



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO

Fundação Instituída nos termos da lei nº 5.152, de 21/10/1966- São Luís – MA
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - PPGCM



THIAGO AUGUSTO LODI

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS CÁLCIO BOROALUMINATO
DOPADOS COM DY_2O_3 PARA GERAÇÃO DE LUZ BRANCA**

Orientador (a): Prof. Dr. Alysson Steimacher

Co-orientador (a): Prof. Dra. Franciana Pedrochi

Imperatriz – MA

2018



THIAGO AUGUSTO LODI

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS CÁLCIO BOROALUMINATO
DOPADOS COM DY_2O_3 PARA GERAÇÃO DE LUZ BRANCA**

Orientador (a): Prof. Dr. Alysson Steimacher

Co-orientador (a): Prof. Dra. Franciana Pedrochi

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

Imperatriz – MA

2018

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DEFESA DA DISSERTAÇÃO DE THIAGO AUGUSTO LODI AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS (PPGCM), UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO, EM 20/02/2018.

Comissão Julgadora

Prof. Dr. Alysso Steimacher (Orientador e Presidente) - UFMA

Prof. Dr. Marcio José Barboza - UFMA

Prof^a. Dr^a. Andressa Novatski - UEPG

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

Lodi, Thiago Augusto.

Síntese e caracterização de vidros cálcio boroaluminato dopados com Dy₂O₃ para geração de luz branca / Thiago Augusto Lodi. - 2018.

113 f.

Coorientador(a): Franciana Pedrochi.

Orientador(a): Alysson Steimacher.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais/ccsst, Universidade Federal do Maranhão, Imperatriz, 2018.

1. CaBAI. 2. Disprósio. 3. Luminescência. 4. Luz branca. 5. Smart LED. I. Pedrochi, Franciana. II. Steimacher, Alysson. III. Título.

Dedico este trabalho aos meus pais, Itacir
e Rosane e à minha esposa Ludimila.

“Um trabalho te dá um propósito e um significado. A vida é vazia sem ambos.”

Stephen Hawking

V

Agradecimentos

Aos meus pais, por acreditarem em mim e me permitirem chegar até aqui. Obrigado pelo carinho, amor e apoio incondicional.

À minha família, que mesmo não entendendo muito o que eu faço (principalmente meus avós), sempre estiveram comigo.

À minha esposa Ludimila, pela paciência (muita paciência!), cumplicidade, carinho e amor. Obrigado por me aturar e caminhar comigo, me incentivando nos momentos mais difíceis. A você, os meus mais sinceros agradecimentos.

Aos colegas de *Bang*: Diogo, Antônia (Tônha), Maria, Jheimison, Luana e *Lion* (Bernardo). Muito obrigado pelo apoio e pelas divertidas partidas. “Pois toma essa dinamite!”

À Natacyra (chefe dos IC's), pela amizade e colaboração neste trabalho.

Aos colegas da turma 2016.2, por tornarem as coisas menos difíceis.

Ao professor Marcio José Barboza, pela amizade e apoio durante todo esse tempo.

À minha co-orientadora/Mãezona Franciana Pedrochi. Muito obrigado pelo carinho e pelas incontáveis contribuições durante a pesquisa. Admiro muito a profissional que és!

Ao meu orientador Alysson Steimacher, por ter acreditado em mim e me aturado até hoje, afinal, já são mais de 4 anos de orientação. Muito obrigado pela paciência, ensinamentos, oportunidades e puxões de orelha.

Resumo

Neste trabalho foi estudada a luminescência na região do visível de vidros cálcio boroaluminato (CaBAI) dopados com Dy^{3+} . As amostras foram preparadas seguindo a metodologia *melt-quenching* com diferentes concentrações de Dy_2O_3 , visando entender como o íon modificador altera as propriedades estruturais, térmicas, espectroscópicas e ópticas do material. Os resultados de DRX confirmaram a natureza amorfa dos vidros estudados. Os valores da densidade volumétrica (ρ) apresentaram um acréscimo à medida que se aumentou o conteúdo de Dy_2O_3 . Os resultados de FTIR mostraram que a rede vítrea é formada por estruturas BO_3 e BO_4 , e que houve um aumento no número de NBOs com o aumento da concentração de Dy_2O_3 . Por meio da análise de DTA pode-se observar um aumento nos valores da T_g e da T_x , bem como o aumento da estabilidade térmica, em função da concentração de Dy_2O_3 . Os valores para o índice de refração (n) apresentaram uma tendência de aumento com a concentração do dopante, porém dentro da margem de erro. O espectro de absorção apresenta picos característicos do íon disprósio trivalente, que são transições do estado fundamental ${}^6\text{H}_{15/2}$ para os níveis de energia excitados. Os espectros de luminescência, obtidos ao excitar as amostras em 365, 388 e 405 nm, apresentaram duas bandas intensas, em 483 nm (azul) e 574 nm (amarelo), correspondentes as transições ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$, ${}^6\text{H}_{13/2}$, respectivamente. A intensidade de emissão das amostras estudadas aumenta com o conteúdo de Dy_2O_3 de 0,5%, em peso, até 3%. O *quenching* de concentração é observado para concentrações superiores a 3%, em peso, de Dy_2O_3 . As razões Amarelo/Azul e as coordenadas de cromaticidade CIE foram calculadas para avaliar a emissão de luz branca em função da concentração de Dy_2O_3 . O tempo de vida radiativo decresce com o aumento do conteúdo de Dy_2O_3 devido a interações entre os íons Dy^{3+} - Dy^{3+} . As curvas de decaimento do tempo de vida não exponenciais ficaram bem ajustadas ao modelo IH, para $S=6$, indicando que a transferência de energia entre os íons Dy^{3+} é do tipo dipolo-dipolo. A simulação da combinação de um LED azul com a emissão das amostras também foi estudada no diagrama CIE, a fim de avaliar a possibilidade de alcançar uma rota para iluminação inteligente (*Smart light*). Todos os resultados sugerem que os vidros CaBAI: Dy^{3+} estudados apresentam potencial para aplicações em W-LEDs e dispositivos de iluminação inteligente.

Abstract

In this work visible luminescence of Dy³⁺-doped calcium boroaluminate (CaBAI) glasses has been studied. The samples were prepared by melt-quenching technique with different concentrations of Dy₂O₃, aiming understanding how the dopant changes the structural, thermal, spectroscopic and optical properties. The results of XRD confirmed the amorphous nature of the glasses studied. The values of the volumetric density (ρ) show an increase with Dy³⁺ content. The FTIR results showed that the vitreous network is formed by BO₃ and BO₄ structures, and that there was an increase in the number of NBOs with increasing Dy₂O₃ concentration. From DTA analysis was observed an increase in T_g and T_x values, as well as an increase in thermal stability with Dy₂O₃ content. The refractive index (n) values showed a tendency of increase with the increase of dopant concentration, but within the error. Absorption spectra present characteristic peaks of Dy³⁺, which are transitions from the ⁶H_{15/2} ground state to the excited energy levels. The luminescence spectra, under 365, 388 and 405 nm excitation, present two intense bands at 483 nm (blue) and 574 nm (yellow), corresponding to the transitions ⁴F_{9/2} → ⁶H_{15/2}, ⁶H_{13/2}, respectively. The intensity of Dy³⁺ emission spectra increases with Dy₂O₃ content from 0.5 wt% to 3 wt% and concentration quenching was observed for concentrations higher than 3 wt%. The yellow-blue (Y/B) emission intensity ratios and CIE chromaticity coordinates were calculated to evaluate white light emission as a function of the Dy₂O₃ content. The experimental lifetime decrease with increase of Dy₂O₃, due Dy³⁺-Dy³⁺ interaction. The non-exponential decay curves were well fitted to the IH model, for S = 6, indicating that the energy transfer between the Dy³⁺ ions is of the dipole-dipole type. The simulation of combination of a Blue LED (BL) emission with the samples emission was also studied in the CIE diagram, in order to evaluate the possibility of reaching a route for smart lighting. All results suggest that the investigated CaBAI:Dy³⁺ glasses are candidates for W-LEDs application and smart lighting.

Índice de figuras

Figura 1. A: representação bidimensional do arranjo cristalino periódico e simétrico de um cristal com composição A_2O_3 ; B: representação bidimensional da rede do vidro de mesma composição (A_2O_3). Adaptado de [21].	20
Figura 2. Diagrama Volume vs. Temperatura. A diferença entre um sólido cristalino e um sólido não-cristalino. Adaptado de [33].	22
Figura 3. Anel de boroxol. Adaptado de [16].	24
Figura 4. Estruturas especiais do tipo B_xO_y . Adaptado de [16].	25
Figura 5. Diagrama de energia do íon disprósio trivalente (Dy^{3+}). Adaptado de [13].	29
Figura 6. Espectro de absorção do vidro SBAB dopado com Dy^{3+} [59].	30
Figura 7. Espectro de absorção no UV-Vis-NIR da amostra OFB dopada com 1%, em mol, de Dy_2O_3 [13].	31
Figura 8. (a) Espectro de fotoluminescência das amostras LCZSFB:Dy. (b) Diagrama de cromaticidade para todas as amostras LCZSFB:Dy[60].	32
Figura 9. (a) Espectro de emissão normalizado para diferentes concentrações de íons de Dy^{3+} . (b) Diagrama de cromaticidade para as amostras PbFPDy10 e PbFPDy20[61].	33
Figura 10. Espectro de emissão das amostras NAP:Dy excitadas no comprimento de onda de 410 nm[62].	33
Figura 11. Diagrama de cromaticidade dos vidros NAP: Dy^{3+} , com excitação em 410 nm[62].	34
Figura 12. Curvas de decaimento do nível ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ para diferentes concentrações de íons terra rara. O inset representa a variação dos tempos de vida em função da concentração de íons Dy^{3+} [60].	37
Figura 13. Curvas de decaimento para o nível ${}^4F_{9/2}$ dos vidros PKAZF: Dy^{3+} [65].	38
Figura 14. Evolução das lâmpadas. A: Ilustração de iluminação noturna a gás com um manto embebido de óxido de tório (~1880). B: Réplica da lâmpada de Thomas Edison. C: Lâmpada Fluorescente Compacta (LFC). D: Lâmpada de sódio de alta pressão. Adaptado de [33].	40
Figura 15. Produção de luz branca de acordo com o princípio de conversão luminescente. Adaptado de [69].	41
Figura 16. Obtenção de luz branca por meio de combinação de cores. Adaptado de [69].	42
Figura 17. Dispositivos LED e LED-plus-fósforo para fontes de luz branca gerada por meio de fontes di-, tri- e tetra-cromáticas. Adaptado de [66].	43

Figura 18. Temperatura de cor (em Kelvin) de algumas fontes de luz. Adaptado de [71].	45
Figura 19. Ilustração dos processos de transferência de energia entre um íon doador e um íon aceitador: (a) transferência de energia ressonante, (b) não radiativa ressonante, (c) não radiativa assistida por fônons e (d) quenching entre doador e aceitador. Adaptado de [72]......	46
Figura 20. Metodologia de síntese, por melt quenching, das amostras CaBAI dopadas com Dy ₂ O ₃	49
Figura 21. Difração de raios-X - Lei de Bragg. Adaptado de [76]......	51
Figura 22. Representação do modo de vibração tipo Stretching (deformações axiais). Adaptado de [83]......	53
Figura 23. Representação do modo de vibração tipo Bending (deformações angulares). Adaptado de [83].	53
Figura 24. Deconvolução do espectro de FTIR da amostra CaBAI Base utilizando funções Gaussianas.	54
Figura 25. Termograma de DTA para a amostra CaBAI 3Dy.....	56
Figura 26. Montagem da técnica do ângulo de Brewster para determinação do índice de refração das amostras estudadas.	58
Figura 27. Exemplares da curva gerada pelo monitoramento da intensidade do feixe refletido e sua primeira derivada. A curva A representa a medição no sentido horário, enquanto a curva B representa a medição no sentido anti-horário.	59
Figura 28. Esquema de montagem do aparato para as medidas de luminescência.	61
Figura 29. Diagrama de cromaticidade CIE 1931. Adaptado de [87]......	62
Figura 30. Esquema de montagem da medida do tempo de vida radiativo.....	63
Figura 31. Curva de decaimento do tempo de vida radiativo da amostra CaBAI 3Dy.	64
Figura 32. Fotografia de fatias das amostras após etapas de corte e polimento óptico.....	65
Figura 33. Difratogramas de raios X dos vidros CaBAI base e dopados com Dy ₂ O ₃	65
Figura 34. Densidade volumétrica e volume molar de todas as amostras em função da concentração de Dy ₂ O ₃	66
Figura 35. Espectro FTIR dos vidros CaBAI dopados com Dy ₂ O ₃	67
Figura 36. Fração de boros tetracoordenados em função da concentração de Dy ₂ O ₃ . A linha pontilhada é um guia para os olhos.	68
Figura 37. Valores de (A) temperatura de transição vítrea, (B) temperatura de início de cristalização e (C) estabilidade térmica para os vidros CaBAI dopados com disprosio. A linha pontilhada é um guia para os olhos.	70

Figura 38. Índice de refração das amostras CaBAI dopadas com até 5% de Dy ₂ O ₃	71
Figura 39. Polarizabilidade eletrônica em função da concentração de Dy ₂ O ₃	72
Figura 40. Coeficiente de absorção óptica do vidro CaBAI Base na região do UV-Vis-NIR.	73
Figura 41. Coeficiente de absorção óptica das amostras CaBAI dopadas com Dy ₂ O ₃ . Inset: coeficiente de absorção em 1260 nm.....	74
Figura 42. Relação entre o coeficiente de absorção em 1260 nm e o número de íons por cm ³ em função da concentração de Dy ₂ O ₃	75
Figura 43. Espectros de emissão das amostras CaBAI dopadas com Dy ₂ O ₃ até 5% em peso. Excitação em 365 nm.	76
Figura 44. Intensidade de emissão do nível ⁴ F _{9/2} para os níveis (a) ⁶ H _{15/2} e (b) ⁶ H _{13/2} em função da concentração de Dy ₂ O ₃ . A linha pontilhada é um guia para os olhos.	77
Figura 45. Possíveis canais de relaxação cruzada do íon Dy ³⁺ . Adaptado [26].	78
Figura 46. Razão Amarelo/Azul (A ₅₇₅ /A ₄₈₄) para as amostras CaBAI dopadas com Dy ₂ O ₃ , excitadas no comprimento de onda de 365 nm. A linha pontilhada é um guia para os olhos. .	79
Figura 47. Diagrama de cromaticidade CIE 1931 para as amostras CaBAI dopadas com Dy ₂ O ₃ , excitadas no comprimento de onda de 365 nm. A linha tracejada corresponde a região do branco.	80
Figura 48. Espectros de emissão das amostras CaBAI dopadas com Dy ₂ O ₃ até 5% em peso. Excitação em 388 nm.	81
Figura 49. Intensidade de emissão do nível ⁴ F _{9/2} para os níveis (a) ⁶ H _{15/2} e (b) ⁶ H _{13/2} em função do conteúdo de Dy ₂ O ₃ . A linha pontilhada é um guia para os olhos.	82
Figura 50. Razão Amarelo/Azul (A ₅₇₅ /A ₄₈₄) para as amostras CaBAI dopadas com Dy ₂ O ₃ , excitadas no comprimento de onda de 388 nm. A linha pontilhada é um guia para os olhos. .	82
Figura 51. Diagrama de cromaticidade CIE 1931 para as amostras CaBAI dopadas com Dy ₂ O ₃ , excitadas no comprimento de onda de 388 nm. A linha tracejada corresponde a região do branco.	83
Figura 52. Espectro de emissão das amostras CaBAI dopadas com Dy ₂ O ₃ até 5% em peso. Excitação em 405 nm.	85
Figura 53. Intensidade de emissão do nível ⁴ F _{9/2} para os níveis (a) ⁶ H _{15/2} e (b) ⁶ H _{13/2} em função da concentração de Dy ₂ O ₃ . A linha pontilhada é um guia para os olhos.	86
Figura 54. Razão Amarelo/Azul (A ₅₇₅ /A ₄₈₄) para as amostras CaBAI dopadas com Dy ₂ O ₃ , excitadas em 405 nm. A linha pontilhada é um guia para os olhos.....	86

Figura 55. Diagrama de cromaticidade CIE 1931 para as amostras CaBAI dopadas com Dy ₂ O ₃ , excitadas no comprimento de onda de 405 nm.....	87
Figura 56. Comparação da emissão das amostras CaBAI (A) 05Dy e (5Dy) quando excitadas nos comprimentos de onda de 365, 388 e 405 nm.....	88
Figura 57. Diagrama de cromaticidade CIE da amostra CaBAI 3Dy excitada em 365, 388 e 405 nm. À direita, fotografia da amostra (A) CaBAI 3Dy excitada em (B) 365, (C) 388 e (D) 405 nm.	89
Figura 58. Luminescência em função da temperatura para a amostra CaBAI 0.5Dy.	90
Figura 59. Intensidade da emissão em 575 nm (⁴ F _{9/2} → ⁶ H _{13/2}) para as amostras CaBAI 0.5Dy, 2Dy e 5Dy em função da temperatura.	91
Figura 60. Diagrama de energia mostrando absorção ressonante no nível ⁴ F _{7/2} assistida por fônons, para excitação em 405 nm.	92
Figura 61. Espectro de emissão para a amostra CaBAI 0.5Dy com a adição de um LED azul de 405 nm com diferentes intensidades.....	93
Figura 62. Diagrama de cromaticidade CIE para a amostra 3Dy combinada com diferentes intensidades de um LED 405 nm. A seta branca indica o sentido de aumento da intensidade do LED.	94
Figura 63. Temperatura de cor em função da intensidade do LED azul para a amostra CaBAI 3Dy. A linha pontilhada é um guia para os olhos.....	95
Figura 64. Tempo de vida radiativo da emissão a 575 nm em função da concentração de Dy ₂ O ₃	96
Figura 65. Curvas de decaimento do tempo de vida do nível ⁴ F _{9/2} para as amostras CaBAI dopadas com 0,5; 1; 2; 3 e 5%, em peso, de Dy ₂ O ₃	97

Índice de Tabelas

Tabela 1. Períodos e respectivas regiões onde foram desenvolvidas algumas das mais importantes inovações na arte vidreira antiga[31].....	19
Tabela 2. Definições de vidros mais recentes publicados na literatura científica[31].....	21
Tabela 3. Elementos terras raras. Adaptado de [45]......	26
Tabela 4. Coordenadas de cromaticidade, valores da razão Amarelo/Azul e temperatura de cor para as amostras chumbo borofosfato dopadas com Dy ₂ O ₃ [60].	35
Tabela 5. Valores das coordenadas x e y e valores de CCT para as amostras BiNFB:Dy[61].	36
Tabela 6. Composição das amostras CaBAI dopadas com Dy ₂ O ₃	48
Tabela 7. Pureza dos reagentes utilizados na síntese das amostras.	48
Tabela 8. Dados da análise térmica diferencial para os vidros CaBAI em função da concentração de Dy ₂ O ₃	69

Sumário

1.	Introdução.....	16
2.	Considerações gerais	19
2.1.	Vidros.....	19
2.1.1.	Temperatura de transição vítrea (T_g).....	21
2.1.2.	Vidro Cálcio Boroaluminato (CaBAL).....	23
2.2.	Terras raras	26
2.2.1.	Histórico	27
2.2.2.	Vidros dopados com Terras Raras.....	27
2.2.3.	O disprosio.....	28
2.2.4.	Vidros dopados com disprosio	30
2.3.	Iluminação	39
2.3.1.	Histórico	39
2.3.2.	<i>Light Emitting Diode</i> (LED).....	40
2.3.2.1.	LEDs emissores de luz branca (W-LEDs)	41
2.3.2.2.	Luz inteligente (<i>Smart light</i>)	44
2.4.	Modelos de transferência de energia	45
3.	Materiais e métodos.....	48
3.1.	Preparo das amostras	48
3.2.	Caracterizações	50
3.2.1.	Difratometria de Raios-X (DRX)	50
3.2.2.	Densidade volumétrica (ρ).....	51
3.2.3.	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	52
3.2.4.	Análise Térmica Diferencial (DTA).....	55
3.2.5.	Índice de refração (n).....	57
3.2.6.	Espectroscopia de absorção óptica	59
3.2.7.	Luminescência e cromaticidade.....	60

3.2.8. Tempo de vida radiativo	62
4. Resultados e Discussão.....	65
4.1. Difractometria de raios X	65
4.2. Densidade volumétrica (ρ).....	66
4.3. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	67
4.4. Análise Térmica Diferencial (DTA)	69
4.5. Índice de refração (n).....	71
4.6. Coeficiente de absorção óptica (α)	72
4.7. Luminescência e cromaticidade	75
4.7.1. Excitação em 365 nm	75
4.7.2. Excitação em 388 nm	80
4.7.3. Excitação em 405 nm	84
4.7.4. Comparação entre excitações em 365, 388 e 405 nm.....	88
4.8. Luminescência em função da temperatura, com excitação em 405 nm.....	89
4.9. Combinação da emissão das amostras com a emissão de um LED azul	92
4.10. Tempo de vida radiativo.....	95
5. Conclusão	98
6. Perspectivas	99
7. Trabalhos publicados relacionados a esta pesquisa.....	99
Referências	100
Apêndice A.....	112
Apêndice B	113

1. Introdução

O ciclo (ou ritmo) circadiano refere-se ao período ligeiramente maior que 24 horas sobre o qual o ciclo biológico se baseia. O ciclo circadiano é responsável por regular ritmos como digestão, renovação celular e controle da temperatura do organismo[1]. Estes ciclos estão presentes em todos os organismos vivos e praticamente todas as funções fisiológicas exibem ritmicidade circadiana. A sonolência e a insônia, comum em idosos e adolescentes, respectivamente, estão diretamente ligadas ao desajuste deste ciclo[2,3], que por sua vez, é responsável pelo desencadeamento de inúmeras anormalidades como: disfunção do metabolismo, comprometimento cognitivo, anomalias cardiovasculares, além de disfunções gastrointestinais e geniturinárias[4,5].

O sistema de controle do sono é bastante complexo e conta com diversos elementos. O núcleo responsável pela cronobiologia dos mamíferos é o supraquiasmático (NSQ) do hipotálamo, localizado junto ao nervo óptico, área do hipotálamo ligada à retina que recebe informações acerca da incidência de luz, passando-as para o sistema responsável pelo controle do sono. A melatonina, o hormônio do sono[6], obedece ao estímulo do NSQ na ausência de luz e é secretada pela glândula pineal, transformando a informação fótica em estímulo químico para todas as células. A retina, responsável pela leitura da quantidade de luz, se comunica com o NSQ, podendo modificar os ciclos do relógio biológico. Uma luz artificial muito intensa nas primeiras horas do dia adianta o relógio, enquanto uma luz artificial muito intensa no final da tarde atrasa o relógio, fazendo com que o ciclo circadiano se desregule e afete as funções do organismo[7].

A fim de superar esse problema, dispositivos de iluminação inteligentes, conhecidos como *Smart* LEDs, podem auxiliar no estímulo ou supressão da secreção de melatonina, promovendo o ajuste do ciclo circadiano humano. Essas fontes de iluminação são capazes de simular de forma artificial a luz solar, modulando sua temperatura de cor e ajustando sua intensidade. Desta forma, as anormalidades provocadas pelo desajuste do ciclo circadiano podem ser prevenidas ou até mesmo curadas[7].

Dentre os vários tipos de materiais conversores (fósforos, semicondutores, dentre outros), o fósforo cristalino YAG:Ce³⁺ é bastante utilizado na obtenção de luz branca quando excitado por um chip LED ultravioleta (UV) de InGaN (Nitreto de Índio e Gálio). Esses dispositivos, no entanto, em sua grande maioria são encapsulados com uma resina epóxi que, com o aumento da temperatura provocada pelo chip LED, pode sofrer deterioração, reduzindo

a qualidade e a intensidade da luz emitida. Uma alternativa simples e viável para substituir os fósforos cristalinos é a utilização de sistemas vítreos dopados com íons de terras raras, como disprósio, európio, cério, túlio, hólmio, praseodímio, dentre outros[8–12]. Esses materiais possuem elevada transparência, são de fácil fabricação, apresentam baixo custo de produção, além de exibir alta estabilidade térmica. A integração do vidro dopado com o chip LED pode ser realizada moldando o vidro na forma de uma lente sobre o chip, em que, além de substituir o encapsulamento convencional, o vidro atuará como uma camada de proteção, descartando a adição de um encapsulamento extra[13–15].

Os vidros apresentam algumas propriedades únicas não encontradas em nenhum outro material de engenharia. A excelente combinação de dureza, transparência à temperatura ambiente, aliada a resistência mecânica e a corrosão são essenciais para várias aplicações. Além disso, de modo geral, materiais vítreos são bons isolantes elétricos e apresentam uma maior resistência a ataques químicos quando comparado aos materiais policristalinos. Considerando as inúmeras possibilidades de aplicação desses materiais na engenharia e tecnologia, o estudo de suas propriedades é de grande importância[16,17]. Nos últimos anos, avanços notáveis no desenvolvimento de novos sistemas vítreos têm sido reportados na literatura científica[18–20]. O esforço contínuo no desenvolvimento e estudos das propriedades de novos sistemas vítreos são de suma importância, haja vista o papel que esses materiais desempenham nas indústrias de tecnologia.

Dentre os sistemas vítreos mais estudados, e objeto de estudo neste trabalho, está o sistema vítreo cálcio-boroaluminato, mais conhecido como CaBAI. O vidro CaBAI apresenta temperatura de transição vítrea de aproximadamente 600 °C e baixa temperatura de síntese (~1200 °C), quando comparado com vidros silicatos, que apresentam um ponto de fusão de aproximadamente 1600 °C[21]. Vidros desse sistema apresentam a composição $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, e contam com uma excelente combinação de propriedades química, mecânica, térmica e óptica, além de boa capacidade de incorporação de dopantes[22,23]. Neste trabalho, fez-se a adição do composto fluoreto de cálcio (CaF_2) à composição do vidro CaBAI com a finalidade de promover a redução da energia de fônons, o que por sua vez, melhora a eficiência luminescente do material. Além disso, o CaF_2 é considerado um agente finalizante, que promove a diminuição da viscosidade do vidro, auxiliando no processo de remoção de bolhas durante o processo de fusão do material[24].

A fim de ampliar o leque de aplicações tecnológicas desses materiais, é necessária a realização da dopagem do vidro, sendo os elementos terras raras os mais utilizados para este

fim. Esses elementos, quando adicionados aos sistemas vítreos, podem promover alterações nas propriedades ópticas, estruturais e térmicas do material[25].

Dentre os íons terra raras, o disprósio, na sua forma trivalente (Dy^{3+}), é comumente utilizado em inúmeras aplicações na área da fotônica por apresentar boa interação com grande quantidade de matrizes vítreas, absorção no ultravioleta e boa qualidade de emissão na região espectral do visível[26–28]. Por apresentar emissão nessa região do espectro, mais precisamente nos comprimentos de onda 486 (azul) e 576 nm (amarelo), relativos às transições $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ e $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$, respectivamente, o disprósio vem sendo estudado como um possível ativador em dispositivos emissores de luz branca[29,30].

Neste contexto, a proposta principal deste trabalho é a síntese e a caracterização espectroscópica e óptica de uma série de amostras do sistema CaBAI dopadas com 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 e 5,0 % em peso de Dy_2O_3 , a fim de avaliar sua potencialidade para construção de dispositivos fotônicos, em especial, dispositivos emissores de luz branca (W-LEDs) e dispositivos de iluminação inteligentes (*Smart LEDs*).

2. Considerações gerais

2.1. Vidros

Apesar da extensa utilização no dia-a-dia, seja em utensílios domésticos, na indústria da construção civil ou em automobilística, muitas vezes a importância do vidro passa despercebida. Seja qual for a nossa necessidade, é bastante comum ter em mãos a possibilidade de usá-los nos mais diferentes contextos.

Desde a sua descoberta, atribuída aos fenícios, o vidro despertou a curiosidade de inúmeros povos, que viram no material a possibilidade de construção de ânforas (vasos antigos), utensílios para decoração, armas e imitação de joias, utilizando as mais diferentes técnicas de confecção. Na Tabela 1, está apresentada uma sequência cronológica (resumida) de acontecimentos que marcaram o avanço no domínio da arte de fazer vidro[31].

Tabela 1. Períodos e respectivas regiões onde foram desenvolvidas algumas das mais importantes inovações na arte vidreira antiga[31].

Período	Região	Desenvolvimento
8000 a.C.	Síria(?)	Primeira fabricação de vidros pelos fenícios
7000 a.C.	Egito	Fabricação dos vidros antigos
3000 a.C.	Egito	Fabricação de peças de joalheria e vasos
1000 a.C.	Mediterrâneo	Fabricação de grandes vasos e bolas
669-626 a.C.	Assíria	Formulações de vidro encontradas nas tábuas da biblioteca do Rei Assurbanipal
100	Alexandria	Fabricação de vidro incolor
200	Babilônia e Sidon	Técnica de sopragem de vidro
1000-1100	Alemanha, França	Técnica de obtenção de vitrais
1200	Alemanha	Fabricação de peças de vidro plano com um dos lados cobertos por uma camada de chumbo - antimônio: espelhos
1688	França	Fabricação de espelhos com grandes superfícies

O primeiro estudo objetivando compreender o vidro data de 1830, quando Michael Faraday, considerado um dos cientistas mais influentes de todos os tempos, definiu os vidros como sendo materiais “mais aparentados a uma solução de diferentes substâncias do que um composto em si”[21,31].

Por volta de um século mais tarde (1921), Lebedev, ao tentar explicar a estrutura dos vidros propôs a “Hipótese do Cristalito”. Nessa suposição, o cientista considerava os vidros como “um fundido comum consistindo de cristais altamente dispersos”. Atualmente, essa hipótese não é mais considerada válida para explicar a estrutura dos vidros, uma vez que os primeiros resultados de métodos estruturais realizados em vidros com base na difração de raios-X demonstraram o caráter amorfo da estrutura[31].

Em 1932, William Houlder Zachariasen, renomado físico Norueguês-Americano, publicou o artigo *The Atomic Arrangement in Glass*[32], no qual propôs que “o arranjo atômico em vidros era caracterizado por uma rede tridimensional estendida, a qual apresentava ausência de simetria e periodicidade”. Ainda neste trabalho, Zachariasen afirma que a presença ou ausência de periodicidade e simetria a longo alcance seria um ponto determinante que diferenciaria um vidro de um cristal.

Na Figura 1 estão ilustradas as redes para um arranjo do tipo cristalino (simétrico e periódico) para um cristal com composição A_2O_3 (A) e para um material amorfo do mesmo composto (B), em que fica evidente a ausência de periodicidade e simetria.

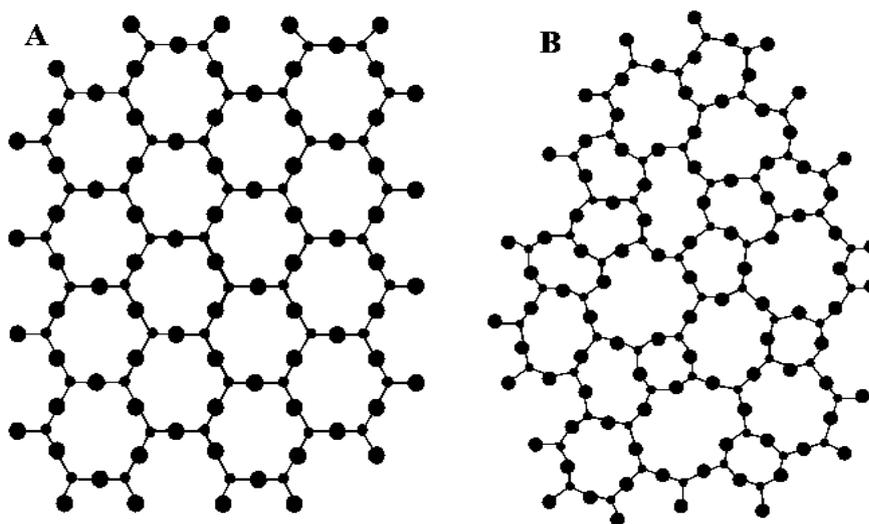


Figura 1. A: representação bidimensional do arranjo cristalino periódico e simétrico de um cristal com composição A_2O_3 ; B: representação bidimensional da rede do vidro de mesma composição (A_2O_3). Adaptado de [21].

Ao observar os relatos encontrados na literatura científica, é possível concluir que a definição de vidro é algo que evolui constantemente. Na Tabela 2 estão apresentadas algumas das mais recentes e aceitas definições sobre materiais vítreos.

Tabela 2. Definições de vidros mais recentes publicados na literatura científica[31].

Ano	Autor	Conceito
1990	Elliott	“Vidros são materiais amorfos que não apresentam ordem translacional de longo alcance (periodicidade), característica de um cristal. Os termos amorfo e sólido não-cristalino são sinônimos nesta definição. Um vidro é um sólido amorfo que exhibe uma transição vítrea”.
1991	Zarzycki	“Um vidro é um sólido não-cristalino exibindo o fenômeno de transição vítrea”.
1994	Doremus	“Vidro é um sólido amorfo. Um material é amorfo quando não tem ordem à longa distância, isto é, quando não há uma regularidade no arranjo dos constituintes moleculares, em escala maior do que algumas vezes o tamanho desses grupos. Não é feita distinção de palavra”.
1994	Varshneya	“Vidro é um sólido que tem estrutura do tipo de um líquido, um sólido “não-cristalino” ou simplesmente um sólido amorfo, considerando a característica de amorfo como uma descrição da desordem atômica mostrada pela técnica de difração de raios X”.
1997	Shelby	“Vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem de longo alcance e de periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material inorgânico, orgânico ou metal, formado por qualquer técnica, que exhibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro.”
2017	Zanotto	“O vidro é um estado da matéria condensada fora do equilíbrio termodinâmico, não cristalino, que exhibe 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 final, para tempos infinitamente longos, é cristalizar.”

Algumas distinções entre as definições acima apresentadas podem ser encontradas, porém todas elas concordam que o vidro: é um sólido não-cristalino ausente de periodicidade e simetria de longo alcance, exhibe um fenômeno conhecido como transição vítrea (T_g) e podem ser obtidos a partir de qualquer material, sendo ele orgânico, inorgânico ou metálico.

2.1.1. Temperatura de transição vítrea (T_g)

Como descrito no item anterior, vidros são considerados sólidos originados de líquidos “resfriados” até a solidificação (vidros obtidos pela metodologia *sol-gel* são uma exceção), não

apresentando ordem atômica a longas distâncias, exibindo uma estrutura diferente dos sólidos cristalinos, sendo então chamados de sólidos não-cristalinos.

Por serem originados de líquidos “resfriados” é comum se deparar com a comparação vidros vs líquidos. Isto acontece em razão do arranjo dos átomos no estado vítreo apresentarem similaridades com o arranjo exibido pelos átomos no estado líquido. Este mesmo arranjo é bastante parecido com o arranjo exibido pelo líquido pouco antes de atingir a faixa de temperaturas conhecida como transição vítrea (T_g , do inglês *Glass Transition Temperature*).

Na Figura 2 está apresentado o diagrama Volume vs. Temperatura que ilustra a diferença na obtenção de um sólido cristalino e de um sólido não-cristalino.

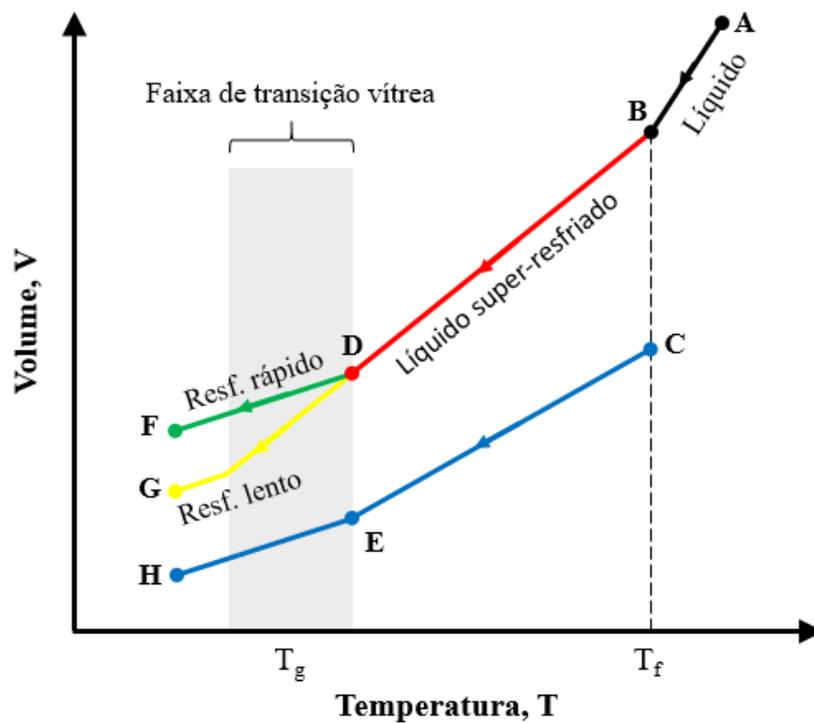


Figura 2. Diagrama Volume vs. Temperatura. A diferença entre um sólido cristalino e um sólido não-cristalino. Adaptado de [33].

Considerando um material que se encontra no estado líquido por ser submetido a elevadas temperaturas, tendo sua temperatura gradativamente reduzida até alcançar seu ponto de fusão (T_f), este poderá apresentar diferentes arranjos atômicos, a depender da taxa de resfriamento ao qual será submetido.

Se resfriado a partir do ponto A, em que se encontra ainda líquido, este terá seu volume reduzido gradativamente ao longo da linha AB, representada pela cor preta. Ao ser resfriado, a partir do ponto B, dois fenômenos distintos podem ocorrer:

- Fenômeno A: Se a taxa de resfriamento for lenta, o líquido será submetido ao processo de cristalização a partir da T_f (Temperatura de fusão). O volume, neste momento, sofre uma redução acentuada, aqui representada pela linha pontilhada BC. Posteriormente, ocorrerá uma redução na temperatura e o sólido se contraíra (diminuição do volume). Este comportamento é representado pela curva CE e EH. Por meio da ocorrência deste fenômeno, obtém-se um material cristalino.
- Fenômeno B: Para o caso de uma taxa de resfriamento relativamente rápida, o processo de cristalização não ocorrerá em T_f , como aconteceu no fenômeno A. Neste caso, o material passa de um estado líquido (AB) para um estado de líquido super-resfriado (BD, curva vermelha). Na medida em que a temperatura em B é reduzida para a temperatura em D, ocorre um crescente aumento da viscosidade do material. É neste momento que o movimento de translação das moléculas começa a se tornar mais difícil até que, na faixa da transição vítrea, ocorre uma mudança brusca no material, fazendo com que sejam bloqueados os movimentos de rotação e translação das moléculas. Os dois caminhos (DF, verde e DG, amarelo) ilustrados referem-se a um resfriamento mais rápido e um resfriamento mais lento, respectivamente, que irá depender da taxa de resfriamento a qual o material será submetido[33].

2.1.2. Vidro Cálcio Boroaluminato (CaBAI)

Ao tratar de materiais vítreos para aplicações especiais, a composição química do material exerce um papel de extrema importância na definição de suas propriedades finais. Os materiais utilizados na produção dos vidros são comumente divididos em três categorias: formadores de rede, modificadores de rede e espécies intermediárias. Estes últimos podem atuar tanto como formadores quanto modificadores de rede.

Neste trabalho fazemos o uso de um formador, o óxido de boro (B_2O_3), um intermediário, o óxido de alumina (Al_2O_3), dois modificadores de rede, o óxido e o fluoreto de

cálcio, além do elemento terra rara (Dy_2O_3). Por ser formada majoritariamente pelo formador de rede B_2O_3 , a estrutura química do vidro em estudo será discutida em termos deste composto.

Produzido pela primeira vez pelo Sir Herbert Jackson, por volta de 1918, na *British Association Scientific Instruments Research* (Associação Britânica de Pesquisa de Instrumentos Científicos), o sistema vítreo Cálcio Boroaluminato (CaBAI) apresentou, dentre outras coisas, uma elevada resistência elétrica. Por este motivo, as propriedades elétricas do vidro CaBAI foram estudadas por Owen, que reportou que o sistema atuava como um “quase” isolante[16].

Em razão da sua elevada força de ligação, pequeno tamanho de cátion e baixo ponto de fusão, o óxido de boro é considerado um dos elementos mais importantes da classe dos formadores de rede. Esse composto vem sendo utilizado como formador em matrizes vítreas por inúmeros cientistas a fim de obter materiais com propriedades físicas e químicas adequadas para aplicações em dispositivos de alta tecnologia[18,34–38].

O óxido de boro, na sua forma cristalina, se apresenta tricoordenado pelo oxigênio em uma configuração planar, em que o boro (B) ocupa o centro do triângulo e os oxigênios (O) ficam posicionados nos vértices. Segundo Shelby[21], o bloco de construção básico desta rede é plano (bidimensional) em vez de tridimensional, sendo esta última desenvolvida ao “amassar” a rede da mesma forma que um desenho bidimensional em uma folha de papel se transforma em tridimensional quando o papel é amassado. Este bloco de construção básico (BO_3), quando interconectada pelos seus vértices por meio de oxigênios ligantes, forma o anel de boroxol (B_3O_6) (Figura 3).

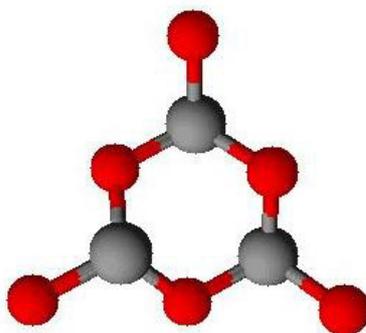


Figura 3. Anel de boroxol. Adaptado de [16]

Como resultado da configuração planar, tendo a terceira dimensão construída por meio de ligações de van der Waals, e sendo essas muito fracas e facilmente rompidas, a temperatura de transição vítrea (T_g) para um vidro puramente constituído de óxido de boro é de apenas 260

°C, enquanto para um vidro constituído majoritariamente de sílica vítrea a T_g é de 1100 °C em razão da sua estrutura verdadeiramente tridimensional[21].

A depender da estequiometria da amostra, as unidades fundamentais de formação (BO_3 e BO_4) podem ser combinadas de forma arbitrária a fim de formar as estruturais especiais. Essas estruturas apresentam uma maior conectividade que os anéis de boroxol. Algumas dessas estruturas estão apresentadas na Figura 4. A composição dessas estruturas é do tipo B_xO_y , e o número de unidades estruturais depende diretamente da natureza e da composição do vidro[16,21,39–41].

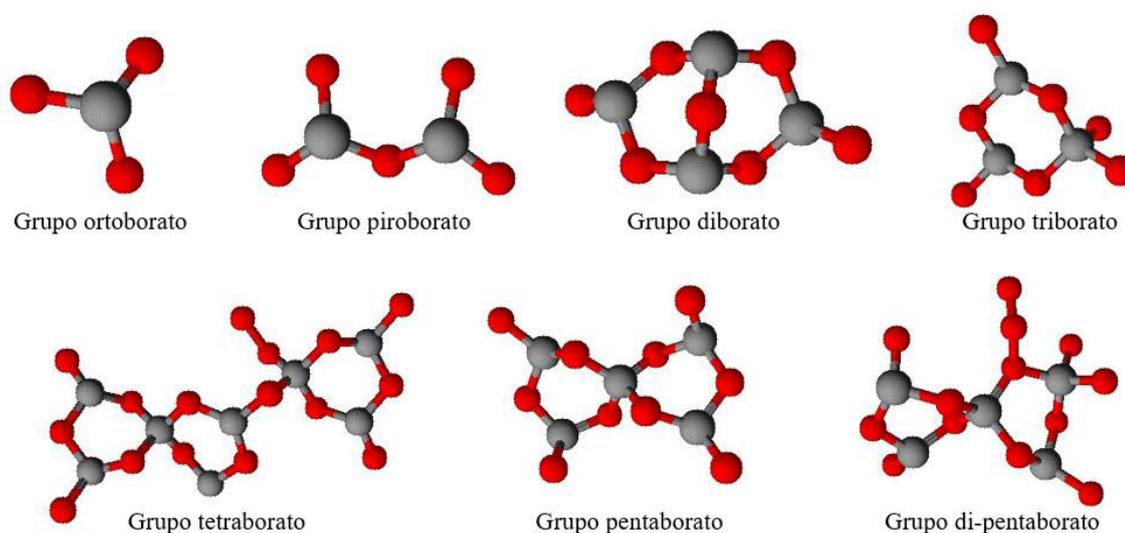


Figura 4. Estruturas especiais do tipo B_xO_y . Adaptado de [16].

Na ilustração, as esferas de cor cinza representam os átomos de boro e as esferas de cor vermelha representam os átomos de oxigênio. A ligação do oxigênio com os demais átomos de boro não aparecem na ilustração.

A existência de tais grupos é comprovada atualmente devido ao avanço das técnicas espectroscópicas como Raman, Infravermelho (IR) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN), juntamente com dados cristalográficos já disponíveis. [40,42–45].

2.2. Terras raras

Caracterizados pelo preenchimento progressivo das subcamadas 4f de suas configurações eletrônicas, os elementos terras raras são compostos por quinze membros da série Lantanídica (número atômico Z de 57 a 71), além de dois membros do grupo IIIB (Escândio e Ítrio) que possuem a camada eletrônica 4f completa[46]. A configuração eletrônica, bem como o estado fundamental de cada elemento lantanídeo, está apresentada na Tabela 3.

Tabela 3. Elementos terras raras. Adaptado de [46].

Elemento	Z	Configuração eletrônica do átomo	Íon trivalente	Estado fundamental
Cério	58	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	4F ₁	² F _{5/2}
Praseodímio	59	[Xe] 4f ³ 6s ²	4F ₂	³ H ₄
Neodímio	60	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	4F ₃	⁴ I _{9/2}
Promécio	61	[Xe] 6s ² 4f ⁵	4F ₄	⁵ I ₄
Samário	62	[Xe] 6s ² 4f ⁶	4F ₅	⁶ H _{5/2}
Európio	63	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	4F ₆	⁷ F ₀
Gadolínio	64	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	4F ₇	⁸ S _{7/2}
Térbio	65	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	4F ₈	⁷ F ₆
Disprósio	66	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	4F ₉	⁶ H _{15/2}
Hólmio	67	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	4F ₁₀	⁵ I ₈
Érbio	68	[Xe] 4f ¹² 6s ²	4F ₁₁	⁴ I _{15/2}
Túlio	69	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	4F ₁₂	³ H ₆
Itérbio	70	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	4F ₁₃	² F _{7/2}
Lutécio	71	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹	4F ₁₄	¹ S ₀

Do total de 17 elementos considerados terras raras, somente 13 deles apresentam propriedades luminescentes, sendo o Escândio, Ítrio, Lantânio e o Lutécio, opticamente inativos. Os elementos Escândio e Ítrio possuem suas camadas incompletas (3d e 4d, respectivamente), o que permite que façam parte das ligações químicas, uma vez que são camadas externas. O elemento Lantânio não possui elétrons no nível 4f e o Lutécio tem sua subcamada totalmente preenchida. Em contrapartida, os demais apresentam níveis 4f desocupados, fazendo com que os elétrons localizados nesta camada possam ser promovidos a estes níveis por meio da absorção de radiação eletromagnética[46].

2.2.1. Histórico

O termo “terra”, criado pelos químicos da Grécia Clássica, fazia referência a toda substância que não pudesse ser separada pelos métodos de fusão disponíveis na época. Essa definição perdurou até meados do século XVIII.

Em 1794, o químico finlandês Johann Gadolin, conhecido como o primeiro cientista a observar terras raras na forma de óxido, estudava um mineral sueco raro quando acreditou ter descoberto um novo óxido (Terra) em forma impura, batizando-o de Itérbia (nome do vilarejo onde o óxido foi encontrado-*Ytterby*). Anos mais tarde, um grupo de cientistas ao estudar esse mesmo mineral (agora chamado de Gadolinita em homenagem a Gadolin), descobriu um outro óxido que ficou conhecido como Céria, batizado em razão da descoberta do asteroide Ceres em 1801[46].

Considerando que tanto a Ítria quanto a Céria foram descobertas em um mineral raro, estas ficaram conhecidas como Terras Raras. Em 1808, após um período confuso na história dos elementos, o químico inglês Humphrey Davy mostrou que as Terras eram apenas óxidos e poderiam ser encontrados em muitos outros minerais. Mais tarde, os óxidos dos elementos Ítria e Céria foram batizados de Ítrio e Cério[46].

Por volta de 1840, o químico sueco Carl Gustaf Mosander descobriu que os elementos Ítria e Céria eram na verdade uma mistura de outros óxidos, descobrindo assim a Érbia e a Térbia, encontrados na Ítria, e a Lantânia e a Didímia, encontradas na Céria. A determinação de todos os elementos terras raras que compõe a tabela periódica atual só foi possível após o aperfeiçoamento das técnicas de separação. Apesar da denominação, a reserva natural desses elementos é relativamente grande[46].

2.2.2. Vidros dopados com Terras Raras

Até pouco tempo atrás, considerável parte dos estudos espectroscópicos acerca dos íons de terra rara era realizada em hospedeiros de natureza cristalina, uma vez que estes apresentavam transições bastante estreitas. Em contrapartida, atualmente, o interesse prático em materiais de natureza amorfa (ou vítrea) tem revertido essa situação, considerando que nestes materiais a vizinhança de cada íon de terra rara não é necessariamente a mesma. Essa mudança ocorreu principalmente em razão do início da utilização de vidros dopados com terras raras na construção de dispositivos laser[46,47].

Levando em consideração que os materiais vítreos apresentam ausência completa de ordem de longo alcance e de periodicidade, cada íon ativador se encontraria em uma vizinhança distinta, fazendo com que a perturbação do hamiltoniano de íon livre varie de íon para íon, gerando conjuntos de níveis energéticos distintos, separados por pequenos valores de energia.

Em nível microscópico esse fenômeno provoca um alargamento espectral das linhas de energia dos íons terras raras, possibilitando o uso desses materiais em um grande número de aplicações na área da fotônica e optoeletrônica, sendo utilizados na construção de amplificadores ópticos, dispositivos de vídeo, sensores, lasers de estado sólido, dispositivos de alta densidade de memória óptica, fibra óptica, amplificadores de comunicação, diodos emissores de luz (LEDs), dentre outros[45,48,49].

2.2.3. O disprósio

O terra rara disprósio, representado na tabela periódica pelo símbolo Dy, possui número atômico 66 ($[Xe] 4f^{10} 6s^2$), massa atômica de 162,5 g/mol, ponto de fusão de 1685 K e ponto de ebulição de 2840 K. É comumente encontrado no estado de oxidação 3+, porém pode se apresentar com valências 2+ ou 4+[50].

Descoberto em 1886, por Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran, químico francês, o disprósio era considerado uma impureza da Érbia, o óxido de érbio. Anos mais tarde (1906), o metal foi isolado por Georges Urbain, ficando comercialmente disponível apenas em 1950, com o desenvolvimento de um processo de troca iônica da areia monazítica, material rico em elementos terras raras[51].

Atualmente, o disprósio possui algumas importantes aplicações industriais e tecnológicas. Na forma de metal, o disprósio é usado na construção de ímãs permanentes em razão da sua força paramagnética e alta durabilidade sob altas temperaturas. Essas características o fazem uma matéria-prima extensivamente usada no mercado de motores de alta eficiência usados em veículos híbridos e elétricos, em geradores de turbinas eólicas e unidades de disco rígido. Já na forma de óxido, o disprósio é usado como dopante em capacitores especiais para a indústria eletrônica[52].

Por apresentar emissão na região do visível, o íon disprósio trivalente, com configuração eletrônica $^4F_{9/2}$, tem sido utilizado em aplicações em materiais utilizados na retenção de elétrons (*electron trapping*) e conversores de luz (quando combinados com outros íons terras raras). Além disso, o íon Dy^{3+} tem sido utilizado como um “sensor de campo local” no interior de

materiais luminescentes, em razão da presença de uma transição hipersensível (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$) a modificações no ambiente no qual está inserido[53–56].

Entre os íons terras raras, o disprosio (Dy^{3+}) é um dos íons mais estudados por apresentar propriedades ópticas interessantes com emissões nas regiões do visível (Vis) e no infravermelho próximo (NIR). A emissão na região do visível vem sendo utilizada no desenvolvimento de displays comerciais e sensores ópticos[57]. Outra aplicação importante relacionada ao Dy^{3+} é na indústria de telecomunicações, em razão das inúmeras emissões na região do infravermelho próximo (NIR)[58].

Além dessas aplicações, a combinação apropriada das duas fortes emissões na região do visível, uma na região do azul, referente à transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ (~485 nm) e uma na região do amarelo, relativa à transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ (~575 nm), é utilizada em diodos emissores de luz branca, substitutos das lâmpadas convencionais incandescentes e fluorescentes[56].

Na Figura 5 está apresentado o diagrama de energia do Dy^{3+} , em que é possível observar as 14 transições do nível fundamental ${}^6H_{15/2}$ para os níveis excitados ${}^6H_{13/2}$, ${}^6H_{11/2}$, ${}^6F_{11/2}$, ${}^6F_{9/2}$, ${}^6F_{7/2}$, ${}^6F_{5/2}$, ${}^6F_{3/2}$, ${}^4F_{9/2}$, ${}^4I_{15/2}$, ${}^4G_{11/2}$, ${}^4F_{7/2}$, ${}^4P_{3/2}$, ${}^6P_{7/2}$ e ${}^4M_{17/2}$ (Absorção). Além disso, estão apresentadas algumas das principais linhas de excitação utilizadas para obtenção de luz branca e por fim, as emissões geradas a partir do nível ${}^4F_{9/2}$ para os níveis ${}^6H_{15/2}$ (azul), ${}^6H_{13/2}$ (amarelo), ${}^6H_{11/2}$ (laranja) e ${}^6F_{11/2}$ (vermelho)[13].

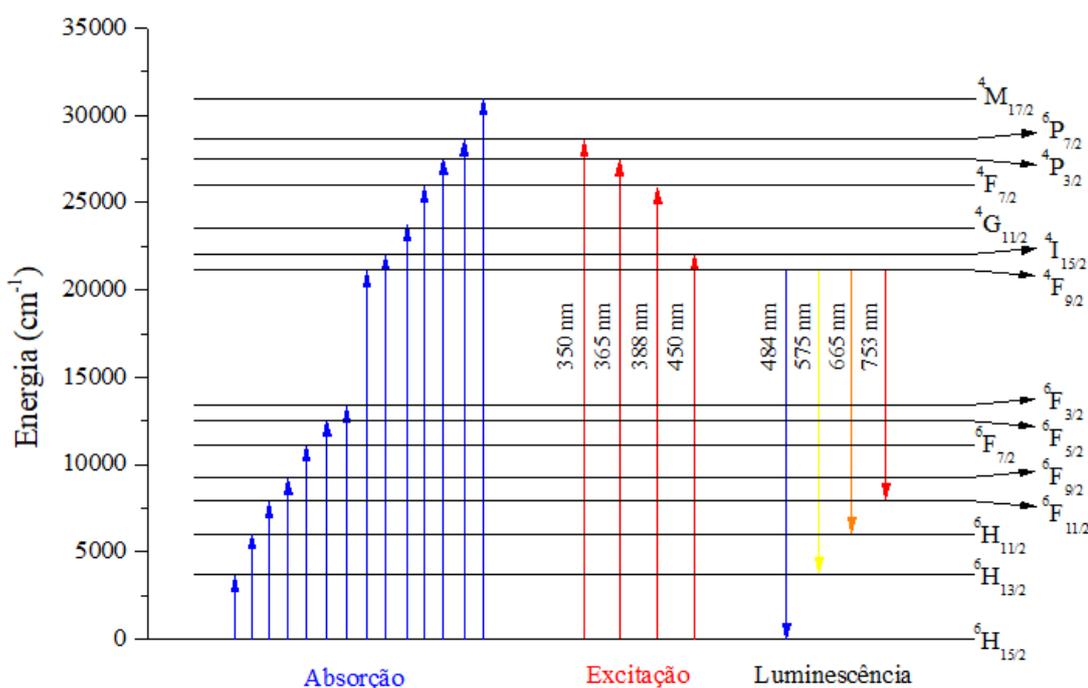


Figura 5. Diagrama de energia do íon disprosio trivalente (Dy^{3+}). Adaptado de [13].

2.2.4. Vidros dopados com disprósio

As propriedades espectroscópicas e ópticas de vidros dopados com Dy^{3+} são objetos de estudos de inúmeros trabalhos reportados na literatura, em que uma ampla variedade de sistemas vítreos é usada como hospedeiras para estes íons.

Yan e colaboradores [59] em seu trabalho intitulado “*Optical Properties of Dy^{3+} Doped in Boroaluminosilicate Glass*”, investigaram as propriedades espectroscópicas de vidros Boroaluminosilicato dopados com íons Dy^{3+} . Na Figura 6, está apresentado o espectro de absorção da amostra dopada com 4%, em mol, do óxido desse íon.

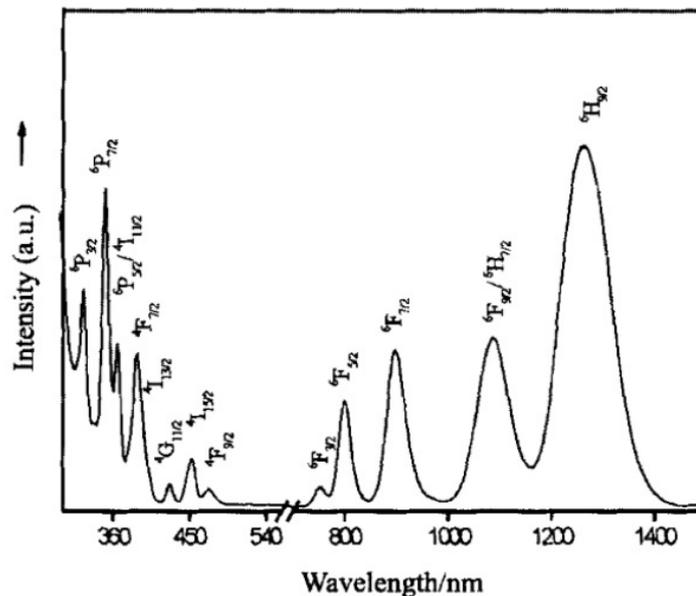


Figura 6. Espectro de absorção do vidro SBAB dopado com Dy^{3+} [59].

É possível observar a presença de treze bandas na região espectral de 300-1500 nm. A configuração eletrônica do íon de disprósio trivalente é $4f^9 5s^2 5p^6$, favorecendo um grande número de transições que tem o nível $6H_{15/2}$ como estado fundamental. Desta forma, o Dy^{3+} pode ser utilizado em inúmeras aplicações, por apresentar bandas de absorção na região do visível e no infravermelho próximo.

Mahamuda e colaboradores[13], em seu trabalho intitulado *Lasing potentialities and white light generation capabilities of Dy^{3+} doped oxy-fluoroborate glasses*, estudaram as propriedades ópticas e fluorescentes desses materiais, a fim de identificar o melhor vidro para aplicação em dispositivos laser (de estado sólido) e também para LEDs emissores de luz branca. O espectro de absorção óptica das amostras estudadas está apresentado na Figura 7.

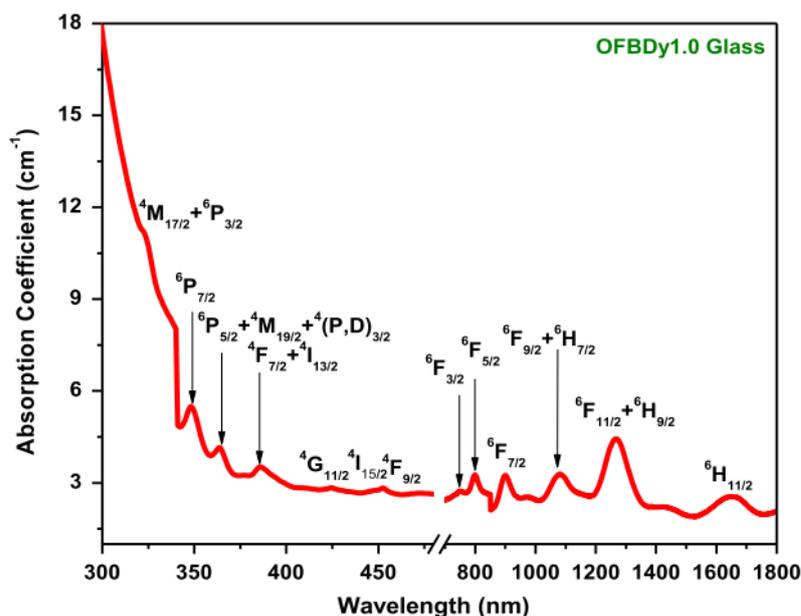


Figura 7. Espectro de absorção no UV-Vis-NIR da amostra OFB dopada com 1%, em mol, de Dy_2O_3 [13].

Na Figura 7, é possível observar as transições características do íon Dy^{3+} , do nível fundamental ${}^6\text{H}_{15/2}$ para os níveis excitados. Um total de 14 bandas são observadas na região UV-Vis-NIR entre 300-1800 nm. Por meio das caracterizações realizadas, os autores concluíram que o vidro OFB dopado com 1%, em mol, de Dy_2O_3 pode ser utilizado para emissão laser na região do amarelo (~576nm) quando excitado no comprimento de onda de 410 nm.

Madhukar e colaboradores[60] estudaram o sistema vítreo chumbo sódio fluoroborato dopado com íons de Dy^{3+} , avaliando as propriedades espectroscópicas e fotoluminescentes desses materiais. Na Figura 8 (a) (esquerda) e (b) (direita) estão apresentados o espectro de emissão e o diagrama de cromaticidade das amostras estudadas.

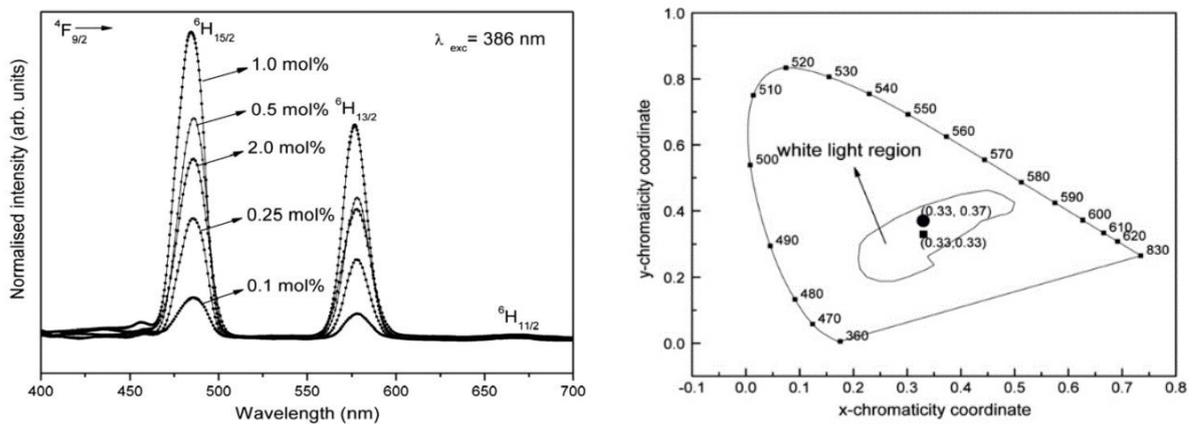


Figura 8. (a) Espectro de fotoluminescência das amostras LCZSFB:Dy. (b) Diagrama de cromaticidade para todas as amostras LCZSFB:Dy[60].

Na Figura 8, é possível identificar as transições características do íon de Dy^{3+} na região do visível. O *quenching* de emissão é observado para concentrações superiores a 1,0% em mol de Dy_2O_3 , apresentando redução na intensidade luminescente a partir dessa concentração. O diagrama de cromaticidade, obtido a partir do espectro de emissão, indica que as amostras apresentam uma coloração dentro da região do branco do diagrama, quando excitadas em 386 nm, apresentando potencial para aplicação em dispositivos emissores de luz branca.

Kesavulu e Jayasankar [61], estudaram as propriedades ópticas e espectroscópicas de vidros chumbo fluorofosfato (LFP) dopados com Dy_2O_3 . Na Figura 9 (a), a esquerda, está apresentado o espectro de emissão das amostras dopadas com até 2% em mol de Dy_2O_3 . É possível observar a presença das duas principais bandas características do íon Dy^{3+} (em ~485 e 575 nm). Um aumento na intensidade luminescente pode ser observado à medida que se aumenta a concentração de Dy_2O_3 nas amostras até a concentração de 1% em mol. A partir dessa concentração, a emissão apresenta um decréscimo. Na Figura 9 (b), a direita, está apresentado o diagrama de cromaticidade CIE, obtido a partir dos espectros de emissão.

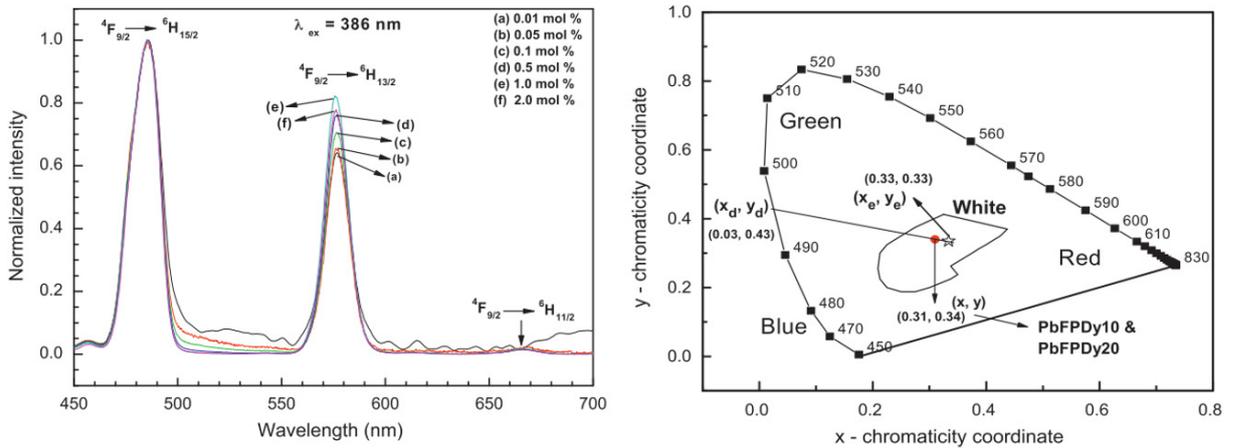


Figura 9. (a) Espectro de emissão normalizado para diferentes concentrações de íons de Dy^{3+} .
 (b) Diagrama de cromaticidade para as amostras PbFPDy10 e PbFPDy20[61].

Pela Figura 9 (b), nota-se que a localização das coordenadas de cromaticidade encontram-se na região do branco, bastante próximas às coordenadas do branco ideal (0,33; 0,33), indicando que os vidros PbFPDy10 (1%, em mol, de Dy_2O_3) e PbFPDy20 (2%, em mol, de Dy_2O_3) podem ser utilizados no desenvolvimento de dispositivos que emitem luz branca.

Reddy e colaboradores[62], estudaram a dependência da concentração de Dy^{3+} nas propriedades ópticas de vidros sódio alumínio-fosfato (NAP). Na Figura 10 estão apresentados os espectros de emissão das amostras NAP dopadas com até 5%, em peso, de Dy_2O_3 .

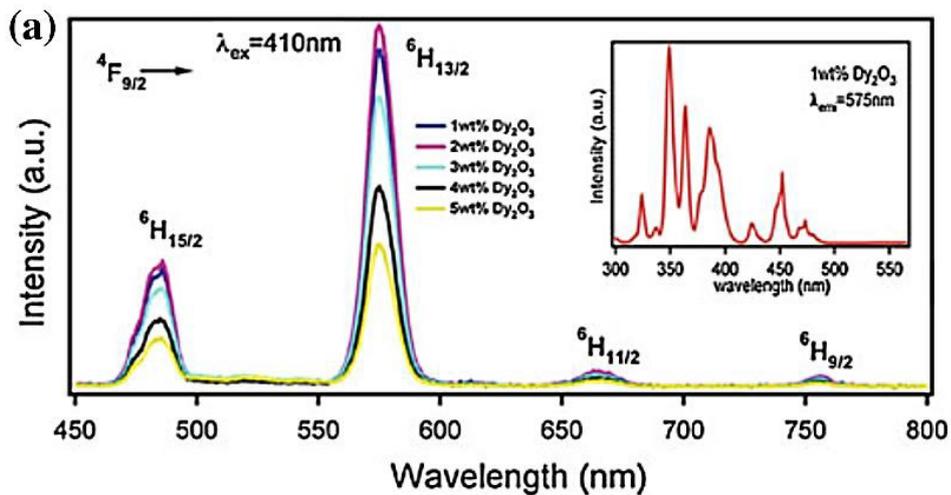


Figura 10. Espectro de emissão das amostras NAP:Dy excitadas no comprimento de onda de 410 nm[62].

É possível observar a presença das quatro bandas características do íon Dy^{3+} na região do visível, relativas às transições ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ (~484 nm), ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ (~575 nm), ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ (~665 nm) e ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ (~750 nm). O *quenching* de emissão para as amostras NAP:Dy é observado na concentração de 2% em peso do óxido do terra rara. Na Figura 11 está apresentado o diagrama de cromaticidade para as amostras NAP:Dy.

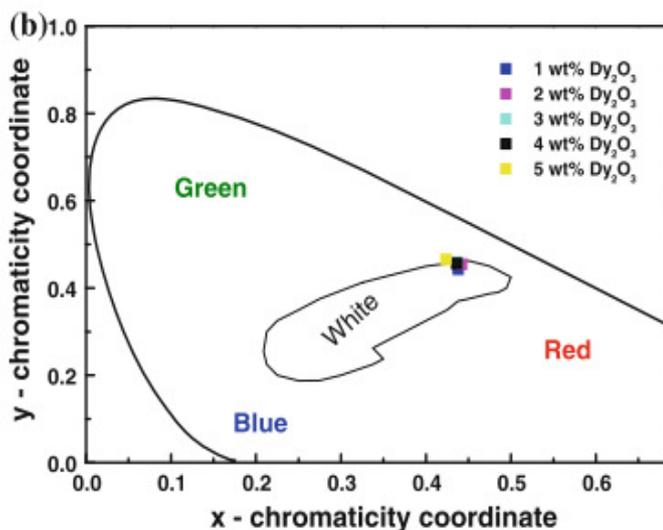


Figura 11. Diagrama de cromaticidade dos vidros NAP: Dy^{3+} , com excitação em 410 nm[62].

As coordenadas x e y para todas as amostras NAP dopadas com Dy_2O_3 ficaram situadas no limite da região considerada de coloração branca. Esse comportamento se deve a maior intensidade da transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ (amarelo) quando comparada a ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ (azul). Como resultado, elevados valores da razão Amarelo/Azul ($\geq 2,9$) foram encontrados pelos autores. Desta forma, os autores concluem que estudos adicionais devem ser realizados, ajustando a composição do vidro, bem como modificando a emissão por meio de codopagem.

No trabalho “*Spectroscopic investigation on thermally stable Dy^{3+} doped zinc phosphate glass for white light emitting diodes*”[63], os autores Jha e Jayasimhadri, estudaram as propriedades estruturais, espectroscópicas e fotoluminescentes do sistema P_2O_5 -PbO-ZnO dopado com íons Dy^{3+} . A razão Amarelo/Azul foi calculada para quatro diferentes excitações, 350, 387, 400 e 452 nm e para diferentes concentrações do íon terra rara. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Coordenadas de cromaticidade, valores da razão Amarelo/Azul e temperatura de cor para as amostras chumbo borofosfato dopadas com Dy₂O₃[63]. Os códigos GP01, GP05, GP10, GP15 e GP20, referem-se aos vidros chumbo borofosfato dopados com 0,1, 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0%, em mol, de Dy₂O₃, respectivamente.

Excitation Wavelength	Parameters	Glass samples				
		GP01	GP05	GP10	GP15	GP20
350 nm	(x, y)	(0.309, 0.360)	(0.308, 0.347)	(0.309, 0.341)	(0.309, 0.350)	(0.310, 0.351)
	Y/B ratio	0.90	0.93	0.92	0.97	0.98
	CCT (K)	6476	6627	6547	6629	6461
387 nm	(x, y)	(0.310, 0.360)	(0.321, 0.370)	(0.342, 0.387)	(0.322, 0.362)	(0.317, 0.364)
	Y/B ratio	0.91	0.97	0.92	0.97	0.98
	CCT (K)	6444	5944	5174	5897	6106
400 nm	(x, y)	(0.298, 0.350)	(0.313, 0.367)	(0.316, 0.362)	(0.321, 0.370)	(0.319, 0.369)
	Y/B ratio	0.88	0.93	0.92	0.96	0.97
	CCT(K)	7049	6283	6139	5907	5990
452 nm	(x, y)	(0.307, 0.345)	(0.283, 0.325)	(0.304, 0.356)	(0.300, 0.290)	(0.312, 0.368)
	Y/B ratio	0.86	0.89	0.88	0.94	0.97
	CCT (K)	6642	8366	7675	6705	6337

Os valores da razão Amarelo/Azul se mantiveram próximo a unidade (0,86 a 0,98) para todos os comprimentos de onda de excitação e concentração do íon dopante, o que segundo os autores, representa uma excelente estabilidade para ambos os parâmetros, indicando que a vizinhança em torno dos íons de Dy³⁺ não variou com a concentração de Dy₂O₃. Além disso, por apresentar valores da razão Amarelo/Azul próximos da unidade, os autores afirmam que os vidros sintetizados são candidatos em potencial para a fabricação de LEDs emissores de luz branca.

Mariyappan e colaboradores[64], avaliaram o sistema vítreo bismuto sódio fluoroborato dopado com Dy³⁺ visando aplicações em dispositivos fotônicos. Na Tabela 5 estão apresentados os valores das coordenadas x e y, bem como os valores de Temperatura de Cor Correlacionada (do inglês, *Correlated Color Temperature* – CCT) das amostras dopadas com até 4%, em mol, de Dy₂O₃ sob excitação a 452 nm.

Tabela 5. Valores das coordenadas x e y e valores de CCT para as amostras BiNFB:Dy[64].

Glass code	Chromaticity coordinates		CCT (K)	References
	x	y		
BiNFB0.05D	0.422	0.429	3454	[Present]
BiNFB0.1D	0.418	0.434	3559	[Present]
BiNFB0.25D	0.398	0.418	3854	[Present]
BiNFB0.5D	0.378	0.388	4144	[Present]
BiNFB1D	0.409	0.429	3698	[Present]
BiNFB2D	0.412	0.432	3659	[Present]
BiNFB4D	0.433	0.444	3363	[Present]

De acordo com os autores, com base nos valores de CCT, a luz branca natural pode ser dividida em três grandes regiões: branco quente (≤ 3700 K), branco puro (entre 3700-5000 K) e branco frio (> 5000 K). Desta forma, pelos CCT exibidos na Tabela 4, as amostras BiNFB:Dy estão no intervalo de 3363-4144 K, sendo que a amostra BiNFB0.5Dy exibe uma luz muito próxima do branco ideal (0,33; 0,33). Os autores concluem que a variação nos valores de CCT pode ser obtida pela concentração de íons Dy^{3+} e pela fonte de excitação utilizada.

Reddya, Dillip e Raju [60], em seu trabalho intitulado “*Spectroscopic and photoluminescence characteristics of Dy^{3+} ions in lead containing sodium fluoroborate glasses for laser materials*” estudaram o tempo de vida do nível fluorescente $^4F_{9/2}$, em temperatura ambiente, para vidros LCZSFB contendo 0,1; 0,25; 0,5; 1,0 e 2,0% em mol de Dy_2O_3 , excitados no comprimento de onda de 386 nm. O resultado é mostrado na Figura 12.

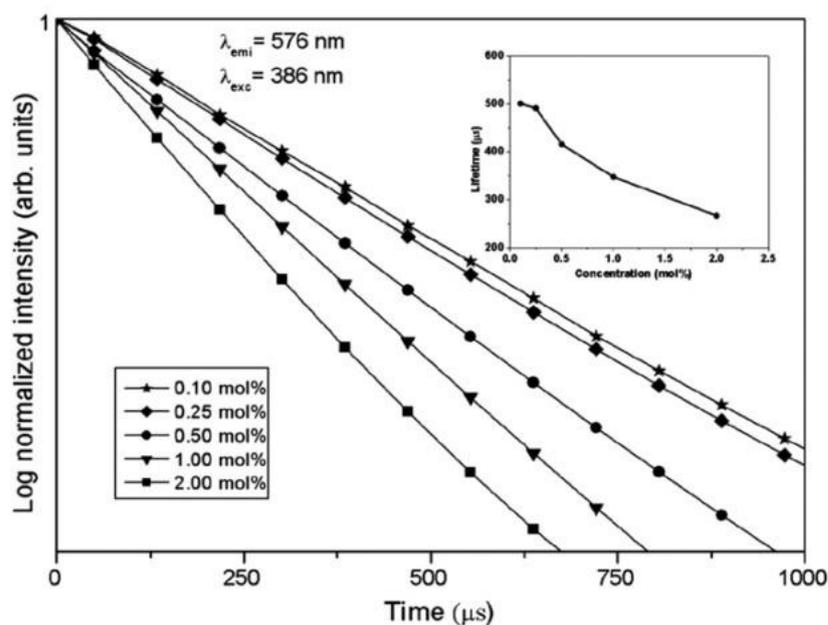


Figura 12. Curvas de decaimento do nível $4F_{9/2} \rightarrow 6H_{13/2}$ para diferentes concentrações de íons terra rara. O *inset* representa a variação dos tempos de vida em função da concentração de íons Dy^{3+} [60].

Os valores de tempo de vida radiativo encontrados pelos autores são 501, 491, 416, 348 e 267 μs para 0,1, 0,25, 0,5, 1,0 e 2,0% em mol de Dy_2O_3 em vidros LCZSFB. É possível observar uma natureza exponencial para todas as concentrações. A diminuição no tempo de vida é atribuída pelos autores a processos de transferência de energia do tipo relaxação cruzada.

Sreedhar, Ramachari e Jayasankar [65], em seu estudo sobre as propriedades ópticas de vidros zincofluorofosfato dopadas com íons Dy^{3+} , avaliaram o tempo de vida radiativo da emissão centrada em 576 nm ($4F_{9/2} \rightarrow 6H_{13/2}$), obtida por excitação em 386 nm. Na Figura 13 estão apresentadas as curvas de decaimento radiativo das amostras dopadas com 0,01; 0,5; 1,0 e 2,0 % em mol de Dy_2O_3 .

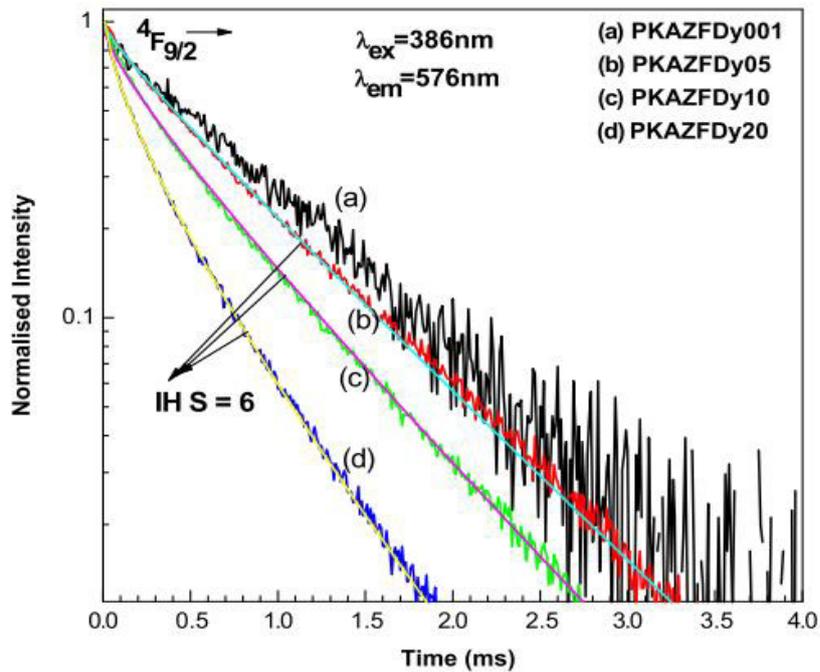


Figura 13. Curvas de decaimento para o nível $4F_{9/2}$ dos vidros PKAZF:Dy³⁺[65].

Segundo os autores, a partir das curvas de decaimento, é possível notar que para a amostra dopada com a menor concentração de íons Dy³⁺ (0,01 %mol) segue uma exponencial simples, enquanto para concentrações superiores ($\geq 0,5$ %mol) exibem uma natureza não-exponencial. A natureza não-exponencial, geralmente, é resultado de interações íon-íon quando a concentração de dopante é aumentada. Esse comportamento pode ser explicado pela transferência de energia ressonante entre os íons Dy³⁺-Dy³⁺ está bem adaptado ao modelo Inakuti-Hirayama (IH) para S=6, o que por sua vez, indica que a transferência de energia é proveniente de interações do tipo dipolo-dipolo.

2.3. Iluminação

2.3.1. Histórico

Desde o uso das tochas, na pré-história, o homem já tinha consciência do quão importante a iluminação artificial seria para sua vida. Até o início do século XI, a única forma de iluminação artificial era a produzida por meio da combustão de substâncias inflamáveis como cera de abelha e óleos de origem animal e vegetal[66].

A primeira tecnologia comercial para iluminação surgiu no final do século XIX, com as lâmpadas baseadas em gás natural. Nesta época, essa tecnologia iluminava milhares de ruas, escritórios e residências. Na mesma época (1879), o empresário estadunidense Thomas Alva Edison, patenteou a iluminação baseada no princípio elétrico, uma lâmpada dotada de um filamento incandescente[66].

Anos mais tarde, as lâmpadas fluorescentes em forma de tubo e as compactas ganharam espaço na indústria da iluminação, e juntamente com as lâmpadas de descarga de alta intensidade, passaram a oferecer maior vida útil e menor consumo de energia quando comparadas às lâmpadas incandescentes, que apresentavam baixas taxas de conversão luminescente.

Entretanto, a eficiência das lâmpadas fluorescentes, baseadas em vapor de mercúrio, é limitada a aproximadamente 90 lm/W, em virtude do domínio da emissão infravermelha (invisível)[66]. Na Figura 14 está apresentada uma fotografia que retrata a evolução dos dispositivos de iluminação ao passar dos anos.

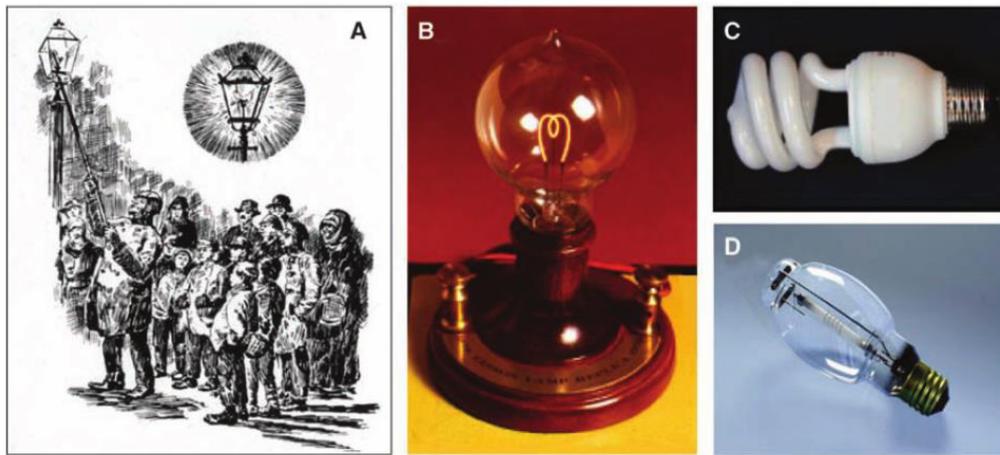


Figura 14. Evolução das lâmpadas. A: Ilustração de iluminação noturna a gás com um manto embebido de óxido de tório (~1880). B: Réplica da lâmpada de Thomas Edison. C: Lâmpada Fluorescente Compacta (LFC). D: Lâmpada de sódio de alta pressão. Adaptado de [33].

Na contramão dos dispositivos de iluminação convencionais, a única limitação das atuais fontes de iluminação de estado sólido são a imaginação e a criatividade de cientistas e engenheiros, em busca da criação de fonte de luz mais eficientes e não prejudiciais a natureza[66].

Bergh e colaboradores [67] em seu trabalho “*The promise and challenge of solid-state lighting*”, discutem os largos benefícios das fontes de luz de estado sólido, em termos do consumo de energia, poluição por mercúrio e emissão de gases responsáveis pelo efeito estufa (CO_2). Os autores afirmam que a iluminação de estado sólido (SSL, do inglês *Solid-State Lighting*), atualmente, é responsável por uma redução de aproximadamente 22% no consumo de energia, sendo o uso de diodos emissores de luz (LEDs) o principal responsável (em semáforos, por exemplo), uma vez que consomem apenas um décimo de energia quando comparados aos dispositivos incandescentes. Em contrapartida, a economia de energia gerada pode ser compensada pelo extensivo e crescente uso de grandes telas e iluminação decorativa[66,67].

2.3.2. *Light Emitting Diode (LED)*

Em 1962, Nick Holonyak Jr, enquanto trabalhava na *General Electric*, empresa fundada por Thomas Edison em 1878, com o nome *Edison Electric Light Company*, deu a primeira demonstração prática de um dispositivo LED. Ao longo da década de 70, a física por trás do

funcionamento da iluminação LED foi explicada em detalhes. Ainda nesta década, os LEDs assumiram o posto de substitutos de lâmpadas incandescentes em displays numéricos. Anos mais tarde, no final da década de 80, foi desenvolvido um novo tipo de iluminação de estado sólido baseada em semicondutores orgânicos, conhecidos como OLEDs. Esses dispositivos passaram por inúmeras melhorias, até que em 1990, a partir de um esforço mundial visando desenvolver dispositivos emissores de cores para monitores de tela plana, os OLEDs melhoraram consideravelmente[67].

A década de 90 viu ainda dois grandes avanços na tecnologia dos LEDs inorgânicos. Trabalhadores da Helett Packard e Toshiba usaram um material semiconductor para desenvolver fontes de luz vermelha e âmbar, o Fosfeto de Índio Gálio Alumínio, conhecido como AlGaInP, AlInGaP ou InGaAlP[68]. Shuji Nakamura, da *Nichia Corporation*, atualmente a maior fornecedora mundial de LEDs, demonstrou a possibilidade de produção de LEDs de alto brilho emissores de cores verde e azul. Considerando que os LEDs podem ser produzidos em todas as cores primárias, com o passar do tempo passaram a ser utilizados como fonte de luz branca para as mais diversas aplicações[67].

2.3.2.1. LEDs emissores de luz branca (W-LEDs)

No decorrer dos anos, foram várias as tentativas de gerar luz branca por meio de fontes inorgânicas, orgânicas e fósforos. Diferentemente dos LEDs de cor única, a luz branca, de modo geral, não pode ser gerada a partir de um único espectro uma vez que esta representa a mistura de todas as cores. Sendo assim, a produção de luz branca pode ser conseguida por meio de dois métodos: fotoluminescência ou mistura de cores aditivas. Na Figura 15 está representado o método baseado na fotoluminescência.

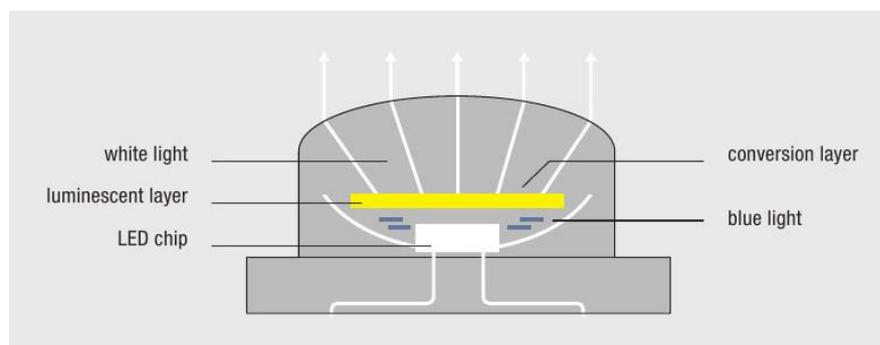


Figura 15. Produção de luz branca de acordo com o princípio de conversão luminescente.

Adaptado de [69].

Esse método é considerado o procedimento mais comum na obtenção de luz branca. Uma fina camada de fósforo cristalino é depositada sobre um LED azul, que por sua vez, excita a camada de fósforo, fazendo com que este emita uma luz amarela de baixa energia. Sendo assim, uma parte da luz azul é convertida em luz branca. Por meio da coloração do fósforo utilizado, diferentes tons de brancos podem ser obtidos, como o branco morno (2000-3000 K), branco neutro (3000-5000 K) ou branco frio (≥ 5000 K)[69].

Na Figura 16 está apresentada a segunda metodologia para obtenção de luz branca.

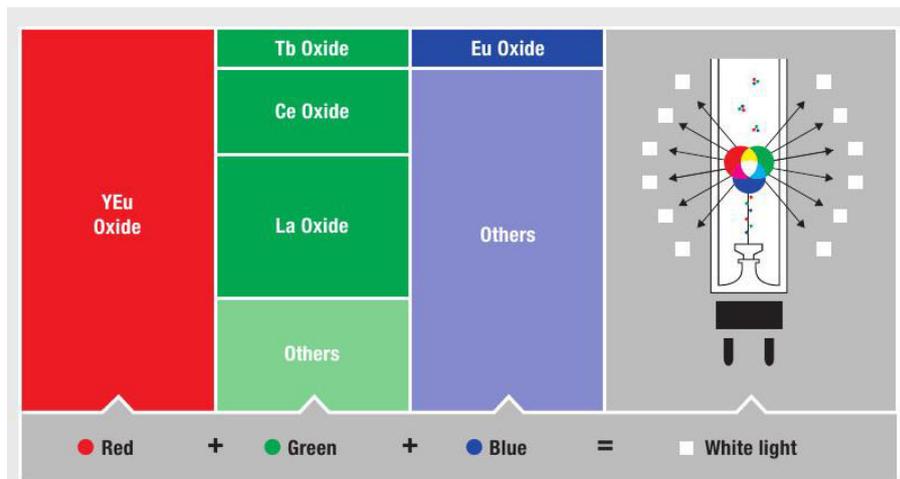


Figura 16. Obtenção de luz branca por meio de combinação de cores. Adaptado de [69].

Nesta metodologia a luz branca é conseguida ao misturar as cores primárias vermelho, verde e azul (do inglês *Red*, *Green* e *Blue*, RGB), que aparecem em diferentes comprimentos de onda. Quando comparada com o método anterior, este método permite o controle da luz emitida ao variar a intensidade dos emissores primários, o que faz com que este processo seja amplamente utilizado na confecção de televisores LED, em que os diodos emissores de luz são usados na produção de imagens[69].

Na Figura 17 estão apresentadas algumas das tentativas de geração de luz branca, fazendo o uso de fontes di-, tri- e tetra-cromáticas, tanto para dispositivos baseados em LED, quanto para dispositivos baseados em fósforos cristalinos.

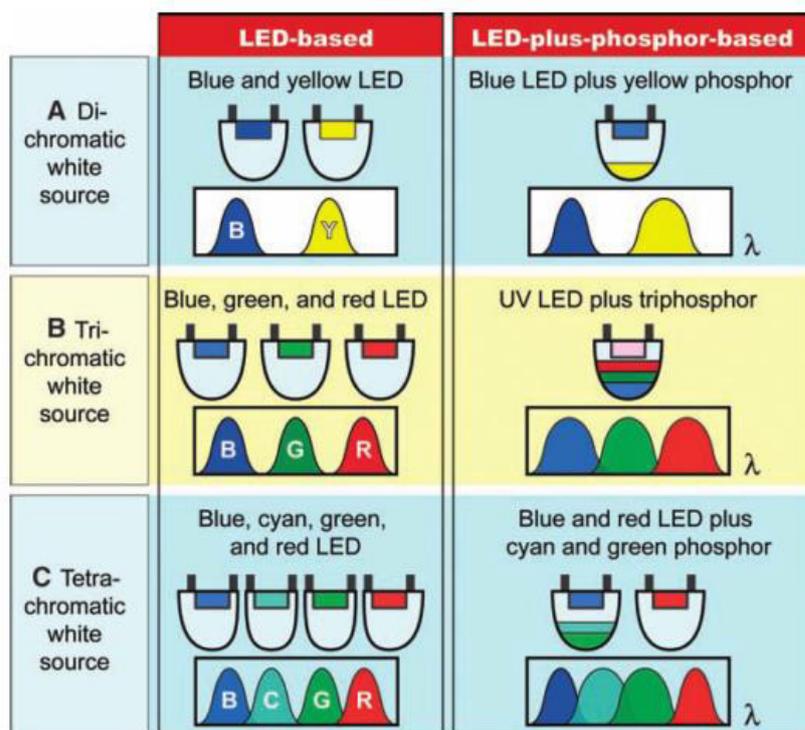


Figura 17. Dispositivos LED e LED-plus-fósforo para fontes de luz branca gerada por meio de fontes di-, tri- e tetra-cromáticas. Adaptado de [66].

As fontes de iluminação apresentadas na Figura 17 diferem entre si em termos de eficiência luminosa (fluxo luminoso/W), estabilidade de cor e capacidade de renderização de cor, sendo esta última a capacidade de uma fonte de luz mostrar as verdadeiras cores de um objeto. Neste contexto, as fontes de luz dicromáticas apresentam alta eficácia luminosa (~425 lm/W), entretanto, exibem uma baixa capacidade de renderização de cor. Fontes tetracromáticas, por sua vez, exibem excelente capacidade de renderização de cor, porém, quando comparadas com as fontes di- ou tricromáticas, apresentam menor eficácia luminosa. Já as fontes tricromáticas, além de apresentarem boa capacidade de renderização de cor, exibem eficiência luminosa superior a 300 lm/W[66].

Atualmente, os W-LEDs são fabricados encapsulando o material luminescente com uma resina epóxi. Considerando que estes dispositivos são desenvolvidos para fornecer alto brilho, uma alta potência do chip LED é exigida. No entanto, a medida que a potência do LED é aumentada, aumenta-se também a temperatura do chip, o que pode provocar uma deterioração da resina utilizada como camada de proteção, reduzindo assim a eficiência luminosa e consequentemente diminuindo o tempo de vida útil do dispositivo[70].

Vidros dopados com íons de terras raras são considerados uma alternativa promissora para substituir os LEDs convencionais, uma vez que, além de apresentarem elevada estabilidade térmica, exibir boa transparência e serem de baixo custo, não necessitam de um encapsulamento extra, garantindo eficácia e tempo de vida superiores quando comparados ao dispositivo convencional.

2.3.2.2. Luz inteligente (*Smart light*)

Além de promover considerável economia de energia e os materiais serem considerados ambientalmente seguros, a iluminação de estado sólido promete o que antes era inacessível com fontes de luz convencionais: controle das características espectrais, espaciais, temporais, bem como o controle da temperatura de cor da luz emitida[66].

Com a descoberta de um quinto tipo de fotorreceptor, as células ganglionares, abriu-se as discussões sobre o controle do ciclo circadiano. Essas células, antes consideradas apenas um transmissor de informações para cérebro, agora passam a ser consideradas fundamentais na regulação do ritmo circadiano. Por apresentarem maior sensibilidade na faixa espectral do azul, essas células atuam como receptoras de altas temperaturas de cor, sendo apelidadas de “receptor de céu azul”. É fato que, nas horas próximas ao meio dia, a temperatura de cor da luz pode variar de 6000 K (nublado) a 20000 K (céu sem nuvens), enquanto nas horas que antecedem o período da noite, a temperatura de cor pode chegar a 2000 K. O ritmo circadiano dos mamíferos é sincronizado por esta variação periódica da temperatura de cor da luz natural[66].

A possibilidade de desenvolvimento de um dispositivo capaz de reproduzir essas temperaturas de cor naturais seria benéfica para a saúde, bem-estar, e produtividade humana. Além disso, o uso dessas fontes de iluminação reduziria consideravelmente a dependência de medicamentos hipnóticos. Na Figura 18 está apresentada uma ilustração com diferentes fontes de luz e suas respectivas temperaturas de cor.

Temperatura de cor		Fonte de luz
≥ 8000 K		Luz do céu azul
6500-8000 K		Céu nublado moderadamente
5500-6500 K		Luz do sol do meio dia
5000-5500 K		Luz do sol direta e flash
4000-5000 K		Lâmpadas fluorescentes
3000-4000 K		Pôr do sol ou aurora com céu limpo
2500-3500 K		Luz halógena e incandescente
1000-2000 K		Luz de velas e lâmpadas de tungstênio

Figura 18. Temperatura de cor (em Kelvin) de algumas fontes de luz. Adaptado de [71].

De modo alternativo, as fontes de luz inteligentes em painéis automotivos são manipuladas a fim de reduzir a fadiga de motoristas, por exemplo, reduzindo o número de acidentes e mortes causadas por sonolência ao volante[66].

Outro setor que seria beneficiado pela ascensão das fontes inteligentes é o setor de eletrônicos, em que aparelhos de televisão, monitores e displays exibiriam uma maior gama de cores, maior brilho, além de grande economia de energia.

2.4. Modelo de transferência de energia

A transferência de energia de um íon doador (D) para um íon aceitador (A) pode ocorrer de quatro diferentes formas, como ilustrado na Figura 19.

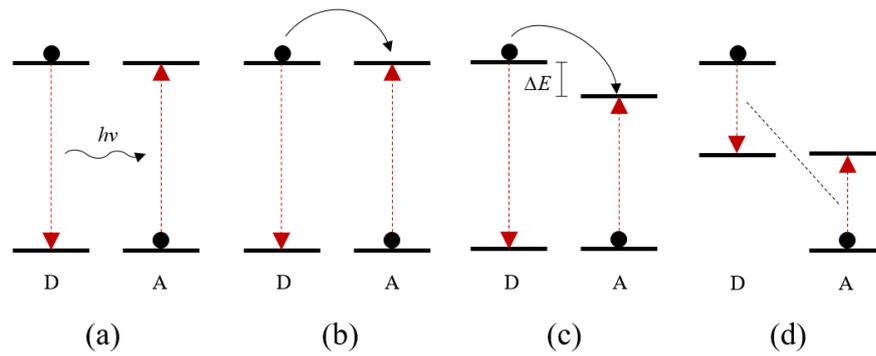


Figura 19. Ilustração dos processos de transferência de energia entre um íon doador e um íon aceitador: (a) transferência de energia ressonante, (b) não radiativa ressonante, (c) não radiativa assistida por fônons e (d) *quenching* entre doador e aceitador. Adaptado de [72]

- a) Transferência de energia radiativa ressonante: neste tipo de transferência de energia, o doador emite radiação (fóton) que é reabsorvida pelo aceitador.
- b) Transferência de energia não radiativa ressonante: a transferência ocorre por meio de uma interação eletromagnética entre o íon doador e aceitador, sem a emissão de fótons reais.
- c) Transferência de energia não radiativa assistida por fônons: assim como a transferência de energia não radiativa ressonante, a transferência não radiativa assistida por fônons envolve a interação eletromagnética entre doador e aceitador, contudo, para este caso é necessária assistência por fônons da rede tanto para absorver o excesso quanto para fornecer a falta de energia quando esta é transferida do doador para o aceitador.
- d) *Quenching* ou relaxação cruzada: assim como para os dois últimos tipos de transferência de energia, a relaxação cruzada também ocorre em virtude de uma interação eletromagnética, na qual a energia de excitação do doador é transferida de forma parcial para o íon aceitador, fazendo com que ambos permaneçam em estados excitados intermediários.

Esses quatro tipos de mecanismos transferência de energia foram interpretados de forma microscópica, no qual as interações envolvem apenas dois íons, doador e aceitador. Contudo, para casos reais, as interações envolvem inúmeros íons, sendo necessário realizar um tratamento macroscópico. As interações envolvendo os íons são responsáveis pelo comportamento observado nas análises experimentais, o qual, por meio de modelos microscópicos, são capazes de fornecer informações acerca da natureza da interação, distância radial crítica que separa

doador e aceitador, probabilidade de transferência de energia entre um doador e um aceitador, dentre outras.

O primeiro estudo acerca do comportamento da luminescência data de 1949, quando Förster[73] descreveu a intensidade luminescente de um doador na ausência de aceitadores como

$$\phi(t) = e^{-\left(\frac{t}{\tau_D}\right)} \quad (1)$$

na qual τ_D é o tempo de vida do doador na ausência de aceitadores.

Anos mais tarde (1965), Inokuti e Hirayama[74] ampliaram os estudos acerca da luminescência do doador na presença de íons aceitadores nos quais a intensidade luminescente proveniente do doador na presença do aceitador foi desenvolvida para os parâmetros de interação multipolar, sendo descrita pela Equação 2

$$\phi(t) = \exp\left[-\frac{t}{\tau_D} - \left(\frac{C_A}{C_0}\right) \Gamma\left(1 - \frac{3}{S}\right) \left(\frac{t}{\tau_D}\right)^{3/S}\right] \quad (2)$$

na qual Γ é a função Gamma de Euler, τ_D é o tempo de vida intrínseco do doador na ausência de um íon aceitador, s é o parâmetro de interação multipolar que pode assumir valores de 6, 8 e 10, a depender do tipo de interação (dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo, respectivamente), c_A é a concentração de aceitador e c_0 é a concentração crítica de aceitador dada por $c_0^{-1} = 4\pi R_c^3/3$.

O comportamento das curvas de decaimento passa de uma função não-exponencial, com $\exp[-(t/\tau_D)^{3/s}]$ para uma função de natureza quase exponencial em função do aumento do tempo.

É importante ressaltar que a aplicação deste modelo só é válida para casos nos quais não ocorre transferência de energia entre íons doadores (D→D) ou *back transfer*, mecanismo de transferência de energia entre aceitadores e doadores (A→D)[75].

3. Materiais e métodos

3.1. Preparo das amostras

As amostras estudadas neste trabalho foram sintetizadas nas dependências da Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais, localizada na Universidade Federal do Maranhão, Campus Avançado em Imperatriz-MA.

A composição das amostras, em porcentagem mol (%mol) e peso (%p), está apresentada na Tabela 6.

Tabela 6. Composição das amostras CaBAI dopadas com Dy₂O₃.

Amostra	B ₂ O ₃		CaO*		Al ₂ O ₃		CaF ₂		Dy ₂ O ₃	
	%p	%mol	%p	%mol	%p	%mol	%p	%mol	%p	%mol
Base	50	49,9	25	30,98	15	10,22	10	8,9	0	0
05Dy	50	50,17	24,5	30,52	15	10,28	10	8,95	0,5	0,09
1Dy	50	50,43	24	30,05	15	10,33	10	8,99	1	0,019
2Dy	50	50,98	23	29,11	15	10,44	10	9,09	2	0,38
3Dy	50	51,53	22	28,15	15	10,56	10	9,19	3	0,58
5Dy	50	52,68	20	26,16	15	10,79	10	9,39	5	0,98

*Agente precursor: CaCO₃

As amostras foram preparadas por meio da metodologia *melt quenching* (Figura 20), em fornos de atmosfera a ar. Reagentes de grau analítico da marca Sigma Aldrich, com pureza superior a 98% (Tabela 7), foram utilizados na síntese das amostras.

Tabela 7. Pureza dos reagentes utilizados na síntese das amostras.

Reagente	B ₂ O ₃	CaCO ₃	Al ₂ O ₃	CaF ₂	Dy ₂ O ₃
Pureza	≥ 98	99,5	≥ 99	99	99,9

Todas as amostras foram preparadas considerando uma massa inicial de 7g. Antecedendo a etapa de fusão, o reagente CaCO₃ foi submetido ao processo de calcinação a 900 °C a fim de promover a liberação de CO₂, resultando apenas em CaO. Uma vez concluída esta etapa, os reagentes foram homogeneizados manualmente em almofariz de ágata e

submetidos a fusão em cadinho de platina a 1200 °C, por 120 minutos. A fim de promover a vitrificação do material, a massa fundida foi vertida em um molde de aço inox 310, previamente aquecido a 500 °C. Em seguida, as amostras foram expostas a um tratamento térmico na temperatura de 550 °C por 300 minutos a fim de remover o estresse mecânico gerado durante o choque térmico.

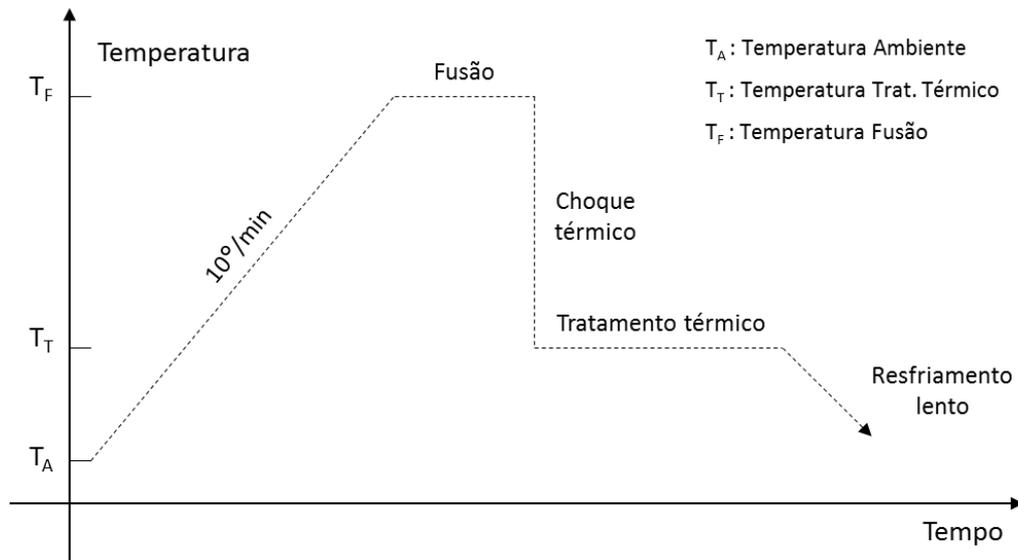


Figura 20. Metodologia de síntese, por *melt quenching*, das amostras CaBAI dopadas com Dy_2O_3 .

Após a síntese das amostras, as mesmas foram cortadas com uma espessura de 1,5 mm e polidas a fim de reduzir perdas por espalhamento durante as caracterizações ópticas e espectroscópicas.

3.2. Caracterizações

3.2.1. Difractometria de Raios-X (DRX)

A difração de raios-X pode ser descrita como o fenômeno de interação entre um feixe incidente de raios-X e os elétrons dos átomos que compõem um determinado material que é incidido por essa radiação eletromagnética[76].

A técnica de difração de raios-x é comumente utilizada na determinação da ordem estrutural de longo alcance de materiais cristalinos. Para materiais vítreos, a técnica é amplamente utilizada para confirmar a ausência de periodicidade de longo alcance da estrutura desses materiais[39].

Quando um feixe de raios-X incide sobre um átomo, os elétrons desse átomo serão excitados e vibrarão com mesma frequência do feixe incidente, podendo ser vistos, instantaneamente, como novos centros de emissão de raios-X, emitindo radiação em todas as direções, porém com a mesma frequência do feixe incidente. Vale ressaltar que a ocorrência da difração está condicionada ao comprimento de onda da radiação incidente e os espaçamentos interatômicos do material em análise serem da ordem de Angstroms[77,78].

Tomando um material cristalino como exemplo, em que os átomos estão regularmente dispostos exibindo uma periodicidade de longo alcance, é possível verificar que o espalhamento como resposta à incidência do feixe torna-se periódico e que o fenômeno de difração é observado para os vários ângulos de incidência do feixe, desde que seu comprimento de onda (λ) seja da ordem dos espaçamentos interatômicos (d) como resultado de uma interferência do tipo construtiva e ocorrendo nas direções de espalhamento que satisfazem a Lei de Bragg (Equação 3), como mostrado na Figura 21.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (3)$$

na qual λ é o comprimento de onda, n é a ordem da difração, d_{hkl} é a distância entre os planos adjacentes e θ o ângulo de incidência[77].

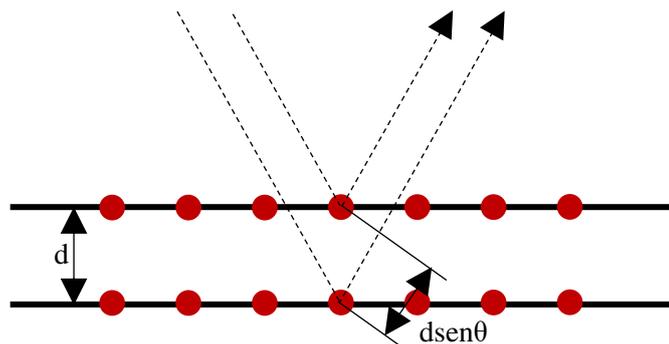


Figura 21. Difração de raios-X - Lei de Bragg. Adaptado de [76].

As medidas de difração de raios-X apresentadas neste trabalho foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios-X (LDRX) localizado na Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais (UPCM) do Campus Avançado da Universidade Federal do Maranhão (UFMA), em Imperatriz-MA. Os difratogramas foram obtidos por meio de um difratômetro RIGAKU modelo Miniflex II X-ray Diffractometer (Cu $K\alpha$, $\lambda = 1.54434 \text{ \AA}$) a uma taxa de $0,02^\circ/\text{segundo}$, com 2θ variando de 10 até 70° . A voltagem foi de 30 kV e a corrente no filamento de 15 mA . Para esta análise foram utilizadas amostras na forma de pó.

3.2.2. Densidade volumétrica (ρ)

Na análise de materiais vítreos, medidas de densidade podem oferecer informações interessantes relacionadas às mudanças estruturais. A densidade volumétrica é capaz de indicar mudanças na estrutura da rede em virtude de compactação, mudança de configuração geométrica, número de coordenação, alteração no volume dos interstícios, dentre outras [79,80]. Além disso, a densidade é imprescindível na determinação de propriedades físicas como volume molar, condutividade térmica e refração molar [81].

As medidas de densidade volumétrica para a amostra CaBAI Base e para as amostras CaBAI dopadas com óxido de disprósio, foram realizadas usando um método baseado no princípio de Arquimedes. Esse método é o mais utilizado na determinação da densidade volumétrica de materiais desprovidos de geometrias simples e consiste em pesar a amostra tanto em ar quanto imersa em um líquido de densidade previamente conhecida [21].

O líquido utilizado nesta análise foi a água destilada, que possui uma densidade de $0,9971 \text{ g/cm}^3$ a 25°C . A densidade volumétrica das amostras foi determinada pela Equação 4,

na qual ρ é a densidade a ser descoberta, m_{ar} é a massa da amostra em ar, m_L é a massa da amostra no líquido de imersão e ρ_L a densidade do líquido de imersão[82].

$$\rho = \frac{m_{ar}}{m_{ar} - m_L} \rho_L \quad (4)$$

A medida foi realizada em ambiente com temperatura de ~ 25 °C, utilizando uma balança analítica da marca Shimadzu com precisão de 0,01mg.

A partir dos dados de densidade volumétrica foi possível determinar o volume molar (V_m) dos vidros estudados. A Equação 5 relaciona o V_m com a massa molecular média do vidro (M) e sua densidade volumétrica (ρ). A massa molecular média do vidro, por sua vez, é obtida pelo somatório da fração molar de cada componente (x_i) pela massa molar do componente (M_i).

$$V_m = \frac{M}{\rho} = \frac{\sum x_i M_i}{\rho} \quad (5)$$

Assim como a densidade volumétrica, o volume molar fornece informações acerca do quão compactos os íons/grupos iônicos estão na estrutura do material. Em contrapartida, estas análises não predizem como as partículas estão arranjas geometricamente, bem como não indicam qual a unidade estrutural que elas formam.

3.2.3. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho é uma ferramenta versátil extensamente aplicada para realizar determinações qualitativas e quantitativas de espécies moleculares de todos os tipos. Esse tipo de espectroscopia tem como base a absorção de radiação infravermelha pelo material analisado, sendo essa absorção devido à variação dos modos de vibração das moléculas, dando origem aos espectros[76].

Os modos de vibrações podem ser divididos em dois grandes grupos, deformações axiais e deformações angulares, e estão apresentados nas Figura 22 e 23.

- Deformações axiais (*Stretching*)



Figura 22. Representação do modo de vibração tipo *Stretching* (deformações axiais).
Adaptado de [83].

- Deformações angulares (*Bendings*)

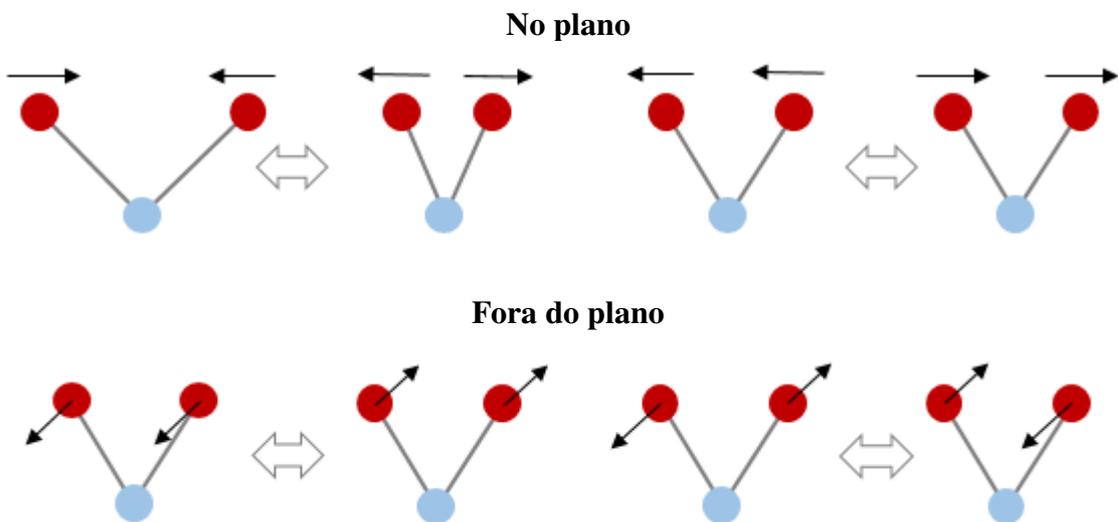


Figura 23. Representação do modo de vibração tipo *Bending* (deformações angulares).
Adaptado de [83].

A detecção de um modo de vibração pelo espectrômetro ocorre a partir da variação do momento dipolo da molécula durante a vibração. Os modos de vibração são característicos dos grupos químicos, os quais apresentam bandas de absorção em números de onda específicos. Desta forma, o espectro de infravermelho funciona como a impressão digital de um determinado composto, ao comparar o espectro de um material desconhecido com espectros de grupos que já apresentam identificação na literatura[83].

As medidas de espectroscopia FTIR discutidos neste trabalho foram realizadas nas dependências do Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica (LEOF) localizado na Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais (UPCM) do Campus Avançado da Universidade Federal do Maranhão (UFMA), em Imperatriz-MA. Os espectros foram obtidos por meio de um espectrômetro FTIR da marca Bruker, modelo Vertex 70v. As medidas foram

realizadas em temperatura ambiente, com resolução de 4 cm^{-1} , na faixa de $2300\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. O preparo das amostras para esta análise se deu pela dispersão de 1% de vidro na forma de pó em pastilhas de 200 mg de Brometo de Potássio (KBr).

A fim de obter informações quantitativas sobre os grupos estruturais que compõem o vidro estudado, os espectros de FTIR foram deconvoluídos por meio de funções Gaussianas. A partir da deconvolução, foi possível determinar a fração de boros tetracoordenados (N_4). Na Figura 24 está apresentada a deconvolução do espectro de FTIR da amostra CaBAI Base em 8 bandas, numeradas de 1 a 8. As bandas 1, 2, 6, 7 e 8 são relativas a unidades BO_3 enquanto as bandas 3, 4 e 5 são relativas a unidades BO_4 .

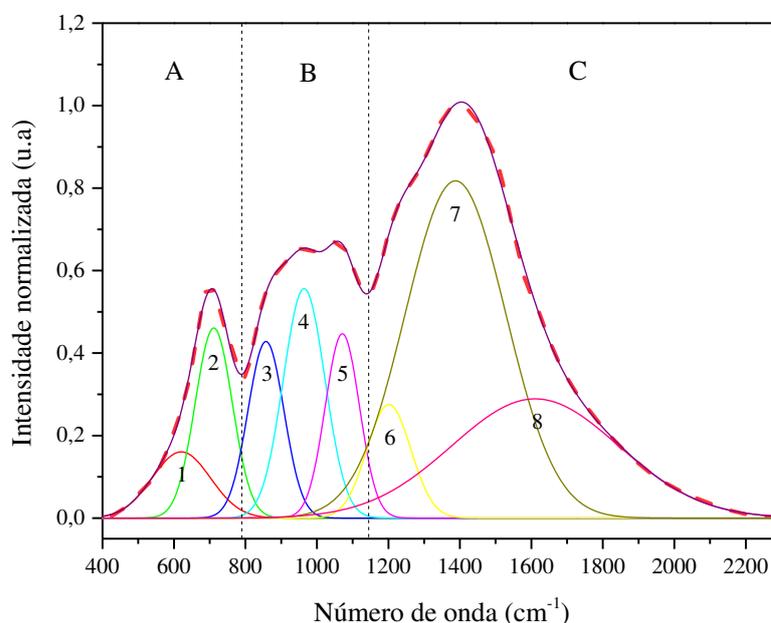


Figura 24. Deconvolução do espectro de FTIR da amostra CaBAI Base utilizando funções Gaussianas.

A fração de boros tetra-coordenados foi estimada de acordo com a equação 6[84]:

$$N_4 = \frac{A_4}{A_4 + A_3} \quad (6)$$

na qual A_3 e A_4 referem-se as áreas das bandas 1, 2, 6, 7, 8 e 3, 4, 5, respectivamente. A área de cada banda é considerada proporcional ao conteúdo de unidades estruturais.

Por meio da equação 7 foi possível calcular a energia de fônons média do vidro estudado, na qual A é a área abaixo da curva tracejada delimitada pela região A (Figura 23), B é a área abaixo da curva delimitada pela região B, C é a área abaixo da curva delimitada pela região C, e λ_A , λ_B e λ_C , referem-se ao número de onda do centro da banda localizada em cada área. A somatória A+B+C representa a área total abaixo da curva do espectro de FTIR (linha vermelha tracejada).

$$E_{fônons} = \frac{A \cdot \lambda_A + B \cdot \lambda_B + C \cdot \lambda_C}{A + B + C} \quad (7)$$

3.2.4. Análise Térmica Diferencial (DTA)

A análise térmica diferencial (DTA) é considerada uma caracterização de cunho térmico e tem como base a medição da diferença de temperatura entre a substância a ser analisada e um material de referência (geralmente um cadinho vazio)[76].

O termograma é construído em função da temperatura enquanto a substância e o material de referência são submetidos a um aumento controlado desta. De modo geral, a programação de aquecimento da amostra e do material de referência ocorre linearmente com o tempo, até uma temperatura pré-determinada pelo experimentador[42].

Durante o aquecimento, não ocorrerá variação na temperatura entre o material analisado e a referência se o material analisado não apresentar mudança em suas propriedades físicas (fusão, cristalização, por exemplo). Em contrapartida, a mudança em alguma dessas propriedades levará a uma variação entre a temperatura do material analisado e do material de referência. Para um processo endotérmico (absorção de calor), uma menor temperatura no material analisado será observada quando comparada com o material de referência. Para um processo exotérmico (liberação de calor), por sua vez, a amostra analisada apresentará uma temperatura maior que o material de referência[85].

Desta forma, o termograma diferencial é construído por meio da diferença de temperatura da amostra (T_a) e a temperatura da referência (T_r) T, ($\Delta T = T_a - T_r$), como o mostrado na Figura 25.

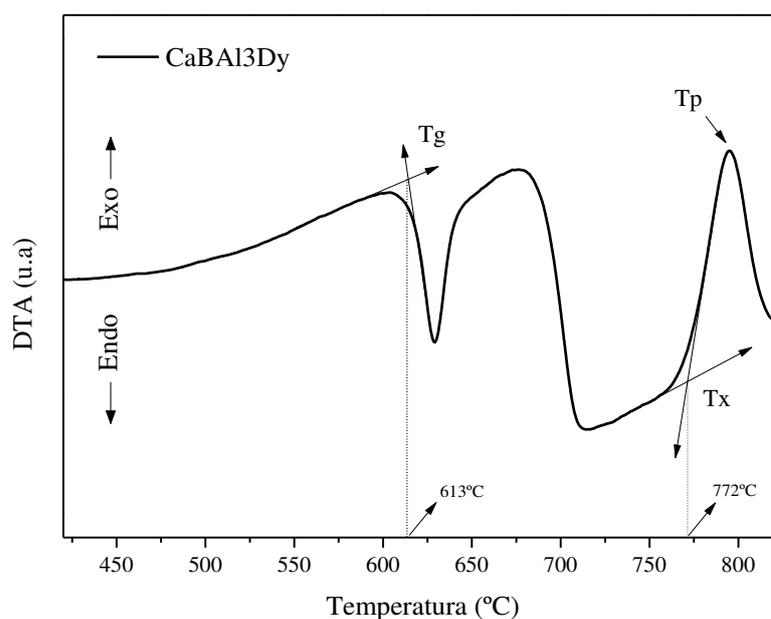


Figura 25. Termograma de DTA para a amostra CaBAI 3Dy.

A partir do termograma de DTA é possível determinar importantes valores, como temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de início de cristalização (T_x) e temperatura de pico de cristalização (T_p).

A T_g é um fenômeno apresentado pelos materiais amorfos, sendo caracterizada pelo enfraquecimento das ligações interatômicas. Nesta faixa de temperaturas, a viscosidade do material não é suficientemente baixa para que haja deslocamento de moléculas, sendo considerada uma fase em que as ligações interatômicas tornam-se mais fracas. Na temperatura de início de cristalização, por sua vez, a viscosidade apresentada pelo material deve possibilitar a mobilidade de algumas estruturas, permitindo o início de processos de cristalização como nucleação e crescimento de cristais[39].

As medidas de Análise Térmica Diferencial (DTA) foram realizadas no Laboratório de Análise Térmica localizado na Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais (UPCM) na Universidade Federal do Maranhão - Campus Avançado – Imperatriz – MA. Um DTA-TG simultâneo modelo DTG-60 SHIMADZU foi utilizado para analisar as amostras.

Para esta caracterização, os vidros foram triturados a fim de se obter um pó fino do qual aproximadamente 40 mg foram inseridas em um cadinho de platina. As amostras foram submetidas ao aquecimento da temperatura de 26°C até 900°C, a uma taxa de 10°C/min em atmosfera inerte de nitrogênio.

3.2.5. Índice de refração (n)

O índice de refração é uma das análises mais utilizadas para caracterizar materiais vítreos, bem como é a propriedade óptica mais básica na determinação da aplicação desses materiais[21].

O índice de refração de qualquer material é obtido pela relação entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz no meio (material analisado). Esta relação pode ser calculada ao aplicar a lei de Snell (Equação 8)[76],

$$n_1 \sin \theta_B = n_2 \cos \theta_B \quad (8)$$

ou seja,

$$\tan \theta_B = \frac{n_2}{n_1} \quad (9)$$

Para um caso comum onde o meio 1 é o ar ($n_1 = 1$) e o meio 2 tem índice de refração $n_2 = n$, têm-se:

$$n = \tan \theta_i \quad (10)$$

na qual θ_i corresponde ao ângulo para o qual a reflexão da luz com polarização π é nula.

Além disso, o índice de refração pode ser obtido utilizando métodos com base na reflexividade de uma superfície, por medição do ângulo crítico (reflexão total), ou por ângulo de Brewster[21].

A metodologia baseada no ângulo de Brewster foi utilizada neste trabalho para determinar o índice de refração das amostras em estudo e tem sua montagem ilustrada na Figura 26.

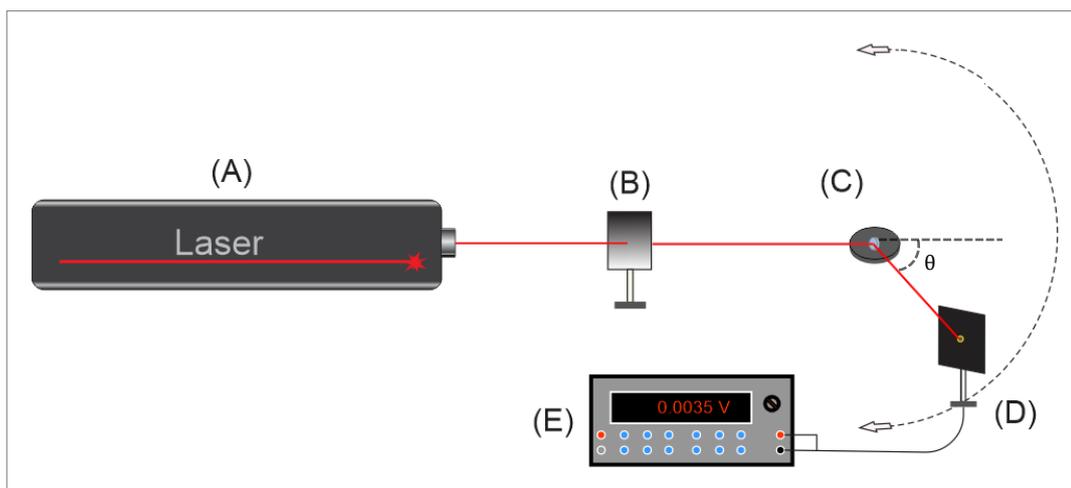


Figura 26. Montagem da técnica do ângulo de Brewster para determinação do índice de refração das amostras estudadas.

Para esta análise, foi utilizado um laser de He-Ne não-polarizado (A) com comprimento de onda de 632,8 nm. Uma vez que o laser utilizado não possui feixe polarizado, foi necessário fazer o uso de um polarizador (B). A amostra foi posicionada no centro de uma mesa giratória graduada (C) e o feixe refletido pela amostra foi monitorado por um fotodiodo (D) ligado a um microvoltímetro (E). Os valores obtidos (em mV) pelo monitoramento da intensidade do feixe refletido pela amostra em função do ângulo de incidência do feixe foram usados para construir uma curva que, após a obtenção da sua primeira derivada, determina-se o ângulo de Brewster, ângulo no qual a derivada se anula. Na Figura 27, estão apresentados exemplares da curva gerada pelo monitoramento da intensidade do feixe refletido e sua primeira derivada.

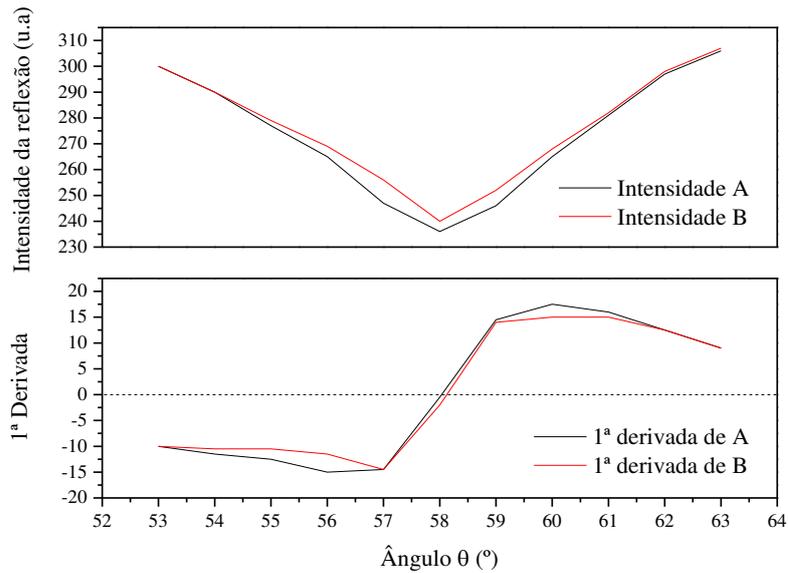


Figura 27. Exemplares da curva gerada pelo monitoramento da intensidade do feixe refletido e sua primeira derivada. A curva A representa a medição no sentido horário, enquanto a curva B representa a medição no sentido anti-horário.

A partir dos dados de densidade e índice de refração, foi possível calcular a polarizabilidade eletrônica (γ) das amostras estudadas em função da concentração de óxido de disprósio, por meio da equação de Lorentz-Lorenz (Equação 11)[86].

$$R_m = \left[\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] \left(\frac{M}{\rho} \right) = \left[\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] V_m = \frac{4\pi\gamma N}{3} \quad (11)$$

Nesta equação, R_m representa a refratividade molar para substâncias isotrópicas (vidros, cristais e líquidos), n é o índice de refração, M é a massa molar (g/mol), ρ é densidade volumétrica (g/cm³), V_m o volume molar (cm³/mol) e N o número de Avogadro.

3.2.6. Espectroscopia de absorção óptica

Descrita como o estudo do modo de interação da radiação eletromagnética (luz) com a matéria em função da frequência, a espectroscopia de absorção óptica é considerada uma importante ferramenta na caracterização de materiais orgânicos e inorgânicos[76].

Os espectros de absorção são construídos por meio da absorbância (A) em função do comprimento de onda. A absorbância é definida como:

$$A = \log \frac{1}{T} = \alpha l \quad (12)$$

na qual a transmitância (T) é definida como a razão entre o feixe incidente (I) e o feixe transmitido pela amostra (I), α é o coeficiente de absorção óptica e l a espessura da amostra[42].

Os espectros de absorção das amostras estudadas neste trabalho foram realizados nas dependências do Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica II (LEOF II), localizado na Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais (UPCM) do Campus Avançado da Universidade Federal do Maranhão (UFMA), em Imperatriz-MA.

Os espectros de absorção foram obtidos utilizando um espectrofotômetro Shimadzu UV-Vis-NIR, modelo UV-3600, com uma faixa de comprimento de onda de 180-3300 nm. O coeficiente de absorção óptica de todas as amostras foi calculado por meio da absorbância (A), utilizando os valores das suas respectivas espessuras (l). Para esta análise foram utilizadas amostras com uma espessura de $\sim 1,5$ mm, polidas opticamente, a fim de evitar perdas por espalhamento.

3.2.7. Luminescência e cromaticidade

As medidas de luminescência das amostras CaBaI dopadas com Dy_2O_3 foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica I (LEOF I), localizado na Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais (UPCM) do Campus Avançado da Universidade Federal do Maranhão (UFMA) em Imperatriz-MA.

As amostras foram excitadas nos comprimentos de onda de 365 e 388 nm por meio LEDs de 3W, e em 405 nm, com um laser de diodo com potência nominal de 100 mW. Para todas as excitações foram utilizadas fatias de amostra, com espessura de $\sim 1,5$ mm e com as duas faces polidas.

Na Figura 28 está ilustrado o esquema utilizado para a realização da medida tanto com os LED (365 e 388 nm) (B), quanto para o laser de diodo (405 nm) (A).

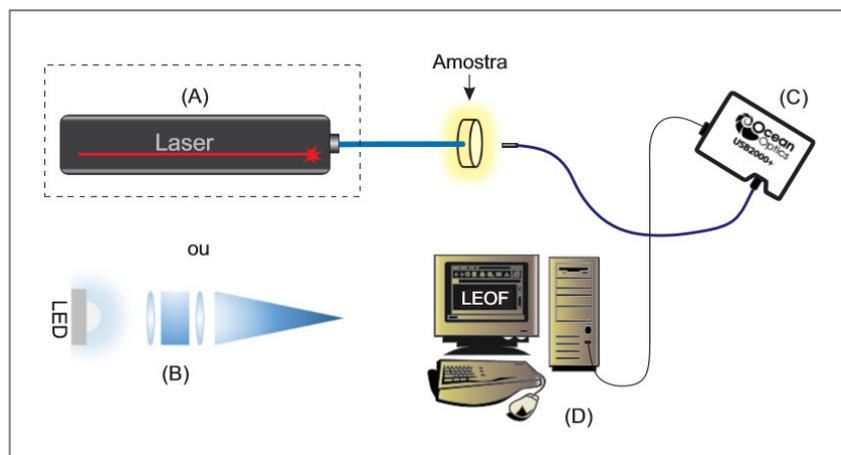


Figura 28. Esquema de montagem do aparato para as medidas de luminescência.

O monitoramento da emissão foi realizado por meio de uma fibra óptica conectada a um espectrômetro portátil (C) de alta resolução (~1.7-2.1 nm) da marca Ocean Optics, modelo USB 2000 +XR1-ES, com uma faixa de leitura 180-1100 nm. Este último, por sua vez, é conectado a um microcomputador (D).

Para a medida de luminescência em função da temperatura, o esquema de montagem é semelhante ao exibido na Figura 28. Entretanto, para este caso, a amostra é inserida no interior de um forno resistivo, ligado a um controlador de temperatura Lakeshore 340.

A partir dos espectros de luminescência em conjunto com funções de combinação de cores foi possível identificar o par ordenado (x,y) que representa a coloração da luz emitida pelo material, além de fornecer a temperatura de cor, que expressa a aparência de cor da luz emitida.

Considerando que o olho humano é incapaz de diferenciar o estímulo proveniente de uma fonte luminosa monocromática e o estímulo proveniente de uma fonte que combina dois comprimentos de onda, resultando em um estímulo semelhante ao proveniente da luz monocromática, este não pode ser usado como instrumento para análise de cores[83]. Partindo dessa problemática, a necessidade de padronizar as medidas de cores por combinação de cor levou a *Comission Internationale de l'Eclairage* (CIE) a criar um diagrama de cromaticidade.

Proposto após a década de 20 e adotado internacionalmente a partir de 1931, o diagrama de cromaticidade CIE 1931 (Figura 29), como ficou conhecido pela comunidade científica, considera os valores de 435,8, 546,1 e 700 nm como sendo os representantes espectrais das três cores primárias, o azul, o verde e o vermelho, respectivamente.

Ainda em 1931, a CIE definiu três outras cores primárias, denominadas de X,Y e Z, que representam o vermelho, o verde e o azul, respectivamente. Essas cores foram chamadas de valores triestímulos.

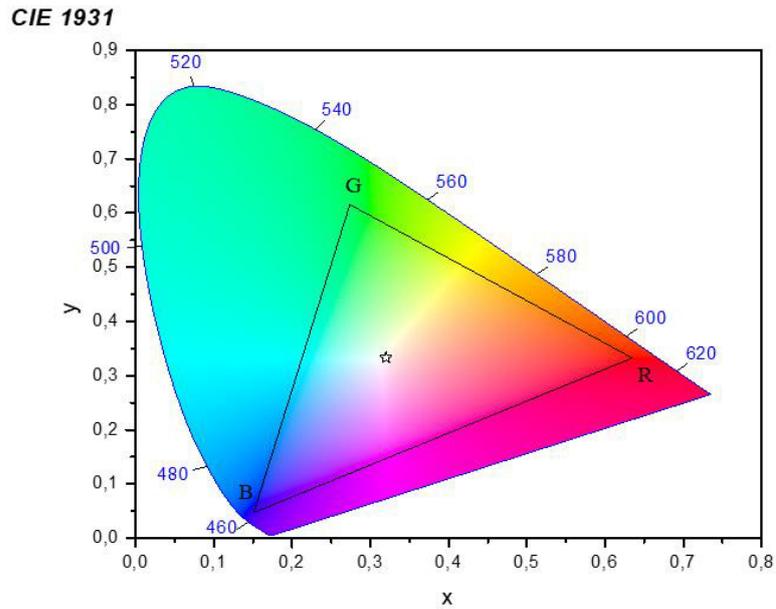


Figura 29. Diagrama de cromaticidade CIE 1931. Adaptado de [87].

Na Figura 29, é possível observar a presença de um triângulo localizado no interior do diagrama que recebe o nome de “*Gamut*”. Seus vértices encontram-se localizados nas cores primárias vermelho, verde e azul (do inglês, *Red*, *Green* e *Blue*, RGB).

A partir dos valores dos triestímulos, é possível encontrar as coordenadas de cromaticidade x , y e z por meio das seguintes equações[87]:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad z = \frac{Z}{X + Y + Z} \quad (13)$$

A partir das três equações, deduz-se que:

$$x + y + z = 1 \quad (14)$$

Considerando que o valor da coordenada de cromatizadade z pode ser obtido pelas coordenadas x e y , a coordenada z não fornece nenhuma informação relevante, sendo então inutilizada.

3.2.8. Tempo de vida radiativo

A medida do tempo de vida radiativo das amostras CaBAI dopadas com Dy₂O₃ foram realizadas nas dependências do Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica I (LEOF

I), localizado na Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais (UPCM) do Campus Avançado da Universidade Federal do Maranhão (UFMA) em Imperatriz-MA.

A medida do tempo de vida radiativo das amostras CaBAI:Dy foi realizada monitorando a transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$, correspondente ao pico centrado em 575 nm. Na Figura 30 está ilustrado o aparato utilizado.

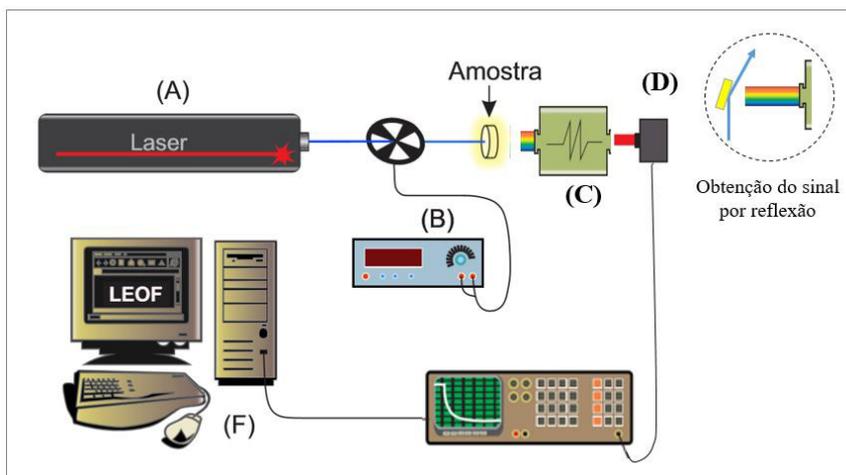


Figura 30. Esquema de montagem da medida do tempo de vida radiativo.

As amostras foram excitadas utilizando um laser diodo de 405 nm (A) com potência nominal de 100 mW. A aquisição do sinal luminescente foi realizada por reflexão a fim de evitar o fenômeno de reabsorção (detalhe da Figura 30). As amostras foram posicionadas de modo a obter uma maior intensidade de sinal, quando incididas pelo feixe do laser. Entre o laser e a amostra, utilizou-se um modulador mecânico (*chopper*) (B) da marca Thorlabs. O sinal obtido da amostra foi captado por um monocromador Oriel Cornestone 130 1/8 m (C), em que na saída deste estava posicionado um detector de SÍlcio (D). O sinal coletado pelo detector foi enviado para um osciloscópio da marca Tektronix, modelo TDS1012-EDU (E). Por meio desta montagem, foi possível coletar um sinal transiente do tempo de vida radiativo das amostras. Um total de 128 transientes foram obtidos pelo osciloscópio para cada amostra, e a média destes foi transferida para um computador (F) conectado ao osciloscópio. Foram realizadas três medidas para cada amostra, sendo a média, o valor final do tempo de vida radiativo.

Na Figura 31, está apresentada uma curva característica de decaimento do tempo de vida radiativo.

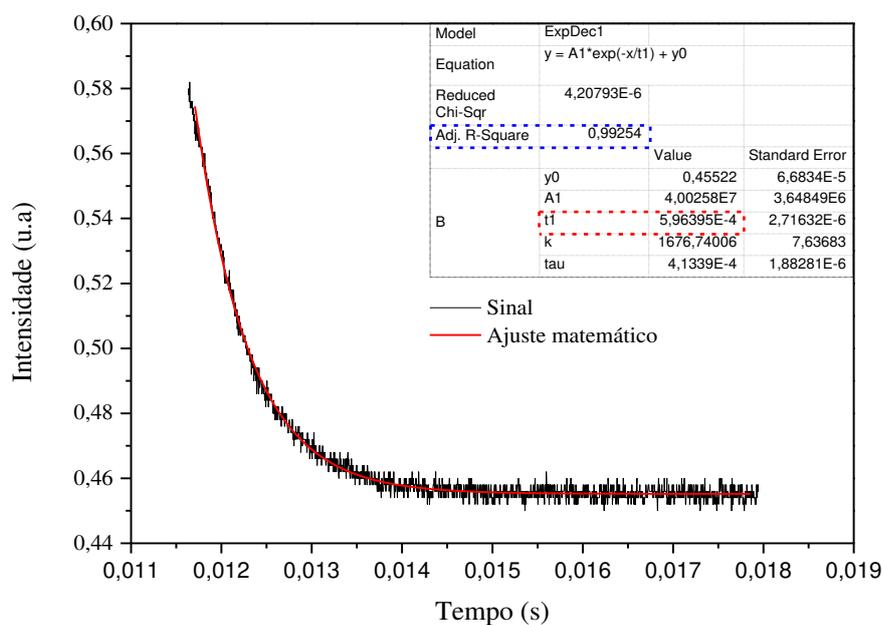


Figura 31. Curva de decaimento do tempo de vida radiativo da amostra CaBaI 3Dy.

O valor do tempo de vida, destacado pelo tracejado na cor vermelha foi obtido por meio do ajuste de uma exponencial simples. O coeficiente de determinação, R^2 , (*Adj. R-Square*) destacado pelo tracejado na cor azul indica o quão bem os resultados observados são replicados pelo modelo matemático aplicado.

4. Resultados e Discussão

Na Figura 32 está apresentada uma fotografia de fatias das amostras após o processo de polimento óptico.



Figura 32. Fotografia de fatias das amostras após etapas de corte e polimento óptico.

As amostras apresentaram excelente qualidade óptica, não apresentando cristalitas e/ou estrias no seu volume. Além disso, as amostras não apresentaram mudança significativa de coloração em função da concentração de Dy_2O_3 .

4.1. Difractometria de raios X

Na Figura 33 estão apresentados os difratogramas das amostras CaBAI Base, 0,5Dy; 1Dy; 2Dy; 3Dy e 5Dy.

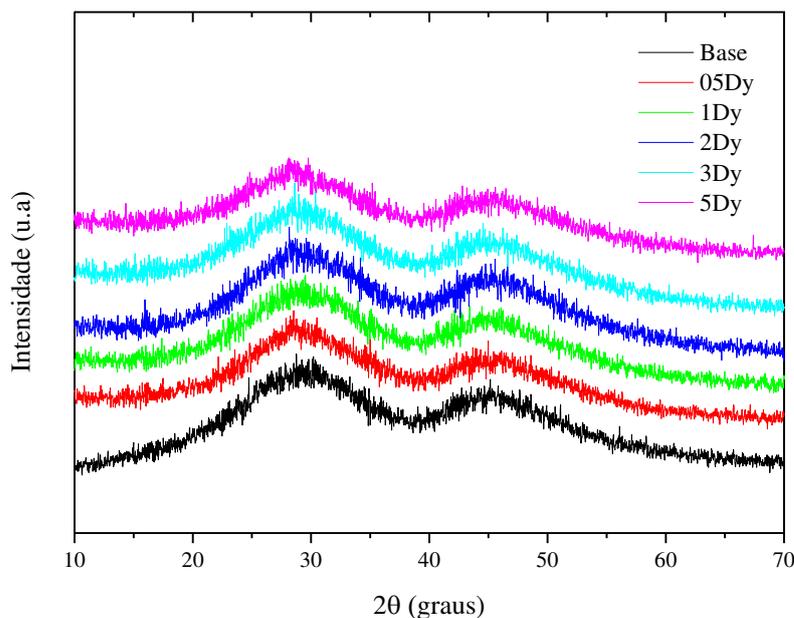


Figura 33. Difratogramas de raios X dos vidros CaBAI base e dopados com Dy_2O_3 .

Por meio da análise dos difratogramas é possível determinar que as amostras são de natureza amorfa, uma vez que não exibem picos bem definidos. Duas largas bandas, centradas em aproximadamente 29 e 45° (2 Θ), podem ser observadas, sendo comumente encontradas em vidros boratos[26,88].

É possível observar ainda que o vidro estudado não apresentou cristalização até a concentração de 5% em massa do dopante (Dy₂O₃). Não foram observadas diferenças na forma e posição das bandas até a concentração de 5% em massa do íon terra rara.

4.2. Densidade volumétrica (ρ)

Na Figura 34 estão apresentados os valores para a densidade volumétrica e o volume molar das amostras CaBAI dopadas com até 5% em peso Dy₂O₃, em função do conteúdo de Dy₂O₃. O aumento de 2,2%, quando comparada a densidade da matriz CaBAI a do vidro CaBAI dopado com 5% de Dy₂O₃, pode ser justificado pela substituição de um composto de menor massa molecular (MM), o CaO, que possui por uma MM de 56,08 g/mol por um de massa molecular mais elevada, o Dy₂O₃, que possui uma MM quase 7 vezes maior (373 g/mol).

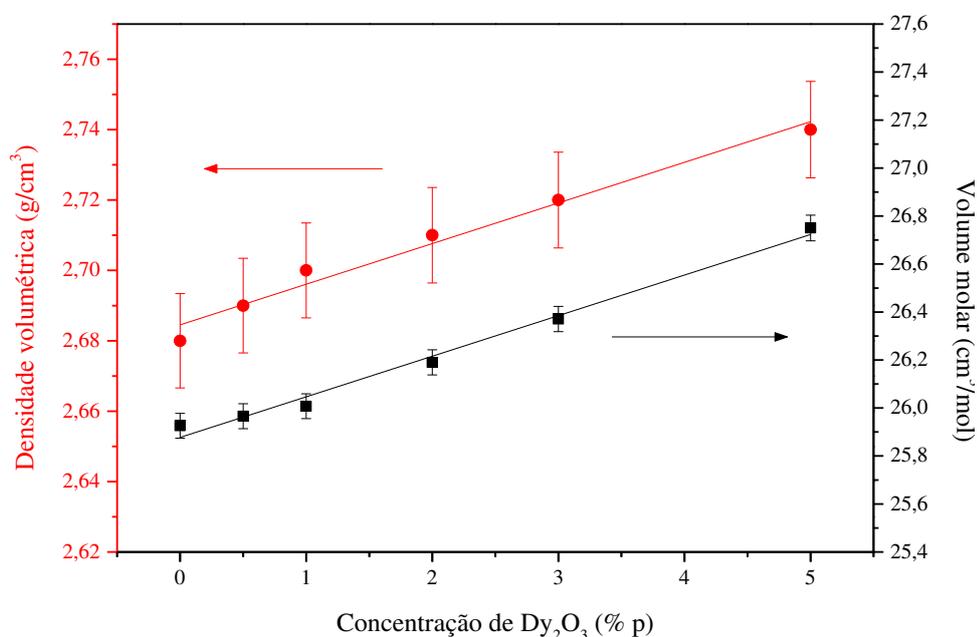


Figura 34. Densidade volumétrica e volume molar de todas as amostras em função da concentração de Dy₂O₃.

Além disso, o acréscimo no valor de densidade volumétrica pode ser explicado pela modificação causada pelo óxido de terra rara. Esses compostos têm a capacidade de modificar a rede, alterando a forma como os demais compostos que participam da composição do vidro se ligam.

O acréscimo nos valores do volume molar em função do aumento da concentração de Dy_2O_3 na matriz vítrea pode ser justificado ao considerar que o Dy^{3+} atua como um elemento modificador de rede, promovendo a criação de oxigênio não ligados (do inglês *Non-Bridged Oxygens*, NBO). Desta forma, a ligação entre o oxigênio e o cátion é eliminada, criando interstícios na rede do vidro, o que por sua vez, aumenta o volume molar[89,90].

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

Na Figura 35 estão apresentados os espectros de FTIR dos vidros CaBAI dopados com Dy_2O_3 .

Os espectros foram divididos de acordo com a maioria dos trabalhos publicados na literatura para a classe de vidros boratos[38,44,91–93]: (A) 600-800 cm^{-1} para vibrações de flexão de segmentos B-O-B, (B) 800-1150 cm^{-1} para vibrações de estiramento de grupos BO_4 e (C) 1150-1600 cm^{-1} para vibrações de alongamento B-O de grupos BO_3 .

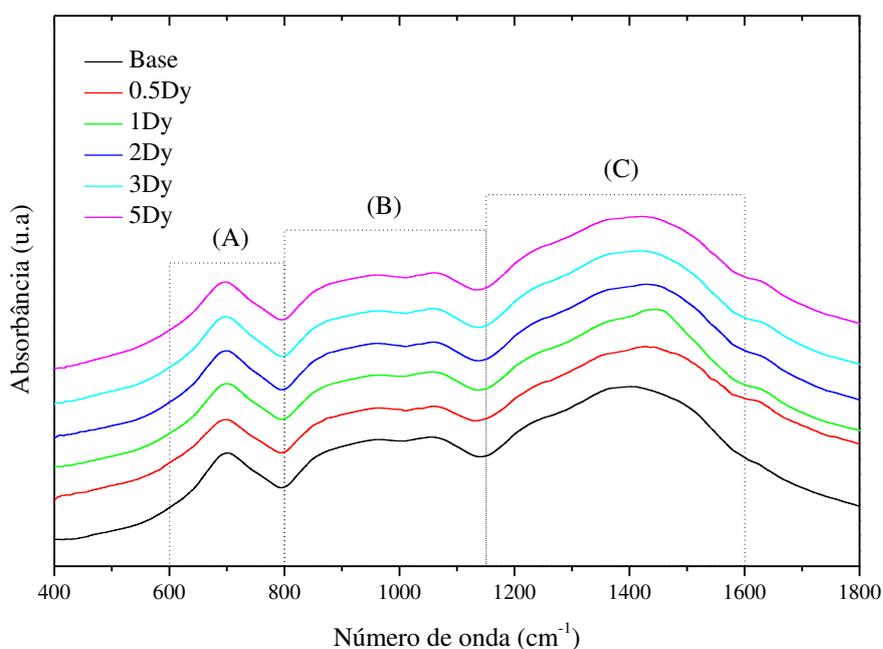


Figura 35. Espectro FTIR dos vidros CaBAI dopados com Dy_2O_3 .

A região (A), relativa a banda localizada entre 600-800 cm^{-1} , pode ser atribuída tanto a vibrações do tipo *bending* de segmentos B-O-B quanto a vibrações do tipo *stretching* de ligações Al-O em grupos AlO_6 [94].

Entre 800-1150 cm^{-1} , na região denominada de (B), a banda pode ser atribuída a vibrações de alongamento B-O em unidades BO_4 de grupos tri, tetra e penta-borato[95,96].

A ampla banda localizada na região (C), entre 1150-1600 cm^{-1} , é atribuída ao alongamento de ligações B-O de unidade BO_3 trigonais pertencentes a grupos meta, piro e ortoborato[95–97].

Além disso, a ausência da banda a 806 cm^{-1} , atribuída a presença de anéis de boroxol, é um indicativo que o vidro em estudo é constituído em sua grande maioria de grupos BO_3 e BO_4 [94,98].

Além das bandas exibidas nos espectros da Figura 35, uma banda centrada em aproximadamente 3440 cm^{-1} pode ser notada em todos os espectros (não mostrada na figura), sendo esta atribuída a vibrações de estiramento de grupos $-\text{OH}$ [53,99].

A energia de fonôns média para o vidro estudado, calculado por meio da Equação 7, apresenta um valor de aproximadamente 1200 cm^{-1} .

Como descrito no item 3.2.3, a partir da deconvolução dos espectros de FTIR, foi possível determinar a fração de boros tetracoordenados (N_4). Na Figura 36 estão apresentados os valores obtidos por meio da deconvolução dos espectros de FTIR para as amostras CaBAI Base e CaBAI dopadas com Dy_2O_3 .

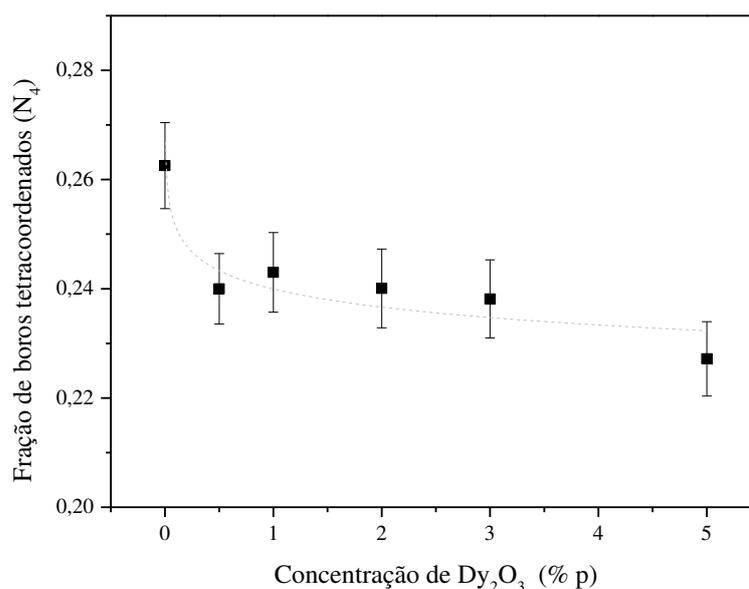


Figura 36. Fração de boros tetracoordenados em função da concentração de Dy_2O_3 . A linha pontilhada é um guia para os olhos.

A Figura 36 evidencia a diminuição nos valores de N4, indicando que a dopagem com o Dy₂O₃ favoreceu a conversão de unidades BO₄ (tetraedros) para BO₃ (triangulares). Essa conversão de unidades BO₄ em unidades BO₃ pode resultar na formação de NBOs.

4.4. Análise Térmica Diferencial (DTA)

Os valores para a temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de início de cristalização (T_x) e para a estabilidade térmica dos vidros (T_x-T_g) CaBAI Base, 3Dy e 5Dy, bem como para outros sistemas vítreos, estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Dados da análise térmica diferencial para os vidros CaBAI em função da concentração de Dy₂O₃.

Amostra	T_g (°C)	T_x (°C)	T_x-T_g (°C)
Base	605	754	149
3Dy	613	771	158
5Dy	619	785	166
ZNT [100] *	290	420	130
T90W5K5 [101] **	306	416	110
PKAlCaF[102] ***	480	660	180

*Vidro zinco sódio telureto **Vidro telureto ***Vidro fosfato

Pela Tabela 8, é possível observar que a T_g para o vidro CaBAI Base é o mais baixo, sendo igual a 605°C. Para as amostras dopadas com 3 e 5%, em peso, de Dy₂O₃, esses valores são maiores, 613°C e 619°C, respectivamente. Os valores obtidos para a temperatura de início de cristalização apresentam o mesmo comportamento, variando de 754°C para a amostra CaBAI Base até 785°C para a amostra contendo 5% em peso de Dy₂O₃. Os valores para a T_p (não apresentados na Tabela 8) seguem a mesma tendência.

Como discutido no tópico 3.2.4, a diferença entre a temperatura de início de cristalização e temperatura de transição vítrea é comumente utilizada para avaliar a estabilidade térmica de materiais vítreos. Para este caso, a estabilidade do vidro CaBAI é aumentada à medida que se aumenta a concentração do íon terra rara, partindo de uma estabilidade térmica de 149°C para o vidro CaBAI Base, até 166°C para o vidro CaBAI 5Dy.

As amostras preparadas neste trabalho apresentaram boa estabilidade térmica, com valores superiores a 140 °C. Os valores de Tx-Tg obtidos para os vidros CaBAI são maiores do que a sílica fundida (95°C) [103], vidros germanatos (~130°C) [104] e vidros fosfatos (~100°C) [105].

Na Figura 37 estão apresentados os valores para a Tg, Tx e Tx-Tg.

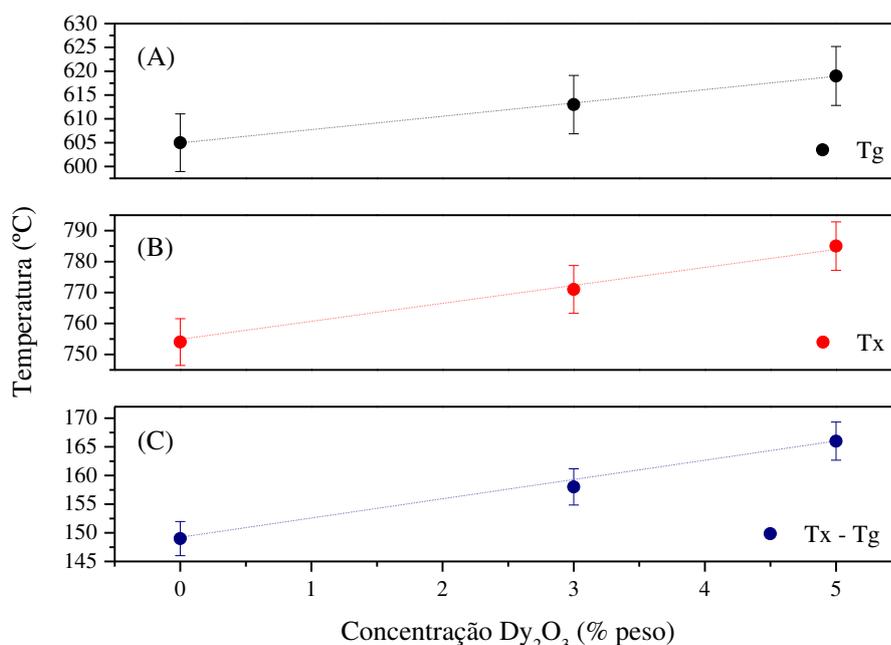


Figura 37. Valores de (A) temperatura de transição vítrea, (B) temperatura de início de cristalização e (C) estabilidade térmica para os vidros CaBAI dopados com disprósio. A linha pontilhada é um guia para os olhos.

O comportamento similar exibido pela Tg, Tx e Tc, e especialmente essas duas últimas temperaturas, podem estar ligadas a modificações na conectividade da rede vítrea. Como mostrado no tópico 4.2, a adição do elemento terra rara provoca um aumento na densidade volumétrica do vidro. Além disso, acredita-se que a medida que a concentração de Dy₂O₃ é aumentada, aumenta-se também o número de ligações por unidade de volume. Os íons Dy³⁺, quando incorporados na matriz vítrea, podem provocar a quebra de ligações entre o oxigênio e os demais elementos que compõe a rede (B-O-B, Ca-O, Al-O, por exemplo), criando novas ligações com o oxigênio (B-O-Dy, Dy-O-Al, por exemplo)[57,106].

O aumento no número de ligações por unidade de volume pode ser explicado da seguinte maneira: a substituição do elemento óxido de cálcio (CaO) pelo óxido de disprósio (Dy₂O₃), fornece dois íons de disprósio e três íons de oxigênio em vez de um íon de cálcio e um íon de

oxigênio. O conteúdo de Dy_2O_3 apresenta maior densidade média de reticulação e maior número de cátions por mol, frente ao conteúdo de CaO, o que por sua vez, provoca o aumento no número de ligações por unidade de volume, aumentando as temperaturas de Tg, Tx e de estabilidade térmica.

4.5. Índice de refração (n)

Na Figura 38 estão apresentados os valores do índice de refração das amostras CaBAI, dopadas com até 5% de óxido de disprósio. As medidas foram realizadas conforme o descrito no item 3.3.2 e os valores exibidos são uma média de três medidas em posições diferentes da amostra. O erro estimado para esta medida foi de $\pm 2\%$.

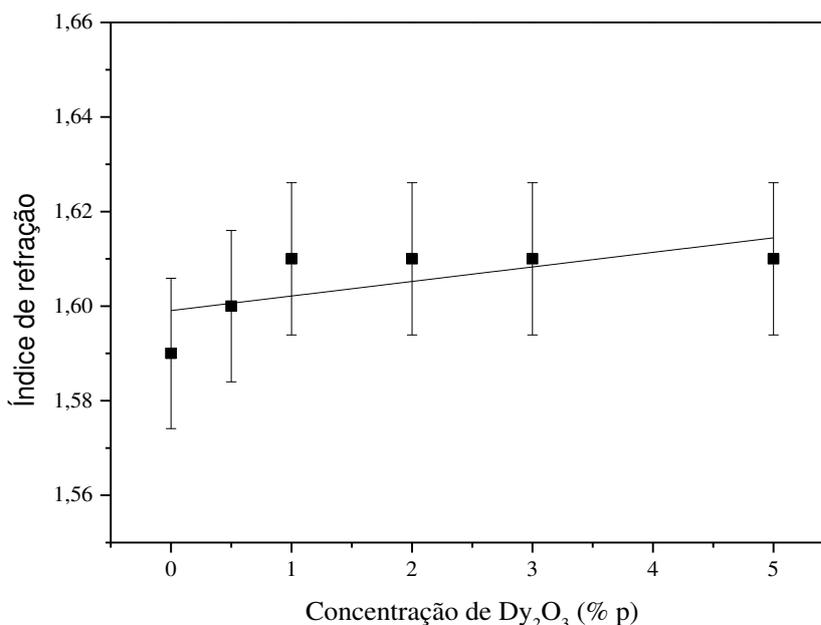


Figura 38. Índice de refração das amostras CaBAI dopadas com até 5% de Dy_2O_3 .

Na Figura 38 é possível observar uma tendência de aumento, porém dentro da margem de erro. Um aumento de 1,2% é encontrado ao comparar a amostra CaBAI Base (1,59) com a amostra CaBAI 5Dy (1,61). Essa tendência reflete os resultados obtidos para a densidade volumétrica, a qual apresenta relação direta com o índice de refração. Assim como a densidade volumétrica e o índice de refração, a polarizabilidade eletrônica está também diretamente ligada a modificações causadas na estrutura, apresentando assim um comportamento similar a esses resultados. A polarizabilidade eletrônica das amostras está apresentada na Figura 39.

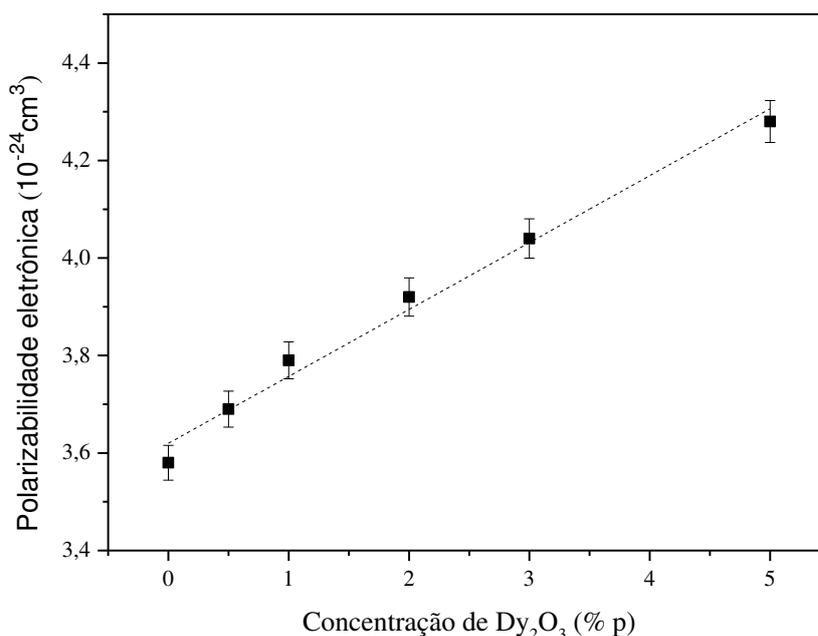


Figura 39. Polarizabilidade eletrônica em função da concentração de Dy₂O₃.

O aumento da polarizabilidade eletrônica pode ser justificado pela substituição de CaO [86], que apresenta uma polarizabilidade de $0,469 \text{ \AA}^3$, por Dy₂O₃, o qual o cátion apresenta uma polarizabilidade de $3,2 \text{ \AA}^3$ [107]. Além disso, a tendência de aumento dos valores do índice de refração bem como o aumento da polarizabilidade eletrônica é um indicativo de acréscimo no número de oxigênios não ligados (NBO's), que são responsáveis pelo aumento no número de ligações iônicas, que são consideradas de maior polarizabilidade quando comparada a ligações covalentes[108].

4.6. Coeficiente de absorção óptica (α)

O coeficiente de absorção óptica do vidro CaBAI Base está apresentada na Figura 40. Na região espectral de 250 a 3300 nm é possível observar uma boa janela de transparência, que vai de aproximadamente 380 a 2400 nm. Para comprimentos de onda superiores, uma larga e intensa banda de absorção pode ser observada, sendo esta atribuída ao modo de estiramento de grupos –OH, comumente presente em vidros fabricados em atmosfera a ar[109]. A ampla janela de transparência do vidro Cálcio Boroaluminato (CaBAI) indica que este possui potencial para dopagens com elementos terras raras, que possuem bandas de absorção do ultravioleta ao infravermelho próximo.

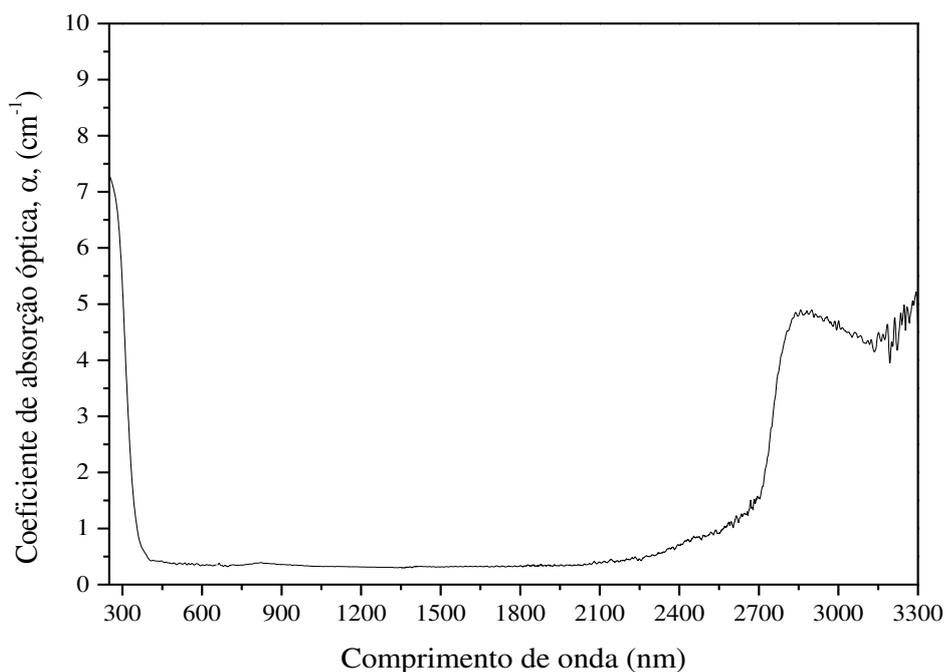


Figura 40. Coeficiente de absorção óptica do vidro CaBaI Base na região do UV-Vis-NIR.

Na Figura 41 está apresentado o coeficiente de absorção óptica na região espectral de 300-1800 nm das amostras CaBaI dopadas com Dy_2O_3 até 5% em peso. É possível observar a presença de treze bandas características dos íons de Dy^{3+} , estando elas centradas em 323, 348, 364, 385, 425, 453, 472, 748, 798, 895, 1087, 1263 e 1672 nm, as quais correspondem a transições do estado fundamental $^6\text{H}_{15/2}$ para os estados excitados $^4\text{M}_{17/2}$, $^6\text{P}_{7/2}$, $^4\text{P}_{3/2}$, $^4\text{F}_{7/2}$, $^4\text{G}_{11/2}$, $^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$, $^6\text{F}_{3/2}$, $^6\text{F}_{5/2}$, $^6\text{F}_{7/2}$, $^6\text{F}_{9/2}$, $^6\text{F}_{11/2}$ e $^6\text{H}_{11/2}$, respectivamente. A posição e o formato das bandas estão de acordo com trabalhos reportados na literatura[26,93,110–112].

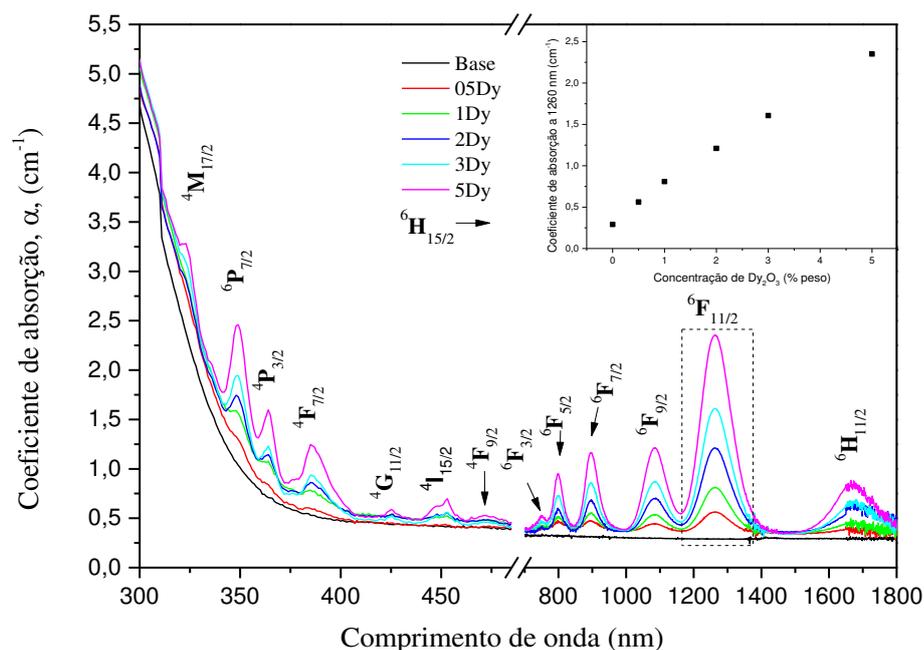


Figura 41. Coeficiente de absorção óptica das amostras CaBAI dopadas com Dy_2O_3 . *Inset:* coeficiente de absorção em 1260 nm.

As duas bandas mais intensas, centradas em 348 nm (UV-Vis) e 1260 nm (NIR) são consideradas hipersensíveis, ou seja, são transições muito sensíveis a mudanças em torno dos íons de Dy^{3+} , apresentando-se assim com maiores intensidades quando comparadas às demais transições[15].

No *inset* da Figura 41 está apresentado o coeficiente de absorção óptica da banda centrada em aproximadamente 1260 nm, relativa a transição ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{11/2}$. É possível observar um acréscimo no coeficiente de absorção óptica à medida que se aumenta a concentração de Dy_2O_3 .

Na Figura 42 está apresentada a relação entre o coeficiente de absorção em 1260 nm e o número de íons de Dy^{3+} por cm^3 (N). O cálculo deste último está apresentado no Apêndice A.

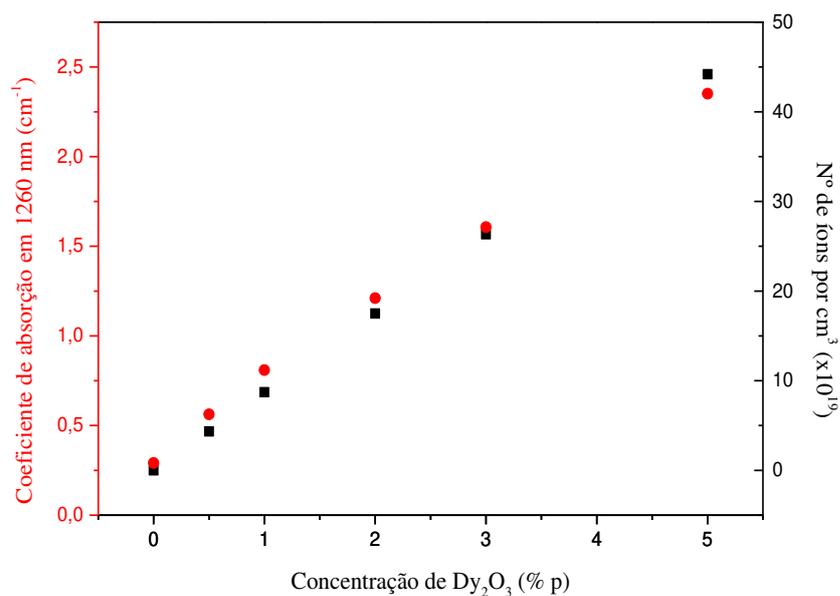


Figura 42. Relação entre o coeficiente de absorção em 1260 nm e o número de íons por cm³ em função da concentração de Dy₂O₃.

O comportamento semelhante apresentado pelo coeficiente de absorção a ~1260 nm e pelo número de íons/cm³ é um indicativo que os íons Dy³⁺ foram incorporados à matriz na mesma proporção que foi adicionado o Dy₂O₃, e que não houve perdas por volatilização durante a fusão.

4.7. Luminescência e cromaticidade

As amostras CaBAI dopadas com até 5% em peso de Dy₂O₃ foram excitadas utilizando três comprimentos de onda, 365, 388 e 405 nm. A partir da deconvolução dos espectros de emissão, foram obtidas as coordenadas de cromaticidade *x* e *y*, utilizadas na elaboração do diagrama de cromaticidade CIE 1931.

4.7.1. Excitação em 365 nm

Na Figura 43 estão apresentados os espectros de emissão na região de 420-800 nm das amostras CaBAI dopadas com até 5%, em peso, de Dy₂O₃. O espectro foi obtido por excitação no comprimento de onda de 365 nm, utilizando um diodo LED, como discutido no item 3.2.7.

É possível notar a presença de 4 bandas características das transições eletrônicas dos níveis f do íon Dy^{3+} , sendo as duas primeiras mais intensas (484 e 575 nm) e as duas últimas menos intensas (665 e 753 nm).

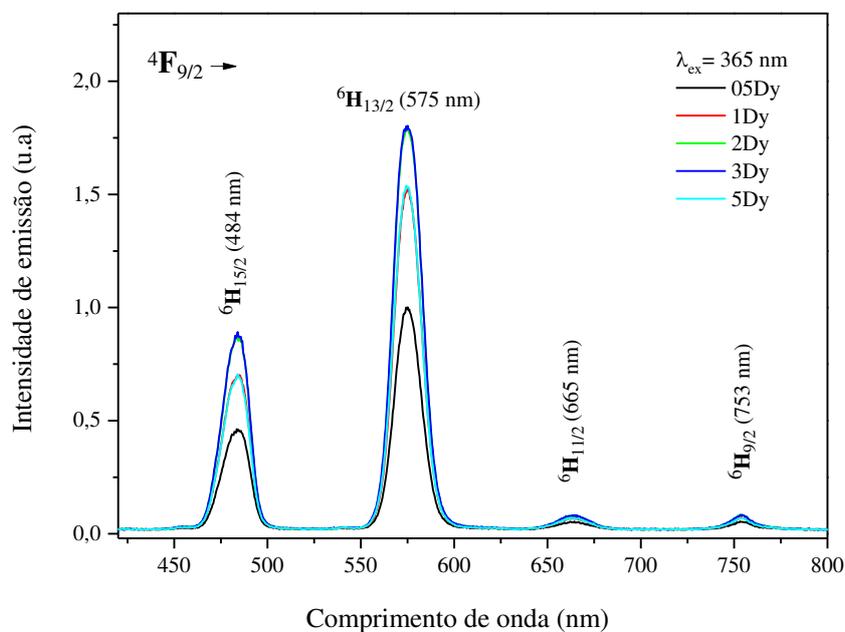


Figura 43. Espectros de emissão das amostras CaBAI dopadas com Dy_2O_3 até 5% em peso. Excitação em 365 nm.

Na Figura 44 estão apresentadas as intensidades relativas aos picos de maior intensidade luminescente (484 e 575 nm).

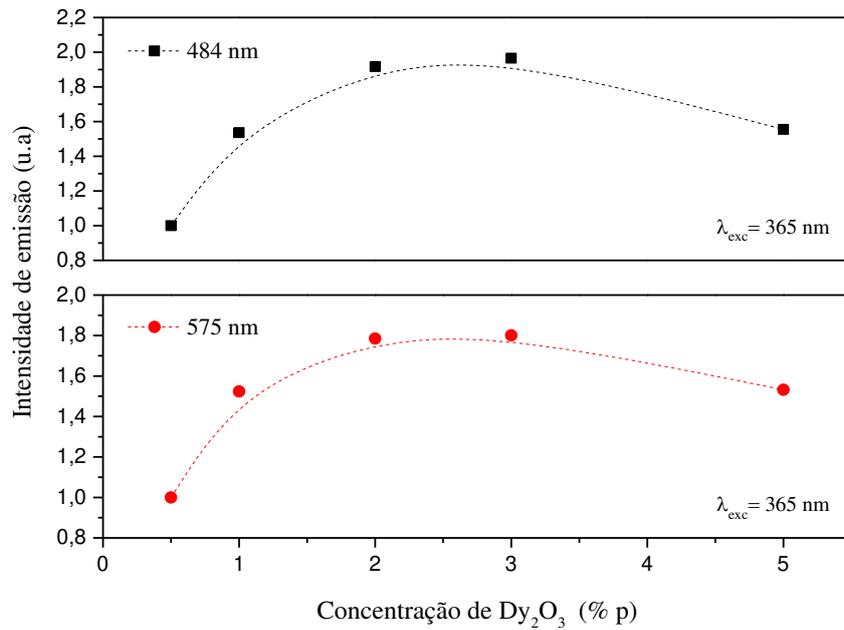


Figura 44. Intensidade de emissão do nível ${}^4F_{9/2}$ para os níveis (a) ${}^6H_{15/2}$ e (b) ${}^6H_{13/2}$ em função da concentração de Dy_2O_3 . A linha pontilhada é um guia para os olhos.

A intensidade da emissão aumenta à medida que se aumenta a concentração de Dy^{3+} nas amostras até a porcentagem de 3%, em peso, de Dy_2O_3 . A partir da concentração de 3% em peso do óxido do terra rara é observada uma redução na intensidade de emissão, a qual é um indicativo de *quenching* de emissão, que ocorre em razão da interação entre os íons Dy^{3+} - Dy^{3+} em altas concentrações, que resulta na transferência de energia de um ativador para outro.

A transferência de energia entre ativadores idênticos (doador-doador ou aceitador-aceitador) é conhecida como relação cruzada, e ocorre quando a energia de excitação é parcialmente transferida, de uma forma não radiativa, para um íon vizinho, fazendo com que ambos permaneçam em estados excitados intermediários[113]. Na Figura 45 está apresentado o diagrama de níveis de energia do íon Dy^{3+} com a presença dos possíveis canais de relaxação cruzada, denominados de CRC1 (Canal de Relaxação Cruzada 1), CRC2 e CRC3[89].

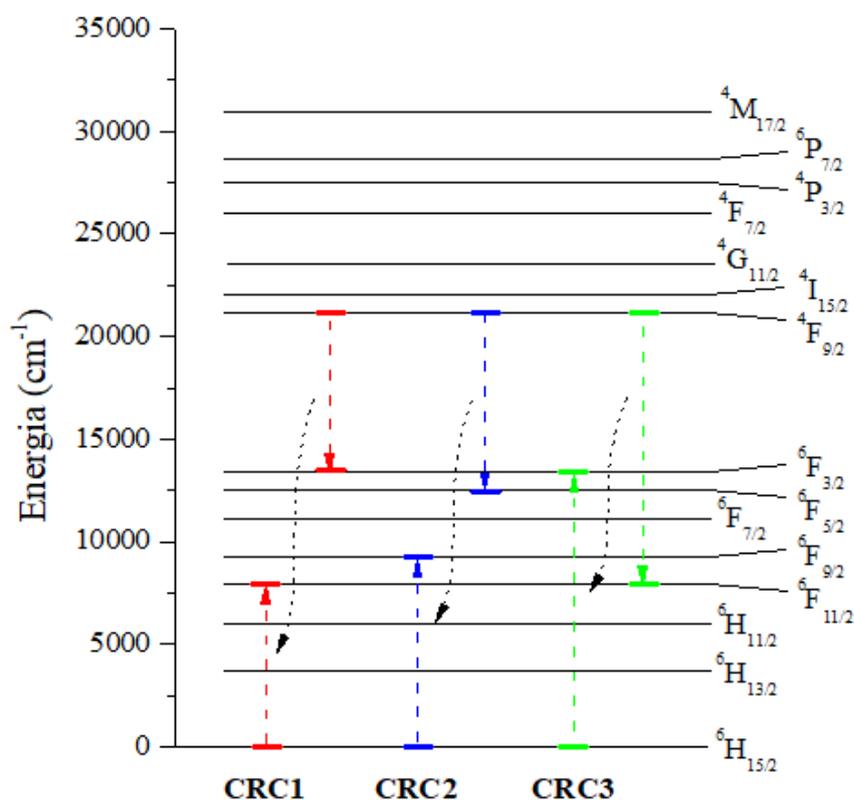


Figura 45. Possíveis canais de relaxação cruzada do íon Dy³⁺. Adaptado [26].

A principal e mais intensa banda localizada na região do amarelo, relativa a transição do nível fundamental ⁴F_{9/2} para o nível excitado ⁶H_{13/2} (575 nm), é do tipo dipolo elétrico e tem sua intensidade de emissão fortemente dependente do ambiente químico do hospedeiro. A banda centrada em 484 nm, relativa a transição ⁴F_{9/2} → ⁶H_{15/2} (região do azul), por sua vez, é menos sensível ao ambiente do hospedeiro, sendo caracterizada como uma transição do tipo dipolo magnético[27,29,35,90]. Como resultado disso, diferentes relações de intensidade de emissão entre a banda localizada na região do amarelo e a banda localizada na região do azul podem ser obtidas variando o comprimento de onda de excitação, a composição química do hospedeiro e a concentração do íon terra rara.

Na Figura 46 está apresentada a razão Amarelo/Azul (A₅₇₅/A₄₈₄) para todas as amostras dopadas com óxido de disprósio, excitadas no comprimento de onda de 365 nm.

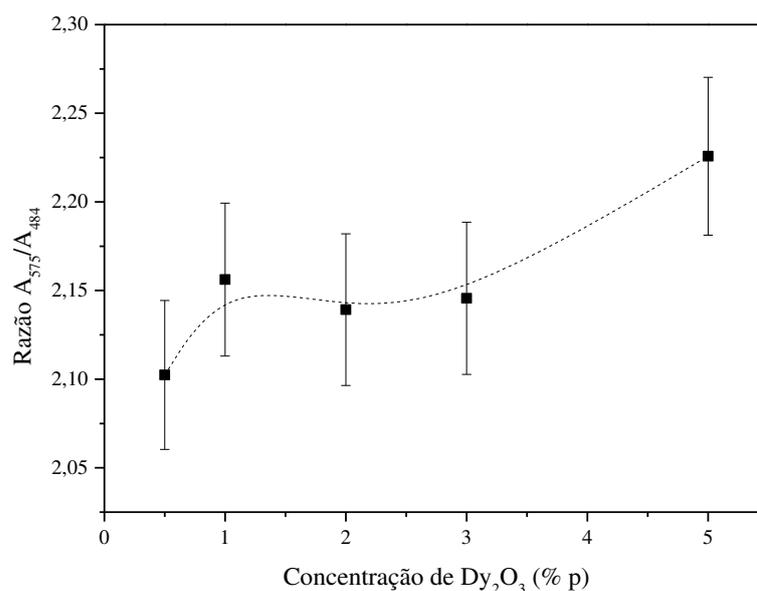


Figura 46. Razão Amarelo/Azul (A_{575}/A_{484}) para as amostras CaBAI dopadas com Dy_2O_3 , excitadas no comprimento de onda de 365 nm. A linha pontilhada é um guia para os olhos.

Os valores da razão Amarelo/Azul (A_{575}/A_{484}) apresentam um acréscimo nos valores até a concentração de 5%, em peso, de Dy_2O_3 . A razão entre as intensidades das transições do tipo dipolo-elétrico (DE) e dipolo-magnético (DM) é comumente utilizada no estudo das ligações químicas entre os ânions e os íons $4f$ trivalentes, sendo considerada um indicativo de modificação na simetria local em torno dos íons de terra rara.

Para obter a luz branca ideal (0,33; 0,33), a relação de intensidade entre as transições A_{575}/A_{484} deve ser próximo a unidade. Para todas as amostras estudadas neste tópico, os valores da razão A_{575}/A_{484} (DE/DM) é maior que a unidade, o que sugere um maior caráter covalente entre os íons de terra rara e os íons circundantes, que por sua vez indicam uma maior desordem estrutural do hospedeiro (menor simetria)[35,64].

Na Figura 47, estão apresentadas as coordenadas de cor x e y para as amostras CaBAI dopadas com Dy_2O_3 , obtidas mediante a deconvolução dos espectros de emissão.

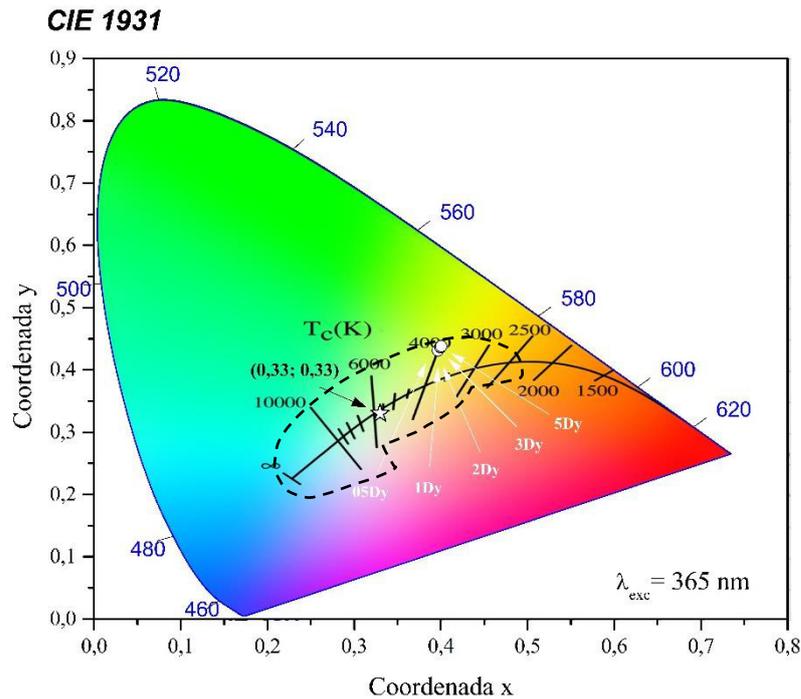


Figura 47. Diagrama de cromaticidade CIE 1931 para as amostras CaBAI dopadas com Dy_2O_3 , excitadas no comprimento de onda de 365 nm. A linha tracejada corresponde a região do branco.

Para todas as amostras CaBAI:Dy, a localização das coordenadas x e y ficaram próximas de 0,40 em x e 0,43 em y , emitindo uma coloração amarela clara, com uma temperatura de cor de aproximadamente 4000 K. Essa temperatura de cor está entre a temperatura de cor do nascer do sol e do sol do meio dia.

4.7.2. Excitação em 388 nm

Os espectros de luminescência, obtidos ao excitar as amostras com um LED de comprimento de onda de 388 nm, estão apresentados na Figura 48. De forma semelhante a excitação em 365 nm, é possível notar a presença de 4 bandas características do íon Dy^{3+} na região do visível, estando a primeira (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$) localizada na região do azul, a segunda (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$) na região do amarelo, a terceira (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$) na região do laranja e a quarta (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$) no vermelho.

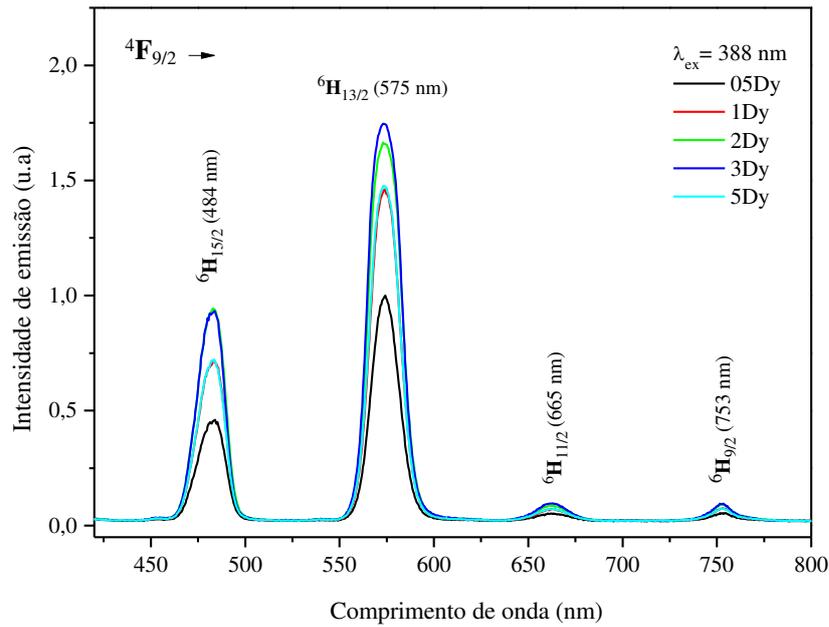


Figura 48. Espectros de emissão das amostras CaBAI dopadas com Dy_2O_3 até 5% em peso. Excitação em 388 nm.

A intensidade de emissão apresentou um acréscimo até a concentração de 3% em peso de Dy_2O_3 , como mostra a Figura 48. Entretanto, a partir dessa concentração, a intensidade de emissão sofre um decréscimo em virtude da presença de canais de relaxação cruzada, como discutido no item 4.7.1.

Na Figura 49, está apresentada a intensidade de emissão do nível $^4\text{F}_{9/2}$ para os níveis (a) $^6\text{H}_{15/2}$ e (b) $^6\text{H}_{13/2}$ em função da concentração de Dy_2O_3 , sob excitação no comprimento de onda de 388 nm. Um aumento de aproximadamente 70% é encontrado ao comparar a amostra 3Dy com a amostra 05Dy.

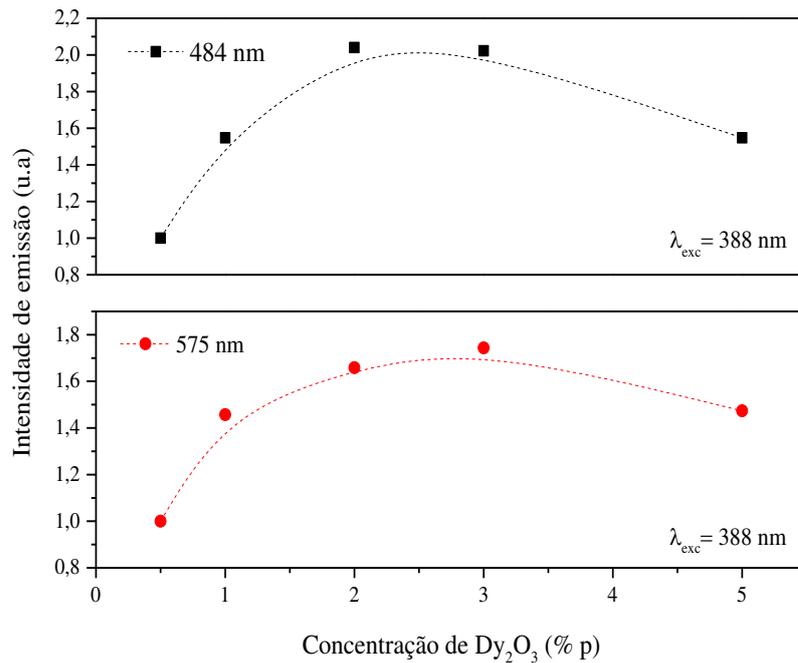


Figura 49. Intensidade de emissão do nível $^4F_{9/2}$ para os níveis (a) $^6H_{15/2}$ e (b) $^6H_{13/2}$ em função do conteúdo de Dy₂O₃. A linha pontilhada é um guia para os olhos.

Na Figura 50 está apresentada a razão A_{575}/A_{484} para as amostras CaBAI dopadas com Dy₂O₃, excitadas no comprimento de onda de 388 nm.

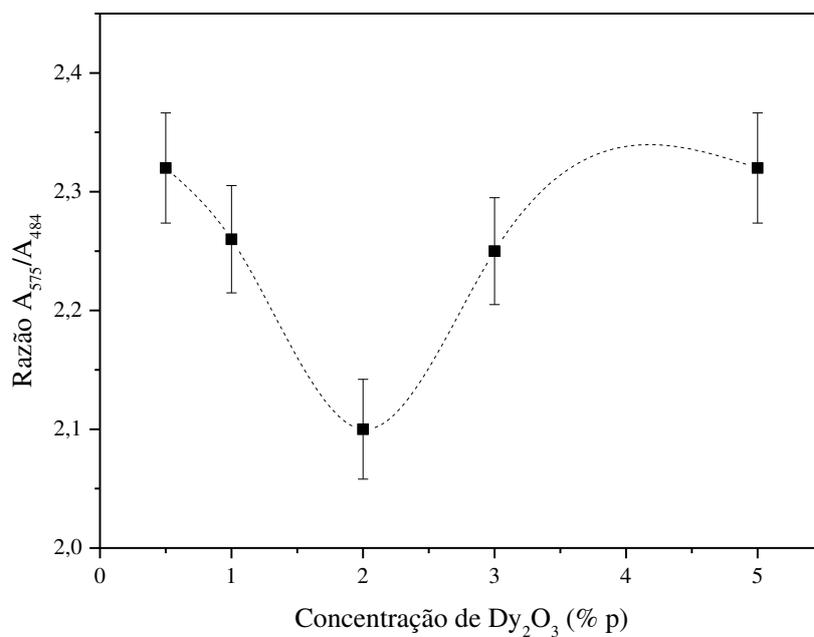


Figura 50. Razão Amarelo/Azul (A_{575}/A_{484}) para as amostras CaBAI dopadas com Dy₂O₃, excitadas no comprimento de onda de 388 nm. A linha pontilhada é um guia para os olhos.

Para a excitação em 388 nm, os valores da razão Amarelo/Azul (A_{575}/A_{484}) diferem dos valores obtidos ao excitar as amostras em 365 nm. Os valores apresentam um decréscimo até a concentração de 2%, em peso, de Dy_2O_3 . A partir dessa concentração, é observado um aumento nos valores da razão A_{575}/A_{484} . Kesavulu e colaboradores[61], em seu trabalho *White light emission in Dy^{3+} -doped lead fluorophosphate glasses* relatam um comportamento semelhante. Sun e colaboradores [29] também observaram este comportamento e concluíram que a razão A_{575}/A_{484} é susceptível a mudanças pouco antes do *quenching* de concentração.

Apesar dos valores da razão A_{575}/A_{484} (DE/DM) não apresentarem linearidade, todos são maiores que a unidade, indicando uma predominância de caráter covalente entre os íons terra rara e os íons da vizinhança, o que por sua vez, sugerem uma menor simetria estrutural do hospedeiro[35,64].

Na Figura 51, está apresentado o diagrama de cromaticidade CIE, obtido a partir da deconvolução, em coordenadas x e y , dos espectros de emissão.

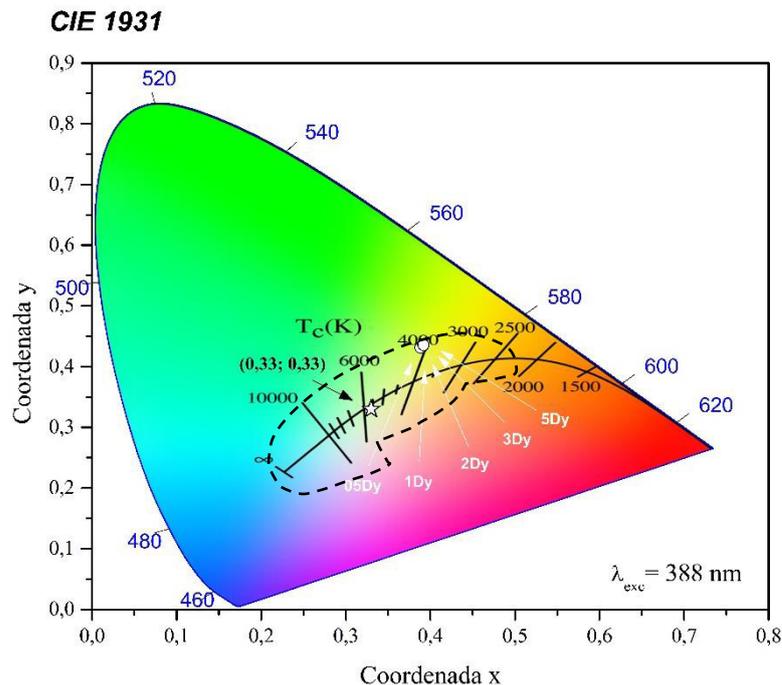


Figura 51. Diagrama de cromaticidade CIE 1931 para as amostras CaBAI dopadas com Dy_2O_3 , excitadas no comprimento de onda de 388 nm. A linha tracejada corresponde a região do branco.

A localização das coordenadas x e y , para todas as amostras, ficou dentro da região conhecida como a região do branco do diagrama de cromaticidade, com coordenadas que vão de 0,39 em x e 0,43 em y para a amostra 05Dy até 0,39 em x e 0,44 em y para a amostra 5Dy.

As temperaturas de cor emitidas pelas amostras excitadas em 388 nm não apresentaram diferença quando comparadas as excitadas em 365 nm, apresentando uma temperatura de cor de aproximadamente 4000 K, sendo esta a temperatura de cor entre o nascer do sol e o sol ao meio dia.

4.7.3. Excitação em 405 nm

Por estar localizada na região ultravioleta (UV) do espectro, as excitações em 365 e 388 nm, quando utilizadas na construção de dispositivos de iluminação, podem causar danos a pele e aos olhos, uma vez que parte da emissão UV pode não ser convertida em emissão de luz visível. Esse problema tem se tornado alvo de muitas pesquisas, uma vez que cada dia mais estamos expostos a dispositivos emissores de luz artificial, como lâmpadas, televisores, *tablets* e computadores[114].

Em contrapartida, a excitação das amostras no comprimento de onda de 405 nm é considerada menos prejudicial por se encontrar na região visível do espectro ($400 \geq \text{Vis} \leq 780$ nm).

O espectro de luminescência, obtido ao excitar as amostras com um laser diodo de comprimento de onda de 405 nm, está apresentado na Figura 52. De forma semelhante as excitações apresentadas anteriormente, é possível notar a presença de 4 bandas características do íon Dy^{3+} na região do visível, estando a primeira (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$) localizada na região do azul, a segunda (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$) na região do amarelo, a terceira (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$) na região do laranja e a quarta (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$) no vermelho.

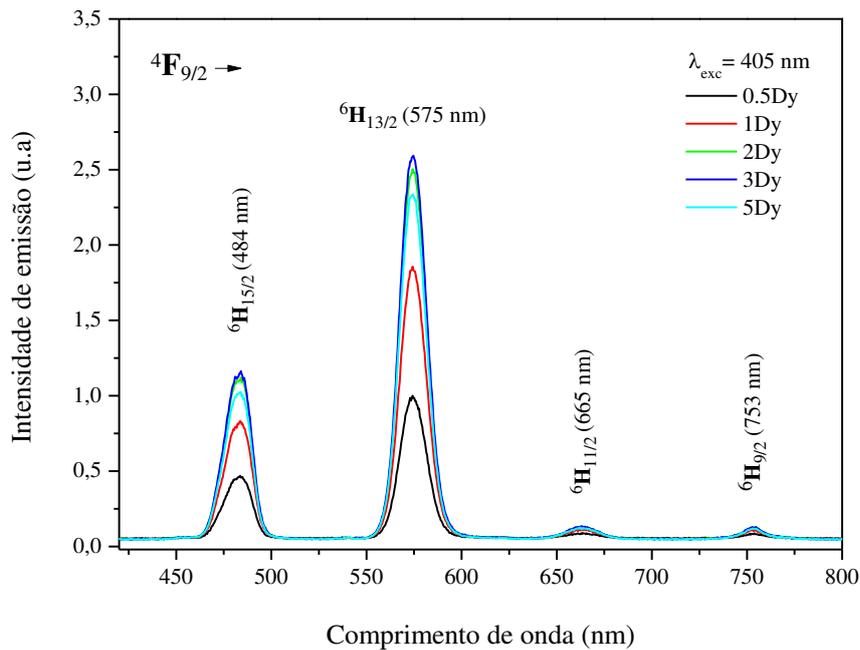


Figura 52. Espectro de emissão das amostras CaBAI dopadas com Dy_2O_3 até 5% em peso. Excitação em 405 nm.

A intensidade de emissão apresentou um acréscimo até a concentração de 3% em peso de Dy_2O_3 , como mostra a Figura 52. A partir dessa concentração, a intensidade de emissão sofre um decréscimo em virtude da presença de canais de relaxação cruzada, descritos no item 4.7.1.

Na Figura 53, está apresentada a intensidade de emissão do nível $^4\text{F}_{9/2}$ para os níveis (a) $^6\text{H}_{15/2}$ e (b) $^6\text{H}_{13/2}$ em função da concentração de Dy_2O_3 , sob excitação no comprimento de onda de 405 nm. Um aumento de aproximadamente 150% é encontrado ao comparar a amostra 3Dy com a amostra 05Dy.

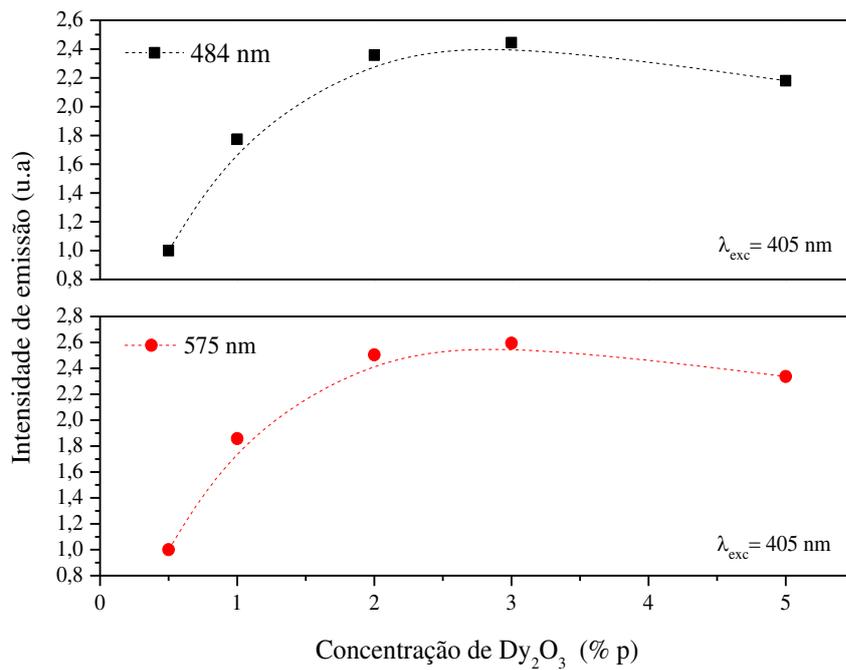


Figura 53. Intensidade de emissão do nível $^4F_{9/2}$ para os níveis (a) $^6H_{15/2}$ e (b) $^6H_{13/2}$ em função da concentração de Dy₂O₃. A linha pontilhada é um guia para os olhos.

Na Figura 54 está apresentada a razão A_{575}/A_{484} para as amostras CaBAI dopadas com Dy₂O₃, excitadas no comprimento de onda de 405 nm.

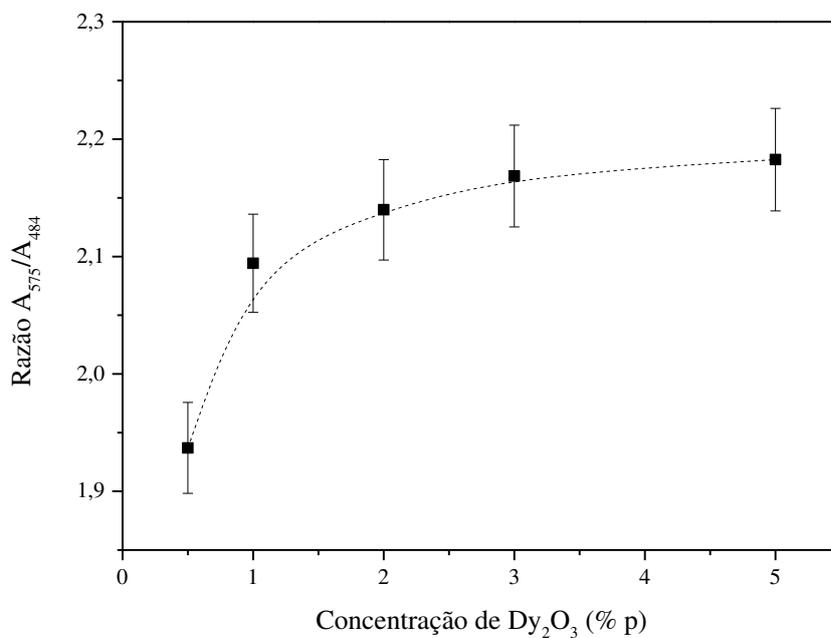


Figura 54. Razão Amarelo/Azul (A_{575}/A_{484}) para as amostras CaBAI dopadas com Dy₂O₃, excitadas em 405 nm. A linha pontilhada é um guia para os olhos.

Para a excitação em 405 nm, é possível observar um aumento nos valores da razão Amarelo/Azul (A_{575}/A_{484}) em função da concentração de Dy_2O_3 .

Análoga as excitações em 365 e 388 nm, os valores da razão A_{575}/A_{484} (DE/DM) são maiores que a unidade, indicando uma predominância de caráter covalente entre os íons terra rara e os íons da vizinhança, sugerindo assim, uma menor simetria estrutural do hospedeiro[35,64].

Na Figura 55, está apresentado o diagrama de cromaticidade CIE, obtido a partir da deconvolução, em coordenadas x e y , dos espectros de emissão.

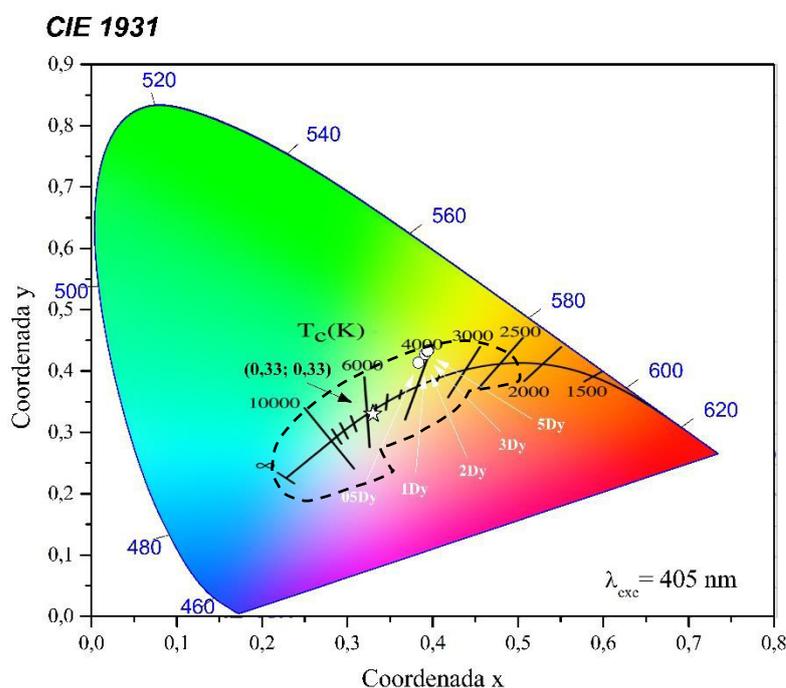


Figura 55. Diagrama de cromaticidade CIE 1931 para as amostras CaBAI dopadas com Dy_2O_3 , excitadas no comprimento de onda de 405 nm.

A localização das coordenadas x e y , para todas as amostras, ficou dentro da região do branco do diagrama de cromaticidade, embora estejam distantes da iluminação branca ideal (0,33; 0,33).

As coordenadas apresentadas pelas amostras quando excitadas em 405 nm vão de 0,38 em x e 0,41 em y para a amostra 05Dy até 0,39 em x e 0,43 em y para a amostra 5Dy. As temperaturas de cor, por sua vez vão de ~4160 K (0,5Dy) até 4020 K (5Dy), passando de uma coloração branca-amarelada suave, para uma coloração branca-amarelada intensa, deslocada

para a região de cor do amarelo. Assim como para as demais excitações, as temperaturas de cor se encontram entre a temperatura de cor do nascer do sol e do sol ao meio dia.

4.7.4. Comparação entre excitações em 365, 388 e 405 nm

A fim de avaliar o efeito da variação do comprimento de onda de excitação, as emissões das amostras sob excitação nos comprimentos de onda 365, 388 e 405 nm, foram analisadas. Na Figura 56 estão apresentados os espectros de emissão das amostras (A) 05Dy e (B) 5Dy excitadas nos comprimentos de onda de 365, 388 e 405 nm.

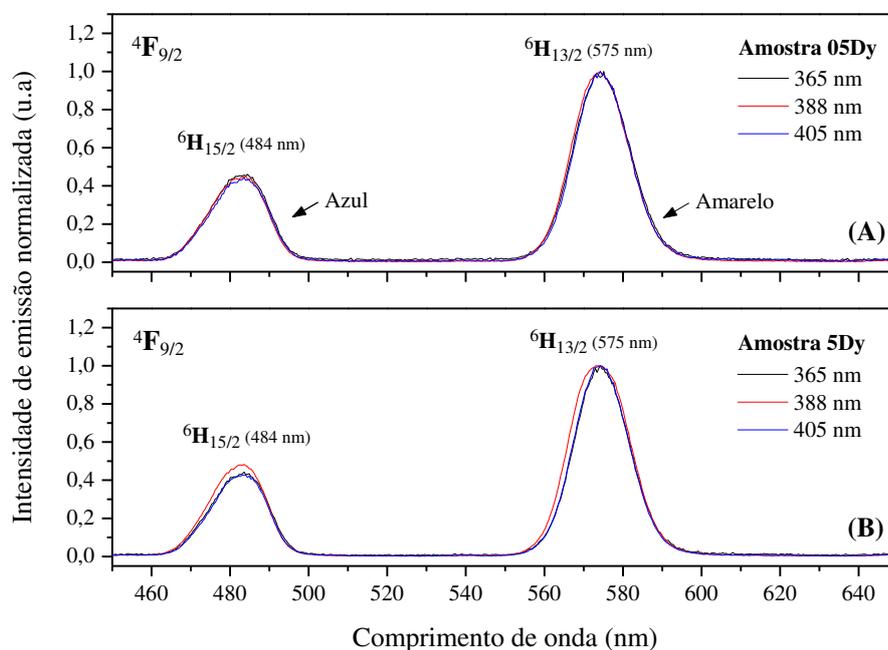


Figura 56. Comparação da emissão das amostras CaBAI (A) 05Dy e (5Dy) quando excitadas nos comprimentos de onda de 365, 388 e 405 nm.

Por meio da Figura 56 é possível observar que não houve mudança significativa nos espectros de emissão quando as amostras foram excitadas em 365, 388 e 405 nm, exceto para a amostra CaBAI 5Dy. Esta, quando excitada em 388 nm, apresentou um pequeno alargamento na banda relativa a transição ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$, bem como um acréscimo na intensidade de emissão da banda relativa a transição ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ quando comparada as demais excitações.

Na Figura 57 está apresentado o diagrama de cromaticidade CIE para a amostra CaBAI 3Dy, excitada nos comprimentos de onda de 365, 388 e 405 nm.

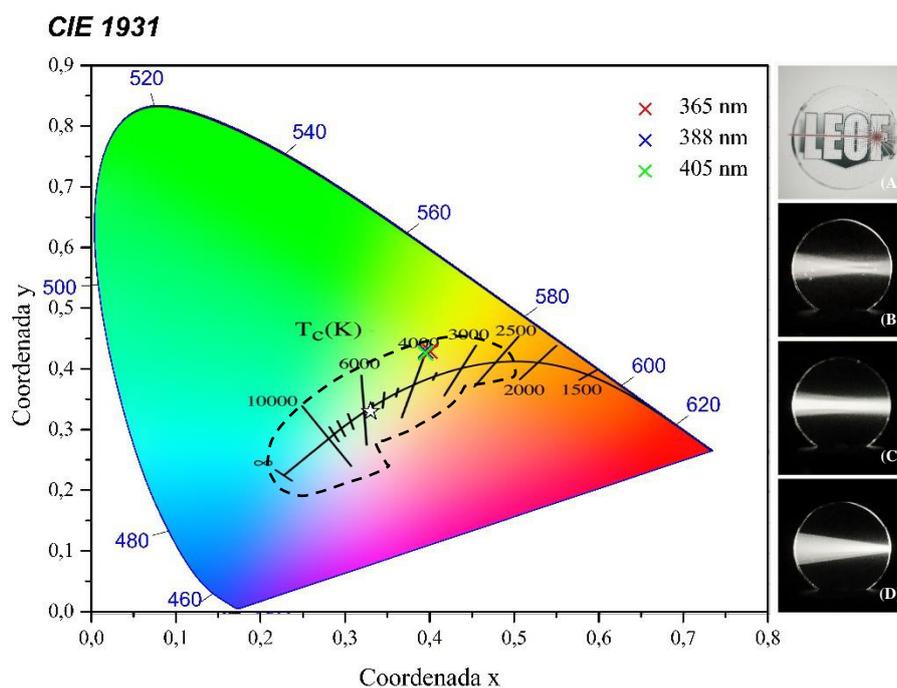


Figura 57. Diagrama de cromaticidade CIE da amostra CaBAI 3Dy excitada em 365, 388 e 405 nm. À direita, fotografia da amostra (A) CaBAI 3Dy excitada em (B) 365, (C) 388 e (D) 405 nm.

Determinadas por meio da deconvolução dos espectros de emissão, as coordenadas de cromaticidade para a amostra CaBAI 3Dy excitada em 365, 388 e 405 nm não demonstraram diferença significativa na cor emitida. Como pode ser observado na fotografia a esquerda do diagrama CIE 1931, as amostras sob excitação dos diferentes comprimentos de onda emitem luz de coloração amarelo suave, com uma temperatura de cor de aproximadamente 4000 K.

Considerando que os fatores concentração do íon TR e comprimento de onda de excitação não alteraram significativamente a posição das coordenadas de cromaticidade, um trabalho paralelo a este, o qual estuda-se a emissão do íon Dy^{3+} em diferentes sistemas vítreos, está sendo desenvolvido.

4.8. Luminescência em função da temperatura, com excitação em 405 nm.

Considerando que os dispositivos LEDs podem trabalhar em temperaturas acima da temperatura ambiente, é necessário avaliar a emissão em função da temperatura. A luminescência em função da temperatura foi investigada para todas as amostras. Na Figura 58

está apresentada a luminescência em função da temperatura para a amostra CaBAI 05Dy no intervalo de 300-480 K, excitadas em 405 nm.

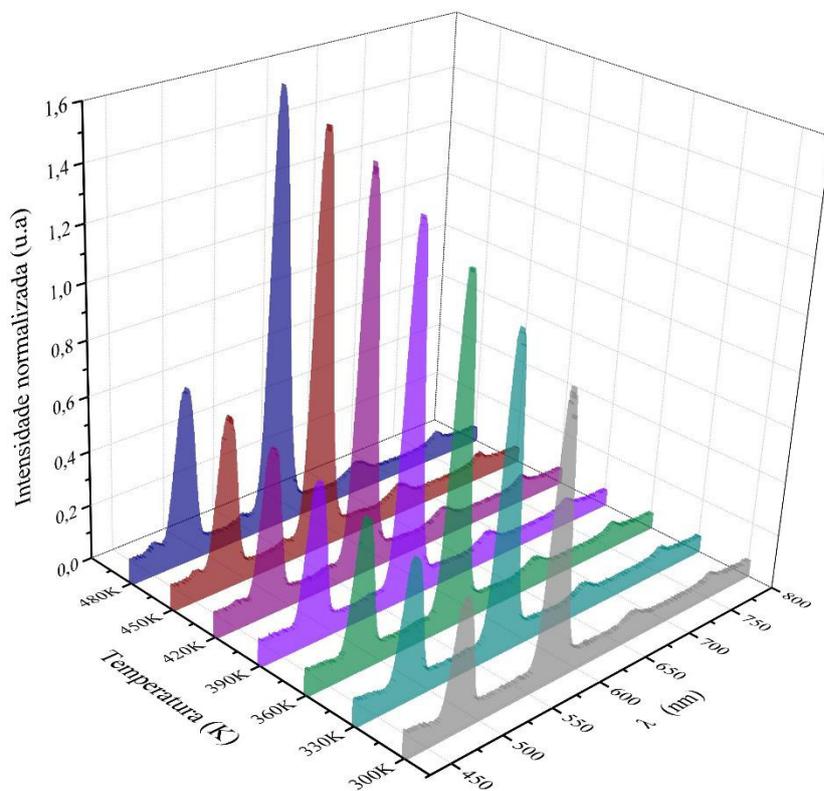


Figura 58. Luminescência em função da temperatura para a amostra CaBAI 0.5Dy.

Quando comparadas a emissão obtida em temperatura ambiente (300 K), as emissões obtidas em função da temperatura apresentaram um acréscimo na intensidade luminescente. Para a amostra CaBAI 0.5Dy, a emissão na temperatura de 480 K é quase 60% maior que a emissão em 300K. Para as amostras CaBAI 1Dy, 2Dy, 3Dy e 5Dy esse aumento foi de 49, 46, 45 e 36%, respectivamente.

Na Figura 59 está apresentada as intensidades de emissão normalizadas para as amostras CaBAI 0.5Dy, 2Dy e 5Dy.

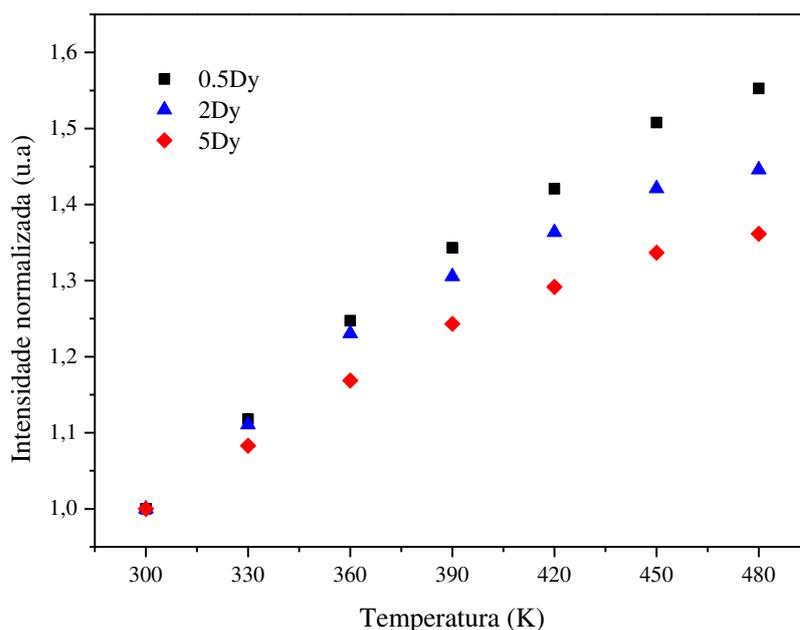


Figura 59. Intensidade da emissão em 575 nm (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$) para as amostras CaBAI 0.5Dy, 2Dy e 5Dy em função da temperatura.

Neste ponto é importante salientar que a excitação em 405 nm ($24691,36 \text{ cm}^{-1}$) não é ressonante com os níveis ${}^6H_{15/2} - {}^4G_{11/2}$ ($23529,41 \text{ cm}^{-1}$), tampouco com os níveis ${}^6H_{15/2} - {}^4F_{7/2}$ ($25773,20 \text{ cm}^{-1}$). Além disso, diferente da representação apresentada nos diagramas de energia, estas bandas de absorção se apresentam bastante largas, diferentemente dos cristais. Assim, acreditamos que, à medida que as amostras são submetidas a um aumento de temperatura, os elétrons localizados no nível ${}^6H_{15/2}$ são excitados termicamente a estados intermediários de maior energia, fazendo com que a excitação em 405 nm, a uma certa temperatura, aproxime-se da condição de ressonância com o nível ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$, promovendo um aumento na absorção e, conseqüentemente, na intensidade luminescente (Figura 60). Um comportamento análogo foi observado para outro íon terra rara neste mesmo sistema vítreo[22].

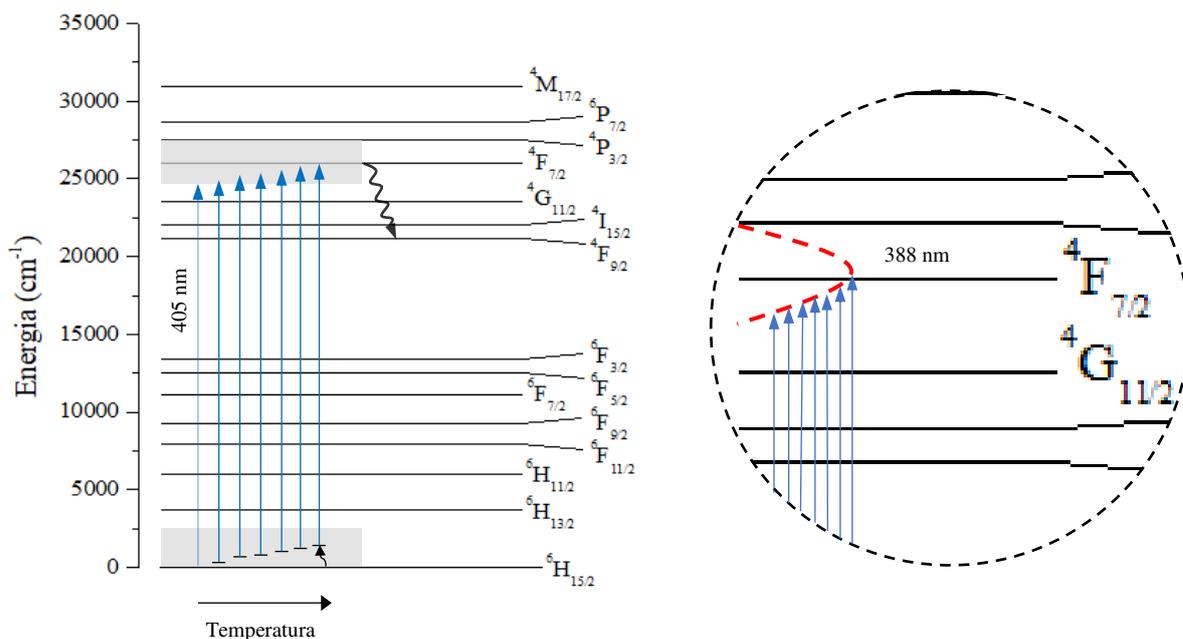


Figura 60. Diagrama de energia mostrando absorção ressonante no nível ${}^4F_{7/2}$ assistida por fônons, para excitação em 405 nm.

4.9. Combinação da emissão das amostras com a emissão de um LED azul

Além da possibilidade de aplicação em dispositivos emissores de luz branca, os W-LEDs, o sistema vítreo em estudo dopado com Dy_2O_3 pode ser utilizado também, quando combinado com a emissão de um LED azul, na construção de dispositivos de iluminação inteligentes, conhecidos como *Smart Light*.

Considerando que, para os dois comprimentos de onda utilizados para excitar as amostras (365 e 405nm), a transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ (575 nm – amarelo) apresentou uma intensidade significativamente superior a transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ (484 nm – azul), resultando em uma emissão amarelo-clara, realizou-se uma simulação utilizando um LED azul complementando a emissão da amostra.

A amostra utilizada para esta simulação foi a amostra CaBAI 05Dy, excitada no comprimento de onda de 405 nm. O LED utilizado para a complementação da emissão foi um diodo LED de 405 nm, modelo Solis-405C, da marca Thorlabs, variando sua intensidade de 0,25 a 2,0. Na Figura 61 está apresentado o gráfico de emissão para a amostra CaBAI 3Dy com a adição de um LED azul. É possível notar a presença das 2 bandas mais significantes do íon Dy^{3+} , em 484 e 575 nm, bem como a emissão proveniente do LED 405 nm com diferentes intensidades.

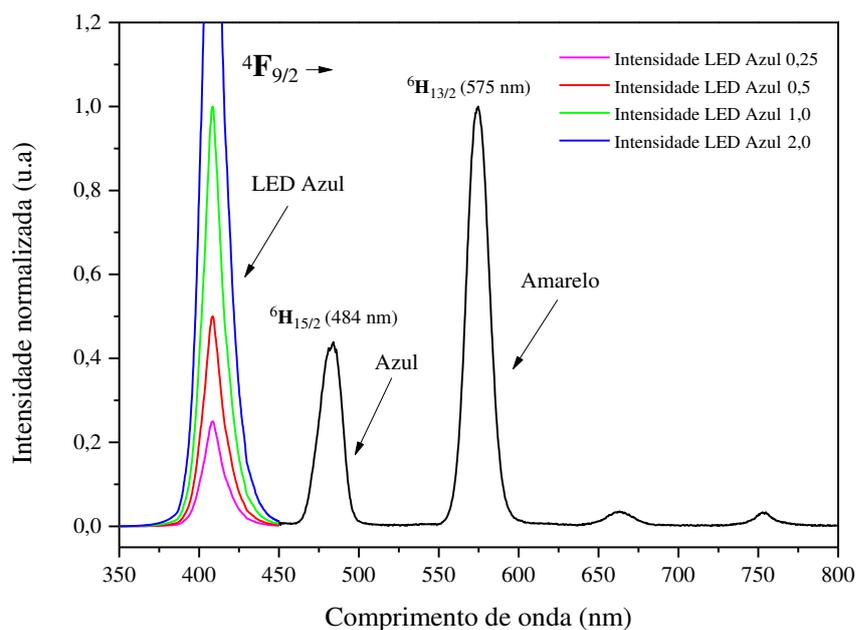


Figura 61. Espectro de emissão para a amostra CaBa1 0.5Dy com a adição de um LED azul de 405 nm com diferentes intensidades.

A partir da deconvolução do espectro de emissão foi possível determinar as coordenadas de cromaticidade (x,y) para a emissão da amostra 3Dy combinada com diferentes intensidades do LED 405 nm. Na Figura 62, está apresentado o diagrama de cromaticidade CIE 1931 e as respectivas coordenadas de cromaticidade.

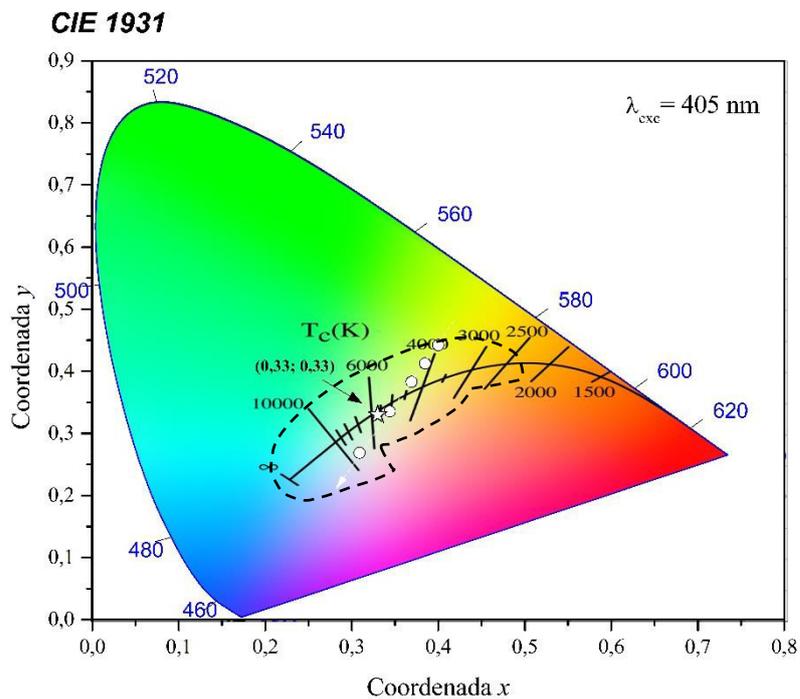


Figura 62. Diagrama de cromaticidade CIE para a amostra 3Dy combinada com diferentes intensidades de um LED 405 nm. A seta branca indica o sentido de aumento da intensidade do LED.

A partir da combinação da emissão da amostra 3Dy com o LED 405 nm em diferentes intensidades, foi possível deslocar as coordenadas no sentido da região do azul, criando uma rota de iluminação que sai de uma temperatura de cor de aproximadamente 4000 K, a qual é próxima a temperatura de cor do pôr do sol ou da aurora com céu limpo, alcançando uma temperatura de cor de aproximadamente 5000 K (0,34; 0,33), bastante próxima da luz branca ideal (0,33; 0,33), considerada uma temperatura de cor da luz do sol direta. Aumentando ainda mais a intensidade do LED 405 nm, uma temperatura de cor de superior a 8000 K pode ser alcançada, passando por temperaturas de cor características da luz do sol do meio dia (5500-6500 K), céu nublado moderadamente (6500-8000 K), até a temperatura de cor do céu azul (≥ 8000 K). Na Figura 63 está apresentada a temperatura de cor em função da intensidade do LED azul, para a amostra CaBAI 3Dy.

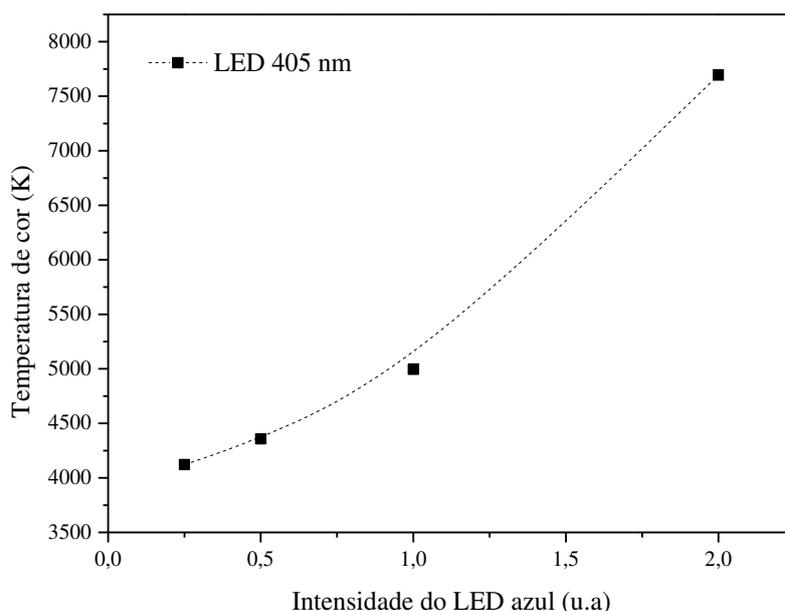


Figura 63. Temperatura de cor em função da intensidade do LED azul para a amostra CaBA1 3Dy. A linha pontilhada é um guia para os olhos.

Desta forma, a capacidade de reproduzir uma variação de cores simulando as variações na distribuição espectral da luz do céu, é interessante para dispositivos de iluminação inteligente (*Smart LEDs*), uma vez que uma iluminação ajustável pode proporcionar o ajuste do ciclo circadiano humano, trazendo benefícios para a saúde, bem como aumentando a produtividade no trabalho.

4.10. Tempo de vida radiativo

O tempo de vida radiativo foi analisado para todas as amostras dopadas com Dy_2O_3 e está apresentado na Figura 64. Os dados foram obtidos excitando as amostras com um laser diodo de 405 nm e observando o decaimento da emissão em 575 nm, relativo a transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$.

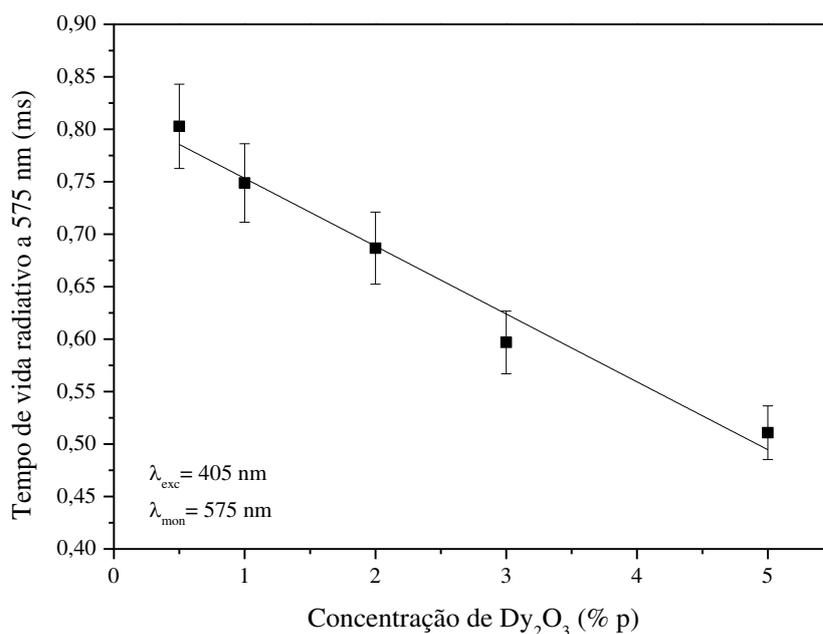


Figura 64. Tempo de vida radiativo da emissão a 575 nm em função da concentração de Dy₂O₃.

Na Figura 64 é possível verificar que o tempo de vida radiativo da transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ (~575 nm) sofre um decréscimo com o aumento da concentração de Dy₂O₃. Para a amostra 05Dy, o tempo de vida radiativo é de 0,80 ms, enquanto para a amostra 5Dy o valor cai para 0,51 ms, resultando em uma redução de aproximadamente 36%. A diminuição dos valores do tempo de vida radiativo em função do aumento da concentração de Dy₂O₃ é consequência da maior probabilidade de interação entre os íons terra-raras, principalmente pela presença de canais de relaxação cruzada, já discutidos na seção 4.7.1.

Vijayakumar e Marimuthu[26], ao analisar o tempo de vida radiativo de vidros oxifluoro borofosfato dopados com Dy₂O₃, reportaram uma redução de aproximadamente 30% ao comparar a amostra dopada com 0,05%, em mol, do íon terra rara com a amostra contendo 2%, em mol, desse mesmo íon. Linganna e colaboradores[115], por sua vez, reportaram uma redução de aproximadamente 55% ao comparar o vidro chumbo fosfato dopado com 0,1%, em mol, com o vidro chumbo fosfato dopado com 2% em mol.

Na Figura 65 estão apresentadas as curvas de decaimento do tempo de vida do nível ${}^4F_{9/2}$.

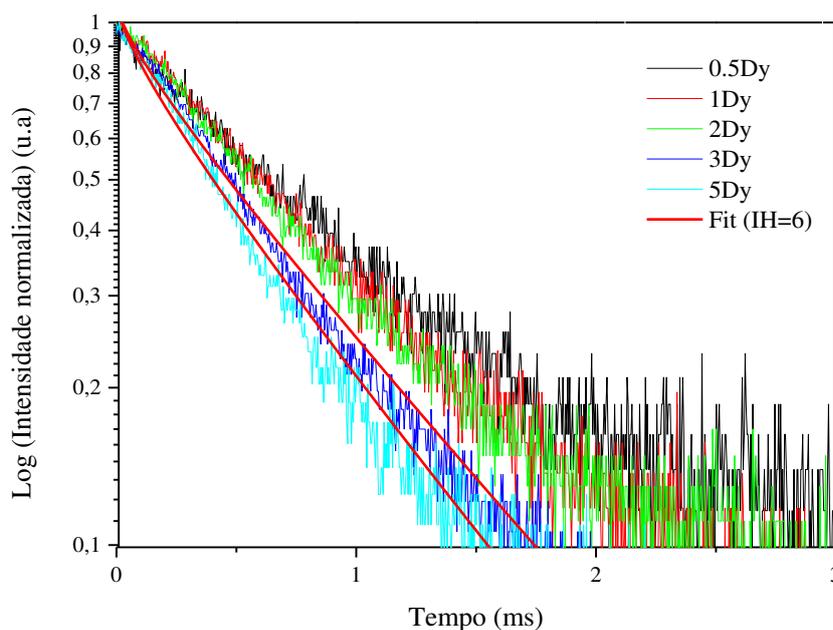


Figura 65. Curvas de decaimento do tempo de vida do nível ${}^4F_{9/2}$ para as amostras CaBAI dopadas com 0,5; 1; 2; 3 e 5%, em peso, de Dy_2O_3 .

As curvas de decaimento apresentam padrão de decaimento exponencial para os vidros CaBAI dopados com 0,5; 1 e 2%, em peso, de Dy_2O_3 . Para os vidros CaBAI 3Dy e 5Dy, as curvas de decaimento apresentam um desvio da natureza exponencial.

Dentre os principais mecanismos não radiativos que podem influenciar no tempo de vida radiativo dos vidros estudados está a relaxação multi-fônon e a relaxação cruzada. A relaxação multi-fônon, processo não radiativo dependente exclusivamente da matriz hospedeira, não é predominante na matriz vítrea estudada, uma vez que o vidro CaBAI apresenta uma energia máxima de fonons de aproximadamente 1210 cm^{-1} , como descrito no item 4.3. Desta forma, considerando que o *gap* de energia entre o nível ${}^4F_{9/2}$ e o nível inferior ${}^6F_{3/2}$ do íon Dy^{3+} é de aproximadamente 7800 cm^{-1} , seriam necessários 6 fônons para ocorrer o decaimento não radiativo, sendo assim preferível o decaimento do tipo radiativo por emissão de luz[13,35]. Desta forma, o decaimento não radiativo ocorre principalmente em virtude da presença de canais de relaxação cruzada (já discutidos no item 4.7.1).

A fim de analisar o processo de transferência de energia entre os íons Dy^{3+} - Dy^{3+} , as curvas de decaimento foram fitadas por meio do modelo Inokuti-Hirayama(IH)[74] (seção 2.4).

A natureza não-exponencial exibida pelos vidros CaBAI 3Dy e 5Dy foi bem ajustada pelo modelo IH com $S=6$, o que indica que a interação predominante nos vidros preparados é do tipo dipolo-dipolo.

5. Conclusão

Neste trabalho foi investigada a influência da adição de 0,5, 1, 2, 3 e 5% em massa de óxido de disprósio nas propriedades espectroscópicas e ópticas de vidros do sistema CaBaI. As amostras sintetizadas apresentaram excelente qualidade óptica, não apresentando cristallitos e/ou estrias no seu volume. O aumento da densidade volumétrica e do volume molar indicam que a inclusão de disprósio provoca uma modificação nas unidades estruturais presentes no vidro. Por meio dos espectros de FTIR foi possível identificar como os elementos estão ligados na rede vítrea. O cálculo de N4 mostrou que substituição do CaO pelo Dy₂O₃ causou um aumento de unidades BO₃ e NBOs na rede, à medida que se aumenta a concentração de Dy₂O₃. Foi possível observar um acréscimo nos valores de T_g, T_x e T_x-T_g em virtude do aumento do número de ligações por unidade de volume. O espectro de absorção das amostras dopadas apresentou picos característicos do íon Dy³⁺. A intensidade de emissão aumentou com a concentração de Dy₂O₃ até 3 % em peso. O *quenching* de emissão, observado a partir da concentração de 3%, em peso, de Dy₂O₃, ocorre devido ao aumento da interação entre os íons Dy³⁺-Dy³⁺, em virtude do aumento da concentração do TR. Por meio da razão Amarelo/Azul, foi possível determinar que a ligação entre os íons de terra rara e os circundantes é predominantemente covalente. Os resultados obtidos para as excitações em 365, 388 e 405 nm, mostraram a variação no comprimento de onda de excitação não altera significativamente a posição das coordenadas de cromaticidade no diagrama CIE 1931. A investigação da luminescência das amostras em função da temperatura, quando excitadas em 405 nm, mostrou que intensidade de emissão aumentou com a temperatura, devido a um aumento da absorção do nível ⁶H_{15/2} – ⁴F_{7/2}, assistida por fônons. O decréscimo no tempo de vida radiativo com o aumento da concentração de Dy₂O₃ ocorre em razão da maior probabilidade de transferência de energia entre os íons terra rara, consequência da diminuição da distância íon-íon. Além disso, as curvas de decaimento não exponencial foram bem ajustadas ao modelo IH para S=6, indicando que o mecanismo de interação entre íons Dy³⁺ é do tipo dipolo-dipolo. A simulação da emissão complementada com um LED azul mostrou que é possível criar uma rota de iluminação inteligente, que simula as variações na distribuição espectral da luz solar. Sendo assim, as amostras estudadas apresentam potencialidade para construção de dispositivos emissores de luz branca (W-LED) e dispositivos de iluminação inteligentes (*Smart LEDs*).

6. Perspectivas

Levando em consideração que tanto a variação no comprimento de onda de excitação, quanto a variação na concentração de dopante não alteraram significativamente os valores das coordenadas de cromaticidade, um trabalho no qual estuda-se os efeitos da dopagem com Dy_2O_3 em 4 sistemas vítreos diferentes está sendo desenvolvido em paralelo a este.

7. Trabalhos publicados relacionados a esta pesquisa

Paralelo a este trabalho, estudamos a codopagem Dy-Eu no vidro CaBAI visando aplicações em dispositivos emissores de luz branca. A primeira página do artigo está apresentada no ANEXO B.

Referências

- [1] J. Fahey, How Your Brain Tells Time, *Out Labs.* (2009). <http://www.forbes.com/2009/10/14/circadian-rhythm-math-technology-breakthroughs-brain.html>.
- [2] L. Zhu, P.C. Zee, Circadian Rhythm Sleep Disorders, *Neurol. Clin.* 30 (2012) 1167–1191. doi:10.1016/j.ncl.2012.08.011.
- [3] D. Martinez, M.D.C.S. Lenz, L. Menna-Barreto, Diagnóstico dos transtornos do sono relacionados ao ritmo circadiano, *J. Bras. Pneumol.* 34 (2008) 173–180. doi:10.1590/S1806-37132008000300008.
- [4] M.E. Young, M.S. Bray, Potential role for peripheral circadian clock dyssynchrony in the pathogenesis of cardiovascular dysfunction, *Sleep Med.* 8 (2007) 656–667. doi:10.1016/j.sleep.2006.12.010.
- [5] E.B. Klerman, Clinical Aspects of Human Circadian Rhythms, *J. Biol. Rhythms.* 20 (2005) 375–386. doi:10.1177/0748730405278353.
- [6] F.A.J.L. Scheer, C.A. Czeisler, Melatonin, sleep, and circadian rhythms, *Sleep Med. Rev.* 9 (2005) 5–9. doi:10.1016/j.smrv.2004.11.004.
- [7] T.S. Horowitz, B.E. Cade, J.M. Wolfe, C.A. Czeisler, Efficacy of bright light and sleep/darkness scheduling in alleviating circadian maladaptation to night work, *Am J Physiol Endocrinol Metab.* 281 (2001) E384-91. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11440916>.
- [8] H. Gong, D. Yang, X. Zhao, E. Yun Bun Pun, H. Lin, Upconversion color tunability and white light generation in Tm³⁺/Ho³⁺/Yb³⁺ doped aluminum germanate glasses, *Opt. Mater. (Amst).* 32 (2010) 554–559. doi:10.1016/j.optmat.2009.11.013.
- [9] U. Caldiño, a. Lira, a. N. Meza-Rocha, E. Pasquini, S. Pelli, a. Speghini, M. Bettinelli, G.C. Righini, White light generation in Dy³⁺-and Ce³⁺/Dy³⁺-doped zinc–sodium–aluminosilicate glasses, *J. Lumin.* 167 (2015) 327–332. doi:10.1016/j.jlumin.2015.07.004.
- [10] 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. doi:10.1016/j.jlumin.2016.06.016.
- [11] Y. Deng, S. Yi, J. Huang, J. Xian, W. Zhao, White light emission and energy transfer in Dy³⁺/Eu³⁺ co-doped BaLa₂WO₇ phosphors, Mater. Res. Bull. 57 (2014) 85–90. doi:10.1016/j.materresbull.2014.05.035.
- [12] P.P. Pawar, S.R. Munishwar, R.S. Gedam, Physical and optical properties of Dy³⁺/Pr³⁺ Co-doped lithium borate glasses for W-LED, J. Alloys Compd. 660 (2016) 347–355. doi:10.1016/j.jallcom.2015.11.087.
- [13] S. Mahamuda, K. Swapna, P. Packiyaraj, A. Srinivasa Rao, G. Vijaya Prakash, Lasing potentialities and white light generation capabilities of Dy³⁺ doped oxy-fluoroborate glasses, J. Lumin. 153 (2014) 382–392. doi:10.1016/j.jlumin.2014.03.009.
- [14] L. Mishra, A. Sharma, A.K. Vishwakarma, K. Jha, M. Jayasimhadri, B. V Ratnam, K. Jang, A.S. Rao, R.K. Sinha, White light emission and color tunability of dysprosium doped barium silicate glasses, J. Lumin. 169 (2016) 121–127. doi:10.1016/j.jlumin.2015.08.063.
- [15] N. Luewarasirikul, H.J. Kim, P. Meejitpaisan, J. Kaewkhao, White light emission of dysprosium doped lanthanum calcium phosphate oxide and oxy fluoride glasses, Opt. Mater. (Amst). 66 (2017) 559–566. doi:10.1016/j.optmat.2017.02.049.
- [16] K.S. Kumar, Study of Physical Properties of Certain Borate Glasses, Mahatma Gandhi University, 1993.
- [17] W. Vogel, Glass Chemistry, 2^a edição, 1994. doi:10.1007/s13398-014-0173-7.2.
- [18] E.C. Paz, T.A. Lodi, B.R.A. Gomes, G.H.A. Melo, F. Pedrochi, A. Steimacher, Optical and spectroscopic investigation on Calcium Borotellurite glass system, Solid State Sci. 55 (2016) 106–111. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2016.02.014.
- [19] C.E. Smith, R.K. Brow, The properties and structure of zinc magnesium phosphate glasses, J. Non. Cryst. Solids. 390 (2014) 51–58. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2014.02.010.
- [20] Q. Zheng, M. Potuzak, J.C. Mauro, M.M. Smedskjaer, R.E. Youngman, Y. Yue, Composition-structure-property relationships in boroaluminosilicate glasses, J. Non. Cryst. Solids. 358 (2012) 993–1002. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2012.01.030.
- [21] J.E. Shelby, Introduction to Glass Science and Technology, 2^a Edição, New York, USA,

2005.

- [22] G.H.A. Melo, J.D.M. Dias, T.A. Lodi, M.J. Barboza, F. Pedrochi, A. Steimacher, Optical and spectroscopic properties of Eu₂O₃ doped CaBAl glasses, *Opt. Mater. (Amst)*. 54 (2016) 98–103. doi:10.1016/j.optmat.2016.02.015.
- [23] A. Khanna, A. Saini, B. Chen, F. Gonzalez, C. Pesquera, Structural study of bismuth borosilicate, aluminoborate and aluminoborosilicate glasses by ¹¹B and ²⁷Al MAS NMR spectroscopy and thermal analysis, *J. Non. Cryst. Solids*. 373–374 (2013) 34–41. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2013.04.020.
- [24] G.V. Rao, P.Y. Reddy, N. Veeraiah, Thermoluminescence studies on Li₂O – CaF₂ – B₂O₃ glasses doped with manganese ions, *Mater. Lett.* 57 (2002) 403–408. doi:S0167-577X(02)00800-5.
- [25] M. Azmoonfar, M.H. Hekmat-Shoar, M. Mirzayi, H. behzad, Optical properties of glasses in the Li₂O-MoO₃-P₂O₅ system, *Ionics (Kiel)*. 15 (2009) 513–518. doi:10.1007/s11581-008-0299-8.
- [26] M. Vijayakumar, K. Marimuthu, Structural and luminescence properties of Dy³⁺ doped oxyfluoro-borophosphate glasses for lasing materials and white LEDs, *J. Alloys Compd.* 629 (2015) 230–241. doi:10.1016/j.jallcom.2014.12.214.
- [27] 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. doi:10.1016/j.jlumin.2010.08.002.
- [28] J. Pisarska, Optical properties of lead borate glasses containing Dy(3+) ions., *J. Phys. Condens. Matter*. 21 (2009) 285101. doi:10.1088/0953-8984/21/28/285101.
- [29] X.Y. Sun, S.M. Huang, X.S. Gong, Q.C. Gao, Z.P. Ye, C.Y. Cao, Spectroscopic properties and simulation of white-light in Dy³⁺-doped silicate glass, *J. Non. Cryst. Solids*. 356 (2010) 98–101. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2009.10.009.
- [30] K. Damak, E.S. Yousef, C. Russel, R. Maalej, White light generation from Dy³⁺ doped tellurite glass, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 134 (2014) 55–63. doi:10.1016/j.jqsrt.2013.10.013.

- [31] O.L. Alves, I. de F. Gimenez, I.O. Mazali, Vidros. Cadernos temáticos de Química Nova na Escola, Química Nov. Na Esc. Edição Esp (2001) 13–24.
- [32] W.H. Zachariassen, The atomic arrangement in glass, *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 3841–3851. doi:doi:10.1021/ja01349a006.
- [33] Ciência dos Materiais Multimídia, Sólidos Não-Cristalinos, (n.d.). <http://www.cienciadosmateriais.org/index.php?acao=exibir&cap=11> (accessed October 17, 2017).
- [34] 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. doi:10.1016/j.jlumin.2010.08.002.
- [35] S.A. Azizan, S. Hashim, N.A. Razak, M.H.A. Mhareb, Y.S.M. Alajerami, N. Tamchek, Physical and optical properties of Dy³⁺: Li₂O–K₂O–B₂O₃ glasses, *J. Mol. Struct.* 1076 (2014) 20–25. doi:10.1016/j.molstruc.2014.07.032.
- [36] J. Cai, R. Li, C. Zhao, S. Tie, X. Wan, J. Shen, White light emission and energy transfer in Dy³⁺/Eu³⁺ co-doped aluminoborate glass, *Opt. Mater. (Amst.)* 34 (2012) 1112–1115. doi:10.1016/j.optmat.2012.01.013.
- [37] N. Rabie, A.F. Abbas, A.A. Ali, Thermoluminescence properties of cabal glasses doped with some rare-earth metal oxides, *Indian J. Pure Appl. Phys.* 37 (1999) 914–920.
- [38] J.D.M. Dias, G.H.A. Melo, T.A. Lodi, J.O. Carvalho, P.F. Façanha Filho, M.J. Barboza, A. Steimacher, F. Pedrochi, Thermal and structural properties of Nd₂O₃-doped calcium boroaluminate glasses, *J. Rare Earths.* 34 (2016) 521–528. doi:10.1016/S1002-0721(16)60057-1.
- [39] G.H.A. de Melo, Estudo de vidros cálcio boroaluminato dopados com Eu₂O₃, Universidade Federal do Maranhão, 2015.
- [40] M. Subhadra, P. Kistaiah, Infrared and Raman spectroscopic studies of alkali bismuth borate glasses: Evidence of mixed alkali effect, *Vib. Spectrosc.* 62 (2012) 23–27. doi:10.1016/j.vibspec.2012.07.001.
- [41] E.R. Shaaban, M. Shapaan, Y.B. Saddeek, Structural and thermal stability criteria of Bi

- $2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses, *J. Phys. Condens. Matter.* 20 (2008) 155108. doi:10.1088/0953-8984/20/15/155108.
- [42] D.R. do N. Brito, Estudo das propriedades estruturais, térmicas, ópticas e espectroscópicas do vidro cálcio-boroaluminato dopado com Sm_2O_3 , Universidade Federal do Maranhão, 2016.
- [43] G.H. Kim, I. Sohn, Role of B_2O_3 on the viscosity and structure in the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ -based system, *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.* 45 (2014) 86–95. doi:10.1007/s11663-013-9953-2.
- [44] P. Pascuta, S. Rada, G. Borodi, M. Bosca, L. Pop, E. Culea, Influence of europium ions on structure and crystallization properties of bismuth-alumino-borate glasses and glass ceramics, *J. Mol. Struct.* 924–926 (2009) 214–220. doi:10.1016/j.molstruc.2009.01.003.
- [45] S. Arunkumar, K. Venkata Krishnaiah, K. Marimuthu, Structural and luminescence behavior of lead fluoroborate glasses containing Eu^{3+} ions, *Phys. B Condens. Matter.* 416 (2013) 88–100. doi:10.1016/j.physb.2013.02.022.
- [46] M.J.S. Brandão, Transferência e conversão ascendente de energia em vidros tungstato-fluorofosfatos dopados com Tm^{3+} e Nd^{3+} , Universidade Federal de Pernambuco, 2003.
- [47] F.A.B. Júnior, Produção e caracterização de vidros de óxidos de metais pesados dopados com terras-raras e nanopartículas metálicas, Universidade de São Paulo, 2008.
- [48] S. Balaji, P. Abdul Azeem, R.R. Reddy, Absorption and emission properties of Eu^{3+} ions in Sodium fluoroborate glasses, *Phys. B Condens. Matter.* 394 (2007) 62–68. doi:10.1016/j.physb.2007.02.009.
- [49] Q. Jiao, X. Yu, X. Xu, D. Zhou, J. Qiu, Phenomenon of Eu^{3+} self-reduction induced by B_2O_3 configuration structure in sodiumborate glasses, *J. Appl. Phys.* 114 (2013). doi:10.1063/1.4816445.
- [50] Royal Society of Chemistry, Periodic Table, (2017). doi:10.1038/178896b0.
- [51] O.A. Serra, J.F. De Lima, P.C. De Sousa Filho, A luz e as Terras Raras, *Rev. Virtual Quim.* 7 (2015) 242–266. doi:10.5935/1984-6835.20150012.
- [52] Terence Bell, Learn About Dysprosium, (2017). <https://www.thebalance.com/metal-profile-dysprosium-2340187>.

- [53] M. Jayasimhadri, K. Jang, H.S. Lee, B.J. Chen, S.S. Yi, J.H. Jeong, White light generation from Dy³⁺-doped ZnO-B₂O₃-P₂O₅ glasses, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 1–4. doi:10.1063/1.3159899.
- [54] J. Pisarska, L. Zur, W.A. Pisarski, Structural and optical characterization of Dy-doped heavy-metal oxide and oxyhalide borate glasses, *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 209 (2012) 1134–1140. doi:10.1002/pssa.201127555.
- [55] Q. Su, J. Lin, B. Li, A study on the luminescence properties of Eu³⁺ and Dy³⁺ in M₂RE₈(SiO₄)₆O₂ (M = Mg, Ca; RE = Y, Gd, La), *J. Alloys Compd.* 225 (1995) 120–123. doi:10.1016/0925-8388(94)07020-2.
- [56] B. Liu, C. Shi, Z. Qi, Potential white-light long-lasting phosphor: Dy³⁺ -doped aluminate, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 1–3. doi:10.1063/1.1925778.
- [57] 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. doi:10.1016/j.materresbull.2013.11.013.
- [58] Y.B. Shin, J. Heo, Mid-infrared emissions and energy transfer in Ge - Ga - S glasses doped with Dy³⁺, *J. Non. Cryst. Solids.* 257 (1999) 260–265.
- [59] Z. Yan, L. Chunhua, N. Yaru, Z. Qitu, X. Zhongzi, Optical Properties of Dy³⁺ Doped in Boroaluminasilicate Glass, *J. Rare Earths.* 25 (2007) 99–103. doi:10.1016/S1002-0721(07)60533-X.
- [60] C. Madhukar Reddy, G.R. Dillip, B. Deva Prasad Raju, Spectroscopic and photoluminescence characteristics of Dy³⁺ ions in lead containing sodium fluoroborate glasses for laser materials, *J. Phys. Chem. Solids.* 72 (2011) 1436–1441. doi:10.1016/j.jpics.2011.08.023.
- [61] C.R. Kesavulu, C.K. Jayasankar, White light emission in Dy³⁺-doped lead fluorophosphate glasses, *Mater. Chem. Phys.* 130 (2011) 1078–1085. doi:10.1016/j.matchemphys.2011.08.037.
- [62] A.A. Reddy, M.C. Sekhar, K. Pradeesh, S.S. Babu, G.V. Prakash, Optical properties of Dy³⁺-doped sodium-aluminum-phosphate glasses, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 2018–2023. doi:10.1007/s10853-010-4851-3.

- [63] K. Jha, M. Jayasimhadri, Spectroscopic investigation on thermally stable Dy³⁺ doped zinc phosphate glass for white light emitting diodes, *J. Alloys Compd.* 688 (2016) 833–840. doi:10.1016/j.jallcom.2016.07.024.
- [64] M. Mariyappan, S. Arunkumar, K. Marimuthu, White light emission and spectroscopic properties of Dy³⁺ ions doped bismuth sodium fluoroborate glasses for photonic applications, *J. Alloys Compd.* 723 (2017) 100–114. doi:10.1016/j.jallcom.2017.06.244.
- [65] V.B. Sreedhar, D. Ramachari, C.K. Jayasankar, Optical properties of zincfluorophosphate glasses doped with Dy³⁺ ions, *Phys. B Condens. Matter.* 408 (2013) 158–163. doi:10.1016/j.physb.2012.09.047.
- [66] E.F. Schubert, Solid-State Light Sources Getting Smart, *Science* (80-.). 308 (2005) 1274–1278. doi:10.1126/science.1108712.
- [67] A. Bergh, G. Craford, A. Duggal, R. Haitz, The Promise and Challenge of Solid-State Lighting, *Phys. Today.* 54 (2001) 42–47. doi:10.1063/1.1445547.
- [68] C.P. Kuo, R.M. Fletcher, T.D. Osentowski, M.C. Lardizabal, M.G. Craford, V.M. Robbins, High performance AlGaInP visible light-emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.* 57 (1990) 2937–2939. doi:10.1063/1.103736.
- [69] LEDVANCE, As cores de luz LED, (n.d.). <https://www.ledvance.com.br/produtos/conhecimentos-sobre-o-produto/nocoes-basicas-do-led/cores-de-luz-do-led/index.jsp> (accessed October 17, 2017).
- [70] 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. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2013.03.004.
- [71] 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) 10–13. doi:10.1063/1.3176217.
- [72] F.H. Jagosich, Estudos dos processos de transferência de energia dos íons de Er³⁺ e Ho³⁺ para os íons de Nd³⁺, Tb³⁺ e Eu³⁺ no cristal de LiYF₄ e no vidro ZBLAN para otimização de meios laser ativos que operam na região de 3 m, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2006. <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-05062007-135456/pt-br.php>.

- [73] T. Forster, Experimentelle und theoretische Untersuchung des zwischenmolekularen Uebergangs von Elektronenanregungsenergie, *Z.Naturforsch.* 4A (1949) 321–327.
- [74] M. Inokuti, F. Hirayama, Influence of energy transfer by the exchange mechanism on donor luminescence, *J. Chem. Phys.* 43 (1965) 1978–1989. doi:10.1063/1.1697063.
- [75] F.H. Jagosich, Estudos espectroscópicos para o desenvolvimento dos meios laser ativo de Ho³⁺ e Er³⁺ no YLF que operam na região de 3 microns, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2000.
- [76] D.A. Skoog, F.J. Holler, R.S. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 6^a Edition, 1983. doi:10.1016/S0003-2670(00)84936-3.
- [77] J.L. Antoniassi, *A Difração de Raios x com o Método de Rietveld aplicada a bauxitas de Porto Trombetas, PA*, 2010.
- [78] L. de A. Gobbo, *Aplicação da difração de raios X e método de Rietveld no estudo do cimento Portland*, 2009. doi:10.11606/T.44.2009.tde-23072009-144653.
- [79] H. Doweidar, Y.B. Saddeek, FTIR and ultrasonic investigations on modified bismuth borate glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 355 (2009) 348–354. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2008.12.008.
- [80] E.N. Culea, P. Pascuta, M. Pustan, D.R. Tamas-Gavrea, L. Pop, I. Vida-Simiti, Effects of Eu:Ag codoping on structural, magnetic and mechanical properties of lead tellurite glass ceramics, *J. Non. Cryst. Solids.* 408 (2015) 18–25. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2014.10.002.
- [81] A. Steimacher, *Desenvolvimento E Caracterização De Vidros Aluminosilicato De Cálcio Dopados Com Nd³⁺*, Universidade Estadual de Maringá, 2008.
- [82] I. Mazali, *Determinação da densidade de sólidos pelo método de Arquimedes*, Hipertexto. Disponível Em< [http://lqes. Iqm. Unicamp. d \(2010\) 1–11. http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Determina??o+da+Densidade+de+S?lidos+pelo+M?todo+de+Arquimedes#0](http://lqes. Iqm. Unicamp. d (2010) 1–11. http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Determina??o+da+Densidade+de+S?lidos+pelo+M?todo+de+Arquimedes#0).
- [83] 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.

- [84] P. Pascuta, L. Pop, S. Rada, M. Bosca, E. Culea, The local structure of bismuth borate glasses doped with europium ions evidenced by FT-IR spectroscopy, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 19 (2008) 424–428. doi:10.1007/s10854-007-9359-5.
- [85] I. Wadawska, Glass transition effect of amorphous borates, *Thermochim. Acta.* 270 (1995) 457–464.
- [86] V. Dimitrov, T. Komatsu, Classification of oxide glasses: A polarizability approach, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 831–846. doi:10.1016/j.jssc.2004.12.013.
- [87] R.P. Souto, Segmentação de imagem multiespectral utilizando-se o atributo matiz, *Inpe.* (2003) 173.
- [88] E.C. Paz, J.D.M. Dias, G.H.A. Melo, T.A. Lodi, J.O. Carvalho, P.F.F. Filho, M.J. Barboza, F. Pedrochi, A. Steimacher, Physical, thermal and structural properties of Calcium Borotellurite glass system, *Mater. Chem. Phys.* 178 (2016) 133–138. doi:10.1016/j.matchemphys.2016.04.080.
- [89] E. Kaewnuam, N. Wantana, H.J. Kim, J. Kaewkhao, Development of lithium yttrium borate glass doped with Dy³⁺ for laser medium, W-LEDs and scintillation materials applications, *J. Non. Cryst. Solids.* 464 (2017) 96–103. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2017.03.027.
- [90] 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. doi:10.1016/j.optmat.2016.11.016.
- [91] T.Y. Lim, H. Wagiran, R. Hussin, S. Hashim, M.A. Saeed, Physical and optical properties of dysprosium ion doped strontium borate glasses, *Phys. B Condens. Matter.* 451 (2014) 63–67. doi:10.1016/j.physb.2014.06.028.
- [92] K. Marimuthu, S. Surendra Babu, G. Muralidharan, S. Arumugam, C.K. Jayasankar, Structural and optical studies of Eu³⁺ ions in alkali borate glasses, *Phys. Status Solidi.* 206 (2009) 131–139. doi:10.1002/pssa.200824198.
- [93] R.S.E.S. Dawaud, S. Hashim, Y.S.M. Alajerami, M.H.A. Mhareb, N. Tamchek, Optical and structural properties of lithium sodium borate glasses doped Dy³⁺ ions, *J. Mol. Struct.* 1075 (2014) 113–117. doi:10.1016/j.molstruc.2014.06.032.

- [94] P. Kaur, S. Kaur, G.P. Singh, D.P. Singh, Cerium and samarium codoped lithium aluminoborate glasses for white light emitting devices, *J. Alloys Compd.* 588 (2014) 394–398. doi:10.1016/j.jallcom.2013.10.181.
- [95] P. Pascuta, G. Borodi, E. Culea, Structural investigation of bismuth borate glass ceramics containing gadolinium ions by X-ray diffraction and FTIR spectroscopy, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 20 (2009) 360–365. doi:10.1007/s10854-008-9734-x.
- [96] and G.D.C. E. I. Kamitsos, M. A. Karakassides, Vibrational Spectra of Magnesium-Sodium-Borate Glasses. 2. Raman and Mid-Infrared Investigation of the Network Structure, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 1073–1079. doi:10.1021/j100289a014.
- [97] P. Gayathri Pavani, S. Suresh, V. Chandra Mouli, Studies on boro cadmium tellurite glasses, *Opt. Mater. (Amst).* 34 (2011) 215–220. doi:10.1016/j.optmat.2011.08.016.
- [98] A.R.M. and V.G. A Alemi, H Sedghi, Synthesis and characterization of cadmium doped lead – borate glasses, *Bull. Mater. Sci.* 29 (2006) 55–58. doi:10.4236/njgc.2012.24022.
- [99] H. Li, H. Lin, W. Chen, L. Luo, IR and Raman investigation on the structure of $(100-x)[0.33\text{B}_2\text{O}_3-0.67\text{ZnO}]-x\text{V}_2\text{O}_5$ glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 352 (2006) 3069–3073. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2006.03.073.
- [100] G.N. Conti, V.K. Tikhomirov, S. Bernerschi, M. Brenci, B. Chen, S. Pelli, A. Speghini, Characterization of ion-exchanged waveguides in tungsten tellurite and zinc tellurite Er^{3+} -doped glasses, *Opt. Eng.* 42 (2003) 2805. doi:10.1117/1.1604782.
- [101] T. Kosuge, Y. Benino, V. Dimitrov, R. Sato, T. Komatsu, Thermal stability and heat capacity changes at the glass transition in $\text{K}_2\text{O}-\text{WO}_3-\text{TeO}_2$ glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 242 (1998) 154–164. doi:10.1016/S0022-3093(98)00800-X.
- [102] S.N. Rasool, L. Rama Moorthy, C.K. Jayasankar, Optical and luminescence properties of Dy^{3+} ions in phosphate based glasses, *Solid State Sci.* 22 (2013) 82–90. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2013.05.013.
- [103] A. Steimacher, M.J. Barboza, A.M. Farias, O.A. Sakai, J.H. Rohling, A.C. Bento, M.L. Baesso, A.N. Medina, C.M. Lepienski, Preparation of Nd_2O_3 -doped calcium aluminosilicate glasses and thermo-optical and mechanical characterization, *J. Non. Cryst. Solids.* 354 (2008) 4749–4754. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2008.04.031.

- [104] H.T. Munasinghe, A. Winterstein-Beckmann, C. Schiele, D. Manzani, L. Wondraczek, S. Afshar V., T.M. Monro, H. Ebendorff-Heidepriem, Lead-germanate glasses and fibers: a practical alternative to tellurite for nonlinear fiber applications, *Opt. Mater. Express*. 3 (2013) 1488. doi:10.1364/OME.3.001488.
- [105] M. Lu, F. Wang, Q. Liao, K. Chen, J. Qin, S. Pan, FTIR spectra and thermal properties of TiO₂-doped iron phosphate glasses, *J. Mol. Struct.* 1081 (2015) 187–192. doi:10.1016/j.molstruc.2014.10.029.
- [106] B. Klimesz, W. Ryba-Romanowski, R. Lisiecki, Oxyfluorotellurite glasses doped by dysprosium ions. Thermal and optical properties, *Opt. Mater. (Amst)*. 42 (2015) 538–543. doi:10.1016/j.optmat.2015.02.012.
- [107] R.D. Shannon, Empirical electronic polarizabilities of ions for the prediction and interpretation of refractive indices, *Am. Mineral.* (2016) 1–65. doi:10.2138/am-2016-5730.
- [108] I.S. Yahia, K.A. Aly, Y.B. Saddeek, W. Dobrowolski, M. Arciszewska, L. Kilanski, Optical constants and magnetic susceptibility of xLa₂O₃-30PbO-(70 - X) B₂O₃ glasses, *J. Non. Cryst. Solids*. 375 (2013) 69–73. doi:10.1016/j.jnoncrsol.2013.05.015.
- [109] A.J. Harrison, Water Content and Infrared Transmission of Simple Glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 30 (1947) 362–366. doi:10.1111/j.1151-2916.1947.tb18868.x.
- [110] A.M. Babu, B.C. Jamalaiah, J.S. Kumar, T. Sasikala, L.R. Moorthy, Spectroscopic and photoluminescence properties of Dy³⁺-doped lead tungsten tellurite glasses for laser materials, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 457–462. doi:10.1016/j.jallcom.2010.09.058.
- [111] P. Karthikeyan, R. Vijayakumar, K. Marimuthu, Luminescence studies on Dy³⁺ doped calcium boro-tellurite glasses for White light applications, *Phys. B Phys. Condens. Matter*. 521 (2017) 347–354. doi:10.1016/j.physb.2017.07.018.
- [112] P.A. Azeem, S. Balaji, R.R. Reddy, Spectroscopic properties of Dy³⁺ ions in NaF-B₂O₃-Al₂O₃ glasses, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 69 (2008) 183–188. doi:10.1016/j.saa.2007.03.028.
- [113] S.A. Vieira, Estudo do processo de transferência de energia cooperativo entre os íons de terras raras Yb³⁺-Tb³⁺ na matriz de γ-SiO₂, Universidade Federal do Vale do São Francisco, 2014.

- [114] 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. doi:10.1590/abd1806-4841.20153616.
- [115] K. Linganna, C.S. Rao, C.K. Jayasankar, Optical properties and generation of white light in Dy 3+ -doped lead phosphate glasses, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 118 (2013) 40–48.

Apêndice A

- Cálculo do número de íons/cm³

O cálculo apresentado é referente a amostra CaBaI 3Dy que contém 3,0% em massa de Dy₂O₃, sendo este procedimento análogo para as demais amostras estudadas.

Sabendo que a densidade da amostra CaBaI 3Dy é de 2,69 g/cm³, calcula-se a proporção para 3%

$$\begin{aligned} 2,69 &\rightarrow 100\% \\ x &\rightarrow 3,0\% \\ \mathbf{x} &= 0,0816 \text{ g/cm}^3 \end{aligned}$$

Considerando que a massa molar do óxido de disprósio (Dy₂O₃) é de 372,998 g/mol, apenas 324,998 g/mol são referentes ao íon terra rara, restando 48,0 g/mol pertencentes aos 3 oxigênios da fórmula molecular.

Se um 1 mol de Dy₂O₃ (372,998 g) possui 324,998 g de Dy³⁺, tem-se que

$$\begin{aligned} 372,998 \text{ g} &\rightarrow 324,998 \text{ g} \\ 0,0816 \text{ g/cm}^3 &\rightarrow y \\ \mathbf{y} &= 0,0711 \text{ g/cm}^3 \end{aligned}$$

1 mol de Dy³⁺, que equivalem a 6,02 x 10²³ íons, tem massa de 162,499 g, logo:

$$\begin{aligned} 6,02 \times 10^{23} \text{ íons} &\rightarrow 162,499 \text{ g} \\ N &\rightarrow 0,0711 \text{ g/cm}^3 \\ \mathbf{N} &= 2,634 \times 10^{20} \text{ íons/cm}^3 \text{ ou} \\ &26,34 \times 10^{19} \text{ íons/cm}^3 \end{aligned}$$

A distância interiônica é calcula ao aplicar a raiz cúbica do inverso do valor de N, como mostrado abaixo para a amostra 3Dy.

$$D_{\text{interiônica}} = \sqrt[3]{1/N}$$

$$\mathbf{D_{interiônica}} = 1,56 \times 10^{-7} \text{ ou } 15,6 \text{ \AA}$$

Appendice B

Artigo intitulado *Dy:Eu doped CaBAL glasses for white light applications*, publicado na revista *Optical Materials*, em janeiro de 2018.

Optical Materials 76 (2018) 231–236



Contents lists available at ScienceDirect

Optical Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/optmat



Dy:Eu doped CaBAL glasses for white light applications

T.A. Lodi^a, M. Sandrini^b, A.N. Medina^b, M.J. Barboza^a, F. Pedrochi^a, A. Steimacher^{a,*}

^a Universidade Federal Do Maranhão, PPGCM, LEOF, USA

^b Universidade Estadual de Maringá, UEM, DFI, USA



ARTICLE INFO

Article history:

Received 7 November 2017

Received in revised form

16 December 2017

Accepted 21 December 2017

Keywords:

Optical glasses

CaBAL

White light

Dy³⁺

Eu³⁺

ABSTRACT

The combination of Eu³⁺ and Dy³⁺ in co-doped glassy materials provides interesting applicability for white light emission devices. In this work, Dy:Eu doped Calcium Boroaluminate (CaBAL) glasses were prepared by conventional melting quenching, with 3 wt% of Dy₂O₃ and Eu₂O₃ content varying from 0 to 3 wt%, and results of absorption spectra, photoluminescence and photoluminescence lifetime are discussed in terms of Eu₂O₃ content. The photoluminescence of the samples was studied under excitation of 365 and 405 nm light source. The 365 nm excitation shows favor to the Dy³⁺ ion emission. The results of photoluminescence lifetime at 575 nm (Dy³⁺) shows a decrease due to Eu₂O₃ addition, which suggests an energy transfer from Dy³⁺ (donor) to the Eu³⁺ (acceptor). On the other hand, under excitation of 405 nm, the photoluminescence lifetime at 575 nm (Dy³⁺) shows no significant changes due to Eu₂O₃ amount, which indicates that the energy transfer from Dy³⁺ to Eu³⁺ (under $\lambda_{exc} = 405$ nm) is negligible. However, the results of photoluminescence under 405 nm excitation present a white yellowish emission in the CIE diagram, which shifts to red with Eu₂O₃ addition. The combination of a Blue LED (BL) emission with the emission of the samples was also studied in the CIE diagram, in order to improve light emission and to obtain ideal White Light (WL). The results show that by modifying the emission intensity of BL, it is possible to achieve a route for smart lighting, close to the circadian light cycle.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Artificial light without the ideal color balance, such as commercial lamps or the light emitted by smartphones and tablets may affect human well-being and health. Recent studies have shown that this light exposure induces circadian phase shifts, melatonin suppression, and increasing alertness in humans [1–3]. As an alternative, smart white light has been studied as a promise to help several disturbs in the regulation of human physiology, behavior, and circadian rhythms. Smart lighting allows color balances, which can reproduce the variations of daylight spectral distribution, improve environmental lighting and help synchronize the human circadian rhythm.

White light LEDs (WL) have often been used to replace conventional lighting sources, like fluorescent, halogen and xenon lights. Among several advantages, WL has a better luminous efficiency, long lifetime and energy efficiency. In the last few years many researchers have focused on high efficiency WL which use a

phosphor element and a Blue LED (BL). The right combination of BL intensity with the phosphor element luminescence can be used to simulate the sunlight cycle. WL with those features belong to a class known as Smart LEDs. A Smart White LED (SWL) adjusted to reproduce the variations in daylight cycle can synchronize the human circadian rhythm, improving human well-being and work productivity [1,4].

Generally, white light is obtained from the excitation of a crystalline phosphorus (YAG: Ce³⁺, for example) with an ultraviolet (UV) InGaN LED chip. However, considering that conventional LEDs are encapsulated with an epoxy resin, the increase temperature caused by the LED chip can cause resin deterioration, reducing the quality and the intensity of light emission. One of the alternatives for replacing the crystalline phosphors is the use of vitreous systems doped with rare earth ions, due to their high transparency, simple manufacturing process, low production costs and high thermal stability. The integration of the glass with the LED chip can be achieved by molding the glass in a lens form on the chip. In addition to replacing the conventional encapsulation, the glass can act as a protective layer without requiring an extra encapsulation [5–7].

Among several glass systems, CaBAL glasses have been studied

* Corresponding author.

E-mail address: steimacher@hotmail.com (A. Steimacher).

<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.12.043>

0925-3467/© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.