de Dy_2O_3 em excitado em 405 nm em diferentes temperaturas.

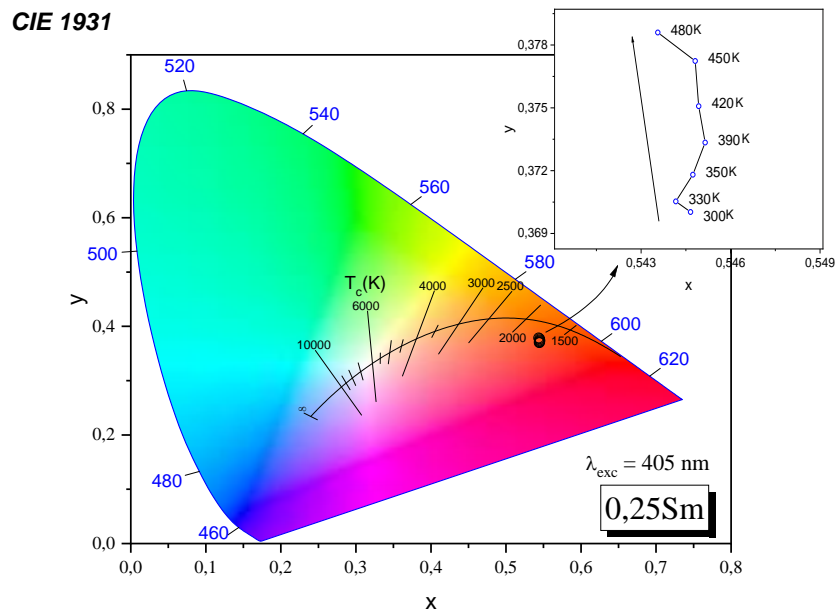


Figura 68. Diagrama de cromaticidade CIE do vidro dopado com 0,25% em mol de Sm_2O_3 em excitado em 405 nm em diferentes temperaturas.

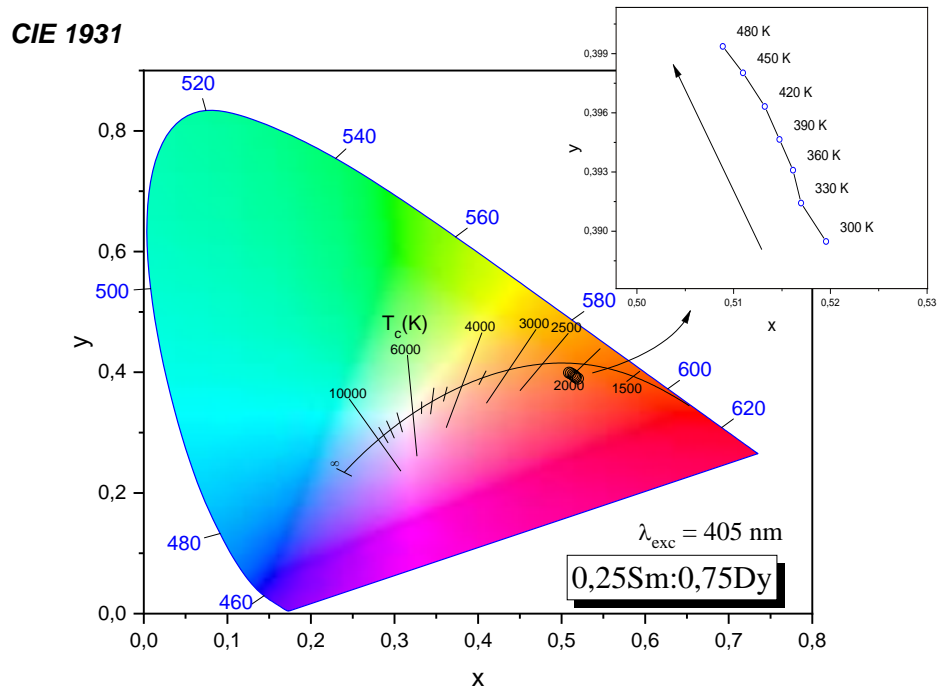


Figura 69. Diagrama de cromaticidade CIE do vidro codopado 0,25Sm:0,75Dy em excitado em 405 nm em diferentes temperaturas

É possível observar que, mesmo com o aumento de temperatura em 180 K acima da temperatura ambiente (300 K), a cor emitida por estes vidros não foi significativamente alterada. Isso implica que mesmo que a temperatura de trabalho dos LEDs aumente, a cor emitida por eles não sofrerá grandes variações.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram estudados os vidros ZnBPAI dopados com diferentes concentrações de Dy_2O_3 e codopados com Dy_2O_3 e Sm_2O_3 , preparados por fusão e resfriamento em fornos de ar. Os vidros foram caracterizados quanto às suas propriedades ópticas e espectroscópicas e os resultados foram discutidos em função da concentração de Dy^{3+} .

As análises estruturais confirmaram o caráter amorfo dos materiais pela ausência de picos cristalinos nos difratogramas de raios-X. Os valores de densidade sofreram variação à medida que parte do ZnO era substituído pelos dopantes, que possuem massas moleculares bem maiores. Esta substituição, no entanto, não provocou grandes alterações nos valores de índice de refração e polarizabilidade eletrônica dos vidros. Os espectros de FTIR revelaram a presença de tetraedros de PO_4 com estruturas Q_0 e Q_2 . Os espectros de coeficiente de absorção confirmaram a inserção dos íons dopantes pela presença das bandas características dos íons Dy^{3+} e Sm^{3+} , revelando ainda um aumento de intensidade do coeficiente de absorção com o aumento da concentração de Dy^{3+} .

Os resultados de luminescência revelaram um aumento da intensidade de emissão com o aumento da concentração de Dy^{3+} e indicaram a possibilidade de transferência de energia do íon Dy^{3+} para o Sm^{3+} , que foi confirmada pelo cálculo de eficiência de transferência de energia a partir dos dados de tempo de vida. A intensidade de emissão dos vidros dopados com Dy_2O_3 aumentaram em função da temperatura, indicando que sua luminescência pode ser otimizada pelo aumento da temperatura de trabalho.

No diagrama de cromaticidade CIE 1931 as coordenadas de cor de todas as amostras codopadas, quando excitadas em 350 nm, revelaram a emissão branco-amarelada dos vidros em temperatura de cor semelhante à da luz natural. Quando excitados em 405 nm, os vidros dopados com Dy_2O_3 também apresentaram coloração branco-amarelada possibilitando ainda a construção de uma rota de iluminação semelhante à de dispositivos de iluminação inteligente por meio da combinação com diferentes intensidades de LED azul. O diagrama CIE revelou também que o aumento da temperatura em até 180 °C acima da temperatura ambiente não alterou significativamente a coloração emitida pelos vidros dopados e codopados.

Estes resultados sugerem que os vidros ZnBPAI dopados com Dy_2O_3 e codopados com $\text{Dy}^{3+}:\text{Sm}^{3+}$ possuem potencial na aplicação em dispositivos emissores de luz branca como os W-LEDs.

REFERÊNCIAS

- [1] J.E. Shelby, Introduction to Glass Science and Technology, 2nd Edition, The Royal Society of Chemistry, New York, 2005. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- [2] Y. Zhou, C. Zhu, M. Zhang, J. Liu, Optical properties of Eu- and Dy-doped calcium aluminoborosilicate glasses for LED applications, *J. Alloys Compd.* 688 (2016) 715–720. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.073>.
- [3] A. Bergh, G. Craford, A. Duggal, R. Haitz, The Promise and Challenge of Solid-State Lighting, *Phys. Today.* 54 (2001) 42–47. <https://doi.org/10.1063/1.1445547>.
- [4] Y. Zhang, X. Zhang, H. Zhang, Z.C. Wu, Y. Liu, L. Ma, X. Wang, W.R. Liu, B. Lei, Enhanced absorption of Sr³⁺ Lu²⁺ (BO₃)₄:Ce³⁺, Tb³⁺ phosphor with energy transfer for UV-pumped white LEDs, *J. Alloys Compd.* 789 (2019) 215–220. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.088>.
- [5] Y.H. Li, B.J. Chen, E.Y.B. Pun, H. Lin, Multichannel transition emissions of Dy³⁺ in fiber-adaptive germanium tellurite glasses, *J. Appl. Phys.* 113 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4796185>.
- [6] C. Zhu, Y. Yang, X. Liang, S. Yuan, G. Chen, Rare earth ions doped full-color luminescence glasses for white LED, *J. Lumin.* 126 (2007) 707–710. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2006.10.028>.
- [7] T.A. Lodi, M. Sandrini, A.N. Medina, M.J. Barboza, F. Pedrochi, A. Steimacher, Dy:Eu doped CaBAI glasses for white light applications, *Opt. Mater. (Amst).* 76 (2018) 231–236. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.12.043>.
- [8] A.C.P. Rocha, L.H.C. Andrade, S.M. Lima, A.M. Farias, A.C. Bento, M.L. Baesso, Y. Guyot, G. Boulon, Tunable color temperature of Ce³⁺/Eu^{2+,3+} co-doped low silica aluminosilicate glasses for white lighting, *Opt. Express.* 20 (2012) 10034–10041.
- [9] H.T. Amorim, M. V.D. Vermelho, A.S. Gouveia-Neto, F.C. Cassanjes, S.J.L. Ribeiro, Y. Messaddeq, Red-green-blue upconversion emission and energy-transfer between Tm³⁺ and Er³⁺ ions in tellurite glasses excited at 1.064 μm, *J. Solid State Chem.* 171 (2003) 278–281. [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(02\)00176-7](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(02)00176-7).
- [10] H. Yang, G. Lakshminarayana, Y. Teng, S. Zhou, J. Qiu, Tunable luminescence from Sm³⁺, Ce³⁺ codoped Al₂O₃-La₂O₃-SiO₂ glasses for white light emission, *J. Mater. Res.* 24 (2009) 1730–1734. <https://doi.org/10.1557/jmr.2009.0191>.
- [11] M. Mungra, F. Steudel, B. Ahrens, S. Schweizer, Tm/Tb/Eu triple-doped lithium

- aluminoborate glass for white light generation, *J. Lumin.* 192 (2017) 71–76. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.06.028>.
- [12] P.P. Pawar, S.R. Munishwar, R.S. Gedam, Intense white light luminescent Dy³⁺ doped lithium borate glasses for W-LED : A correlation between physical, thermal, structural and optical properties, *Solid State Sci.* 64 (2017) 41–50. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2016.12.009>.
- [13] M.H. Wan, P.S. Wong, R. Hussin, H.O. Lintang, S. Endud, Structural and luminescence properties of Mn²⁺ ions doped calcium zinc borophosphate glasses, *J. Alloys Compd.* 595 (2014) 39–45. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.153>.
- [14] M. Vijayakumar, K. Marimuthu, Tailoring the luminescence of Eu³⁺ co-doped Dy³⁺ incorporated aluminofluoro-borophosphate glasses for white light applications, *J. Lumin.* 178 (2016) 414–424. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.06.016>.
- [15] M. Vijayakumar, K. Viswanathan, K. Marimuthu, Structural and optical studies on Dy³⁺:Tb³⁺ co-doped zinc leadfluoro-borophosphate glasses for white light application, *J. Alloys Compd.* (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.211>.This.
- [16] A.S. Alqarni, R. Hussin, S.K. Ghoshal, S.N. Alamri, Y.A. Yamusa, S.A. Jupri, Intense red and green luminescence from holmium activated zinc-sulfo-boro-phosphate glass: Judd-Ofelt evaluation, *J. Alloys Compd.* 808 (2019) 151706. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151706>.
- [17] N. Deopa, A.S. Rao, Photoluminescence and energy transfer studies of Dy³⁺ ions doped lithium lead alumino borate glasses for w-LED and laser applications, *J. Lumin.* 192 (2017) 832–841. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.07.052>.
- [18] A.A. Osipov, V.E. Eremyashev, A.S. Mazur, P.M. Tolstoi, L.M. Osipova, Coordination state of aluminum and boron in barium aluminoborate glass, *Glas. Phys. Chem.* 42 (2016) 230–237. <https://doi.org/10.1134/S1087659616030111>.
- [19] W. Vogel, *Glass Chemistry*, 3rd Editio, Springer-Verlag, 1994. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-78723-2>.
- [20] H. Scholze, *Glass: Nature, Structure, and Properties*, Springer-Verlag, New York, 1990.
- [21] H. Huang, M. Ng, Y. Wu, L. Kong, Solvothermal synthesis of Sb: SNO₂ nanoparticles and IR shielding coating for smart window, *Mater. Des.* 88 (2015) 384–389. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.09.013>.
- [22] J. Lapointe, M. Gagné, M.-J. Li, R. Kashyap, Making smart phones smarter with photonics, *Opt. Express.* 22 (2014) 15473. <https://doi.org/10.1364/oe.22.015473>.

- [23] O.L. Alves, I.F. Gimenez, I.O. Mazali, Vidros, Cad. Temáticos-Química Nov. Na Esc. 2 (2001) 13–24.
- [24] W.H. Zachariasen, The atomic arrangement in glass, J. Am. Chem. Soc. 54 (1932) 3841–3851. <https://doi.org/doi:10.1021/ja01349a006>.
- [25] O.L. Alves, A arte de fazer vidro, Química Nov. Na Esc. Edição Esp (2001) 13–24.
- [26] E.D. Zanotto, J.C. Mauro, The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate, J. Non. Cryst. Solids. 471 (2017) 490–495. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.05.019>.
- [27] C.T. Amâncio, Produção e caracterização de vidros de telureto tridopados com íons de terras raras e nanopartículas metálicas para uso em displays coloridos, Universidade de São Paulo, 2011.
- [28] O.C. da S. Neto, Estudo das propriedades estruturais, ópticas e luminescentes de vidros Cálcio Boro-aluminato dopados com Ce³⁺ para dispositivos emissores de luz sintonizável, Universidade Federal do Maranhão, 2020.
- [29] E.B. De Araujo, Vidro : Uma Breve Historia, Técnicas de Caracterização e Aplicações na Tecnologia, Rev. Bras. Ensino Física. 19 (1997) 325–329.
- [30] A.M. de O. Lima, Influência da concentração de TeO₂ nas propriedades estruturais, térmicas, ópticas e espectroscópicas em vidros cálcio boroteluretos dopados com Yb₂O₃, Universidade Federal do Maranhão, 2016. <https://doi.org/32264475876897098789789>.
- [31] C.F. Pena, Síntese e caracterização de vidros Aluminato de Cálcio dopados com Itérbio e Cromo, Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2019.
- [32] M. Bengisu, Borate glasses for scientific and industrial applications: a review, J. Mater. Sci. 51 (2016) 2199–2242. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9537-4>.
- [33] C. Pereira Aranha, Estudo das propriedades microestruturais e ópticas do sistema BaO-BaF₂-B₂O₃, Universidade Federal do Maranhã, 2011.
- [34] L.P.N. Riaño, Preparação e caracterização óptica de vidros dopados com terras raras contendo nanoestruturas de prata, Universidade Federal de Pernambuco, 2006.
- [35] Maria Nayane de Queiroz, SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS VIDROS CÁLCIO BOROTELURETOS DOPADOS COM Sm₂O₃, (2016) 89.
- [36] K.B. Ferreira, Correlation of the size of self-assembled silver nanoparticles in phosphate glasses modified with aluminum or zinc oxides in RAMAN-SERS signal aiming application as early biomarker- related disease diagnosis Correlation of the size of self-

- assembled silve, University of Brasília - UnB, 2020.
- [37] R.K. Brow, Review: the structure of simple phosphate glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 263 (2000) 1–28. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00620-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00620-1).
- [38] J.R. Orives, Síntese e caracterização de vidros fosfatos contendo nanopartículas magnéticas de CdFe_2O_4 , CoPt e $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ protegidas por uma camada de SiO_2 , Universidade Estadual Paulista, 2018.
- [39] I.L. Albrecht, Vidro borofosfato como substrato ativo para o crescimento de nanopartículas de óxido de cobre aplicado na hidroxilação do fenol por peróxido de hidrogênio crescimento de nanopartículas de óxido de cobre aplicado, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2018.
- [40] D. Carta, D. Qiu, P. Guerry, I. Ahmed, E.A. Abou Neel, J.C. Knowles, M.E. Smith, R.J. Newport, The effect of composition on the structure of sodium borophosphate glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 354 (2008) 3671–3677. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.04.009>.
- [41] R. Vijayakumar, G. Venkataiah, K. Marimuthu, Structural and luminescence studies on Dy^{3+} doped boro-phosphate glasses for white LED's and laser applications, *J. Alloys Compd.* 652 (2015) 234–243. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.08.219>.
- [42] L. Koudelka, P. Mošner, Borophosphate glasses of the $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ system, *Mater. Lett.* 42 (2000) 194–199. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(99\)00183-4](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(99)00183-4).
- [43] L. Koudelka, P. Mo, Study of the structure and properties of $\text{Pb} \pm \text{Zn}$ borophosphate glasses, 295 (2001) 635–641.
- [44] M. Jayasimhadri, K. Jang, H.S. Lee, B.J. Chen, S.S. Yi, J.H. Jeong, White light generation from Dy^{3+} -doped $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 1–4. <https://doi.org/10.1063/1.3159899>.
- [45] A.A. Osipov, V.E. Eremyashev, A.S. Mazur, P.M. Tolstoi, L.M. Osipova, Coordination state of aluminum and boron in barium aluminoborate glass, *Glas. Phys. Chem.* 42 (2016) 230–237. <https://doi.org/10.1134/S1087659616030111>.
- [46] D.Y. Marinho, J.W.M. Espinosa, A.C. Silva, Os elementos terras raras e seu papel em uma sociedade sustentável, in: *Gestão Da Produção Em Foco*, 1ª Edição, Editora Poisson, Belo Horizonte, 2018: pp. 157–163.
- [47] J. Lucas, P. Lucas, T. Le Mercier, A. Rollat, W.G.I. Davenport, *Rare Earths: Science, Technology, Production, and Use*, Elsevier B.V, 2015. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62735-3.00001-2>.

- [48] C. Madhukar Reddy, B. Deva Prasad Raju, N. John Sushma, N.S. Dhoble, S.J. Dhoble, A review on optical and photoluminescence studies of RE³⁺ (RE=Sm, Dy, Eu, Tb and Nd) ions doped LCZSFB glasses, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 51 (2015) 566–584. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.06.025>.
- [49] R.T. Alves, Propriedades de luminescência em vidros fluorogermanto dopados com disprósio, Universidade Federal de Alagoas, 2017. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- [50] L. Jyothi, G. Upender, R. Kuladeep, D.N. Rao, Structural, thermal, optical properties and simulation of white light of titanium-tungstate-tellurite glasses doped with dysprosium, *Mater. Res. Bull.* 50 (2014) 424–431. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.11.013>.
- [51] T.A. Lodi, Síntese e caracterização de vidros cálcio boroaluminato dopados com Dy₂O₃ para geração de luz branca, Universidade Federal do Maranhão, 2017.
- [52] C.R. Kesavulu, C.K. Jayasankar, White light emission in Dy³⁺-doped lead fluorophosphate glasses, *Mater. Chem. Phys.* 130 (2011) 1078–1085. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.08.037>.
- [53] K. Damak, E.S. Yousef, C. Rüssel, R. Maâlej, White light generation from Dy³⁺ doped tellurite glass, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 134 (2014) 55–63. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2013.10.013>.
- [54] J. Kaewkhao, N. Wantana, S. Kaewjaeng, S. Kothan, H.J. Kim, Luminescence characteristics of Dy³⁺ doped Gd₂O₃-CaO-SiO₂-B₂O₃ scintillating glasses, *J. Rare Earths.* 34 (2016) 583–589. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(16\)60065-0](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(16)60065-0).
- [55] R.S.E.S. Dawaud, S. Hashim, Y.S.M. Alarejemi, M.H.A. Mahreb, N. Tamchek, Optical and structural properties of lithium sodium borate glasses doped Dy³⁺ ions, *J. Mol. Struct.* 1075 (2014) 113–117. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.06.032>.
- [56] K.K. Mahato, A. Rai, S.B. Rai, Optical properties of Dy³⁺ doped in oxyfluoroborate glass, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 61 (2005) 431–436. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2004.02.038>.
- [57] X.-Y. Sun, S. Wu, X. Liu, P. Gao, S.-M. Huang, Intensive white light emission from Dy³⁺-doped Li₂B₄O₇ glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 368 (2013) 51–54. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.03.004>.
- [58] D.R. do N. Brito, Estudo das propriedades estruturais , térmicas , ópticas e espectroscópicas do vidro cálcio-boroaluminato dopado com Sm₂O₃, Uiversidade

- Federal do Maranhão, 2016.
- [59] D.R.N. Brito, M.N. Queiroz, M.J. Barboza, A. Steimacher, F. Pedrochi, Investigation of optical and spectroscopic properties of Sm³⁺ ions in CaBAl glasses, *Opt. Mater. (Amst)*. 64 (2017) 114–120. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.11.050>.
- [60] P. Van Do, V. Phi, V. Xuan, L. Xuan, L. Duy, T. Ngoc, Investigation of spectroscopy and the dual energy transfer mechanisms of Sm³⁺-doped telluroborate glasses, *Opt. Mater. (Amst)*. 55 (2016) 62–67. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.03.023>.
- [61] X. Tan, Y. Wang, M. Zhang, Solvothermal synthesis, luminescence and energy transfer of Dy³⁺ and Sm³⁺ doped NaLa(WO₄)₂ nanocubes, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 353 (2018) 65–70. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.11.002>.
- [62] D.D. Ramteke, V. Kumar, H.C. Swart, Spectroscopic studies of Sm³⁺/Dy³⁺ co-doped lithium boro-silicate glasses, *J. Non. Cryst. Solids*. 438 (2016) 49–58. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.02.010>.
- [63] C. Liu, J. Heo, Generation of white light from oxy-fluoride nano-glass doped with Ho³⁺, Tm³⁺ and Yb³⁺, *Mater. Lett.* 61 (2007) 3751–3754. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.12.042>.
- [64] A. Steimacher, Desenvolvimento e caracterização de vidros aluminosilicato de cálcio dopados com Nd³⁺, *Univ. Estadual Mar.* (2008) 135.
- [65] G.H.A. de Melo, Estudo de vidros Cálcio Boroaluminato dopados com Eu₂O₃, Universidade Federal do Maranhão, 2015.
- [66] D.A. (Stanford U. Skoog, F.J. (University of K. Holler, S.R. (Michigan S.U. Crouch, Principles of Instrumental Analysis, Sixth edit, Thomson Brooks/Cole, 2007. [https://doi.org/10.1016/s0003-2670\(00\)84936-3](https://doi.org/10.1016/s0003-2670(00)84936-3).
- [67] J.A. Sampaio, Preparação e caracterização de vidros aluminato de cálcio com baixa concentração de sílica dopados com Nd₂O₃ e Er₂O₃, Universidade de São Paulo, 2001.
- [68] V. Dimitrov, T. Komatsu, Classification of oxide glasses: A polarizability approach, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 831–846. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.12.013>.
- [69] 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.
- [70] J.G. Solé, L.E. Bausá, D. Jaque, An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2005.
- [71] S.L. de Brito, Estudo das propriedades ópticas e espectroscópicas de vidros cálcio-

- boroaluminato codopados com $\text{Eu}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$, Universidade Federal do Maranhão, 2018.
- [72] M. Kutz, Handbook of measurement in science and engineering, John Wiley & Sons Ltd, Pondicherry, India, 2016. <https://doi.org/10.1002/9781119244752>.
- [73] W.D.J. Callister, D.G. Rethwisch, Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução, LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda., Rio de Janeiro, 2012.
- [74] M. Sandrini, Síntese e caracterização de vidros aluminosilicato de cálcio dopados com európio, com concentração de sílica entre 7 e 30%, Universidade Estadual de Maringá, 2012.
- [75] Isnaeni, I.T. Sugiarto, Quantitative analysis of color combination from LED and laser light sources using modified CIE 1931 color space coordinates, J. Math. Fundam. Sci. 49 (2017) 57–65. <https://doi.org/10.5614/j.math.fund.sci.2017.49.1.6>.
- [76] A.M. Farias, Estudo das propriedades puminescentes dos íons Eu^{2+} e Eu^{3+} incorporados em vidros aluminosilicatos de cálcio, Universidade Estadual de Maringá, 2013.
- [77] A.C. de M. Santos, Mecanismos de emissão luminescente nos cintiladores de BAY2F8 dopado com terras raras, Universidade Federal de Sergipe, 2013.
- [78] R. Ciceo-Lucacel, T. Radu, O. Ponta, V. Simon, Novel selenium containing borophosphate glasses: Preparation and structural study, Mater. Sci. Eng. C. 39 (2014) 61–66. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.02.025>.
- [79] J.C. Hurt, C.J. Phillips, Structural Role of Zinc Oxide in Glasses in the System $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$, J. Am. Ceram. Soc. 53 (1970) 269–273. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1970.tb12091.x>.
- [80] D.E.C. Corbridge, Infra-red analysis of phosphorus compounds, J. Appl. Chem. 6 (2007) 456–465. <https://doi.org/10.1002/jctb.5010061007>.
- [81] S. Ibrahim, M. Abdel-Baki, F. El-Diasty, Zinc borophosphate glasses for infrared-based optical applications, Opt. Eng. 51 (2012) 093401–1. <https://doi.org/10.1117/1.oe.51.9.093401>.
- [82] G. Le Saout, F. Fayon, C. Bessada, P. Simon, A. Blin, Y. Vaills, A multispectroscopic study of $\text{PbO}_x\text{ZnO}_{0.6-x}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0.4}$ glasses, J. Non. Cryst. Solids. 293 (2001) 657–662. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00767-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00767-0).
- [83] H.S. Liu, T.S. Chin, S.W. Yung, FTIR and XPS studies of low-melting $\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ glasses, Mater. Chem. Phys. 50 (1997) 1–10. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(97\)80175-7](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(97)80175-7).
- [84] T.A. Lodi, N.F. Dantas, T.S. Gonçalves, A.S.S. de Camargo, F. Pedrochi, A. Steimacher,

- Dy³⁺ doped calcium boroaluminate glasses and Blue Led for smart white light generation, *J. Lumin.* 207 (2019) 378–385. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.11.045>.
- [85] K. Maheshvaran, K. Marimuthu, Structural and optical investigations on Dy³⁺ doped boro-tellurite glasses, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 7427–7433. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.04.055>.
- [86] I.I. Kindrat, B.V. Padlyak, A. Drzewiecki, Luminescence properties of the Sm-doped borate glasses, *J. Lumin.* 166 (2015) 264–275. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.05.051>.
- [87] S. Arunkumar, K. Marimuthu, Concentration effect of Sm³⁺ ions in B₂O₃-PbO-PbF₂-Bi₂O₃-ZnO glasses - Structural and luminescence investigations, *J. Alloys Compd.* 565 (2013) 104–114. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.02.151>.
- [88] P. Suthanthirakumar, K. Marimuthu, Investigations on spectroscopic properties of Dy³⁺ doped zinc telluro-fluoroborate glasses for laser and white LED applications, *J. Mol. Struct.* 1125 (2016) 443–452. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.06.080>.
- [89] I.A.G. Duarte, M.F. de S. Hafner, A.A. Malvestiti, Ultraviolet radiation emitted by lamps, TVs, tablets and computers: Are there risks for the population?, *An. Bras. Dermatol.* 90 (2015) 595–597. <https://doi.org/10.1590/abd1806-4841.20153616>.
- [90] I. Arul Rayappan, K. Marimuthu, S. Surendra Babu, M. Sivaraman, Concentration dependent structural, optical and thermal investigations of Dy³⁺-doped sodium fluoroborate glasses, *J. Lumin.* 130 (2010) 2407–2412. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.08.002>.
- [91] X. yuan Sun, S. ming Huang, X. san Gong, Q. chun Gao, Z. piao Ye, C. yan Cao, Spectroscopic properties and simulation of white-light in Dy³⁺-doped silicate glass, *J. Non. Cryst. Solids.* 356 (2010) 98–101. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.10.009>.
- [92] C.B. Annapurna Devi, S. Mahamuda, M. Venkateswarlu, K. Swapna, A. Srinivasa Rao, G. Vijaya Prakash, Dy³⁺ ions doped single and mixed alkali fluoro tungsten tellurite glasses for LASER and white LED applications, *Opt. Mater. (Amst).* 62 (2016) 569–577. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.11.016>.
- [93] Q. Su, Z. Pei, L. Chi, H. Zhang, Z. Zhang, F. Zou, The yellow-to-blue intensity ratio (Y/B) of Dy³⁺ emission, *J. Alloys Compd.* 192 (1993) 25–27. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(93\)90174-L](https://doi.org/10.1016/0925-8388(93)90174-L).

- [94] S.A. Saleem, B.C. Jamalaiah, M. Jayasimhadri, A. Srinivasa Rao, K. Jang, L. Rama Moorthy, Luminescent studies of Dy³⁺ ion in alkali lead tellurofluoroborate glasses, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 112 (2011) 78–84. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2010.08.017>.
- [95] J.H. Jou, M.H. Wu, S.M. Shen, H.C. Wang, S.Z. Chen, S.H. Chen, C.R. Lin, Y.L. Hsieh, Sunlight-style color-temperature tunable organic light-emitting diode, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 2007–2010. <https://doi.org/10.1063/1.3176217>.