



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



BERNARDO RURIK APARECIDO GOMES

**Propriedades estruturais, ópticas e espectroscópicas de vidros Cálcio Boroaluminato
dopados com $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$**

Orientador: Prof. Dr. Marcio José Barboza

Coorientador: Prof. Dr. Alysson Steimacher

**Imperatriz – MA
2018**



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



BERNARDO RURIK APARECIDO GOMES

**Propriedades estruturais, ópticas e espectroscópicas de vidros Cálcio Boroaluminato
dopados com $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$**

Orientador: Prof. Dr. Marcio José Barboza

Coorientador: Prof. Dr. Alysso Steimacher

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

**Imperatriz – MA
2018**



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



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

Aparecido Gomes, Bernardo Rurik.

Propriedades estruturais, ópticas e espectroscópicas de vidros Cálcio Boroaluminato dopados com $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ / Bernardo Rurik Aparecido Gomes. – 2018.
95 f.

Coorientador(a): Alysson Steimacher.

Orientador(a): Marcio José Barboza.

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

1. Carbono. 2. Eu^{2+} . 3. Eu^{3+} . 4. Luz branca. 5. Vidros CaBAl. I. José Barboza, Marcio. II. Steimacher, Alysson. III. Título.



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



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DEFESA DA DISSERTAÇÃO DE
BERNARDO RURIK APARECIDO GOMES AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS (PPGCM), UNIVERSIDADE FEDERAL DO
MARANHÃO, EM 18/12/2018.

Comissão Julgadora

Prof. Dr. Márcio José Barboza (Orientador e Presidente) – UFMA

Prof^a. Dr^a. Franciana Pedrochi - UFMA

Prof. Dr. Robson Ferrari Muniz – UEM



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



Dedico este trabalho à minha mãe, Fátima e aos
meus irmãos Benedita e Marco Chuel.



Agradecimentos

A Deus, pela vida, por nunca ter me abandonado e por me permitir chegar até aqui.

À minha digníssima Mãe, por todo o apoio, dedicação e esforço a mim cultivados. A Ela dedico toda a minha vida.

À minha irmã Bené, minha melhor amiga. Obrigado por sempre me apoiar e me incentivar a crescer cada vez mais.

À Mayara, pelo companheirismo, por toda força e incentivo.

Aos colegas do LEOF: Suzy, Floriano, Laís, Otávio, Gleison, Rachel, Natal, Sátia, Neres e Taís, por toda amizade, disponibilidade e ajuda proporcionada.

Aos amigos de mestrado Millena, Nayanne, Diogo, Jheimison e Anderson que me ajudaram muito a estar aqui.

Ao Thiago, pela amizade e colaboração neste trabalho.

À Natacya, por toda disponibilidade e ajuda.

À professora Dr^a Franciana Pedrochi, a qual tenho uma grande admiração. Muito obrigado por toda ajuda e disponibilidade.

Ao meu coorientador Alysson Steimacher, por toda paciência, cobrança e principalmente pelos puxões de orelha, muito obrigado.

Ao meu orientador Marcio Barboza, por ter acreditado no meu trabalho e ter me aturado até hoje. Muito obrigado pela paciência, ensinamentos, oportunidades, puxões de orelha e pela amizade.

A todos os envolvidos, direta ou indiretamente, muito obrigado.



Resumo

Este trabalho descreve um estudo sobre vidros Cálcio Boroaluminato dopados com o íon terra-rara európio utilizando carbono no preparo das amostras para a redução parcial de Eu^{3+} em Eu^{2+} , visando entender como a coexistência dessas duas valências altera as propriedades estruturais, ópticas e espectroscópicas desse material. As amostras com a composição de $23\text{CaO}-50\text{B}_2\text{O}_3-15\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{CaF}_2-2\text{Eu}_2\text{O}_3$ com concentrações de 2,75; 5 e 7,5% de carbono em massa, foram preparadas pelo método *melt-quenching* em fornos de atmosfera a ar. Os resultados de Difração de Raios-X confirmaram a natureza amorfa dos vidros estudados. Os resultados de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier mostraram que a rede vítrea é formada por estruturas BO_3 e BO_4 , e que a adição de carbono não alterou o número de oxigênios não-ligados. Os valores de densidade volumétrica, volume molar, índice de refração e polarizabilidade eletrônica não apresentaram mudanças significativas, indicando que a adição de carbono não modificou a estrutura dos vidros. O espectro de absorção apresentou cinco bandas características do íon Eu^{3+} e uma banda larga atribuída ao íon Eu^{2+} para as amostras preparadas com carbono, indicando a presença dessas duas valências nesses vidros. Os espectros de excitação mostraram um máximo de intensidade em 398 nm para o Eu^{3+} e uma banda em 250-400 nm para o Eu^{2+} . Os espectros de luminescência, obtidos ao excitar as amostras em 307, 314, 323, 346, 380 e 395 nm, mostraram que as coordenadas x e y do diagrama de cromaticidade CIE se deslocaram para região do vermelho à medida que se aumentou o comprimento de onda de excitação. A intensidade de emissão referente ao európio bivalente, obtida ao excitar as amostras em 405 nm, aumentou com a adição de carbono (até 7,5%). As coordenadas de cromaticidade CIE foram calculadas para avaliar a emissão de luz branca em função do aumento da concentração de Eu^{2+} . O valor de CRI para a amostra preparada com 5% de carbono foi de 81, superior a valores encontrados na literatura para LED branco RGB e lâmpadas incandescentes de neodímio. Todos os resultados indicam que esses vidros apresentam potencial para aplicações em diodos emissores de luz branca.

Palavras-chave: Vidros CaBAI. Eu^{2+} . Eu^{3+} . Carbono. Luz branca. Luminescência.



Abstract

This work describes the synthesis and characterization of europium rare-earth doped calcium boroaluminate (CaBAI) glasses with carbon varying to control the ratio of Eu^{2+} and Eu^{3+} during the melting process, aiming to understand how the coexistence of these valences changes the structural, optical and spectroscopic properties of this material. The samples with composition of $23\text{CaO} - 50\text{B}_2\text{O}_3 - 15\text{Al}_2\text{O}_3 - 10\text{CaF}_2 - 2\text{Eu}_2\text{O}_3$ and carbon concentration added from 2,75; 5 and 7,5 wt%, have been prepared by using melt-quenching method in air atmosphere. The X-ray diffraction results confirmed the amorphous nature of the glasses studied. The Fourier Transform Infrared Spectroscopy results showed that the glass is formed by BO_3 and BO_4 structures, and that the addition of carbon did not change the number of non-bridging oxygen. The volumetric density, molar volume, refractive index and electronic polarizability values have not changed, indicating that the addition of carbon did not modify the structure of the glasses. Absorption spectra exhibited five Eu^{3+} characteristic bands and one band attributed to Eu^{2+} for the samples with carbon, indicating the coexistence of these two valences in the glass. The excitation spectra showed a maximum intensity at 398 nm for Eu^{3+} and a band at 250-400 nm for Eu^{2+} . The luminescence spectra, obtained under excitation at 307, 314, 323, 346, 380 and 395 nm, showed that the x and y coordinates of the CIE chromaticity diagram red-shifted as the excitation wavelength increased. The intensity of bivalent europium emission spectra, upon 405 nm excitation, increased with carbon content. CIE chromaticity coordinates were calculated to evaluate the white light emission as a function of increase Eu^{2+} concentration. The CRI value for the sample synthesized with 5% carbon was 81, higher than values found in the literature for RGB white LEDs and neodymium incandescent lamps. All results indicate that these glasses have potential for applications in White Light Emitting Diodes.

Keywords: CaBAI glasses. Eu^{2+} . Eu^{3+} . Carbon. White light. Luminescence.



Lista de Figuras

Figura 1. Representação esquemática bidimensional da estrutura de: (a) um composto cristalino “ Al_2O_3 ”. (b) a forma vítrea do mesmo composto [26]	19
Figura 2. Diagrama de formação vítrea e cristalina [1]	21
Figura 3. Representação de um anel boroxol (B_3O_6) [34].	22
Figura 4. Estruturas especiais do tipo B_xO_y (Adaptado de [38]). As esferas de cor cinza representam os átomos de boro, enquanto as esferas de cor vermelha representam os átomos de oxigênio.	23
Figura 5. Níveis eletrônicos do Eu^{2+} e Eu^{3+} [52]	26
Figura 6. Dispositivos LED e LED-plus-fósforo para fontes de luz branca gerados através de fontes di-, tri- e tetra-cromáticas (Adaptado de [63])	30
Figura 7. Coeficiente de absorção em função do conteúdo Eu_2O_3	32
Figura 8. Espectros de absorção das amostras de vidros calcohalogenetos em função da concentração de Eu^{2+}	33
Figura 9. Espectros de excitação a) $\lambda_{\text{em}} = 613 \text{ nm}$, b) $\lambda_{\text{em}} = 430 \text{ nm}$	34
Figura 10. Espectros de excitação dos vidros borato de sódio dopados com Eu_2O_3 em função da concentração de B_2O_3 : (a) excitação do Eu^{2+} , $\lambda_{\text{em}} = 388 \text{ nm}$; (b) excitação Eu^{3+} , $\lambda_{\text{em}} = 615 \text{ nm}$	35
Figura 11. Espectros de emissão do európio em função da composição dos vidros (a) $0,50\text{ZnO}-0,20\text{B}_2\text{O}_3-0,30\text{P}_2\text{O}_5$, (b) $0,50\text{ZnO}-0,50\text{B}_2\text{O}_3$, (c) $0,50 \text{ ZnO}-0,50\text{P}_2\text{O}_5$, dopados com $0,10 \text{ mol\%}$ de Eu_2O_3	36
Figura 12. Espectro de emissão, obtidos por excitação a 372 nm , para vidros dopados com óxido simples, normalizados pela intensidade de pico de 613 nm	37
Figura 13. Espectros de emissão de vidros $0,25\text{Eu}_2\text{O}_3-99,75(\text{RO}-\text{ABS})$ (em mol%), com excitação em 360 nm . Os espectros a) CaO , b) SrO e c) BaO , correspondentem a RO.	38
Figura 14. Espectros de emissão de vidros oxifluoretos dopados com 3% , em mol, de EuF_3 , com diferentes teores de carbono, sob excitação de 400 nm . No inset está a evolução da emissão de Eu^{2+} com o conteúdo de carbono.....	39
Figura 15. Espectros de emissão do Eu^{2+} em fósforos de $\text{BaAl}_2\text{O}_4\cdot\text{Eu}$ preparados em ar (a), com carbono (c) e BaAl_2O_4 (b), $\lambda_{\text{ex}} = 340 \text{ nm}$	40



Figura 16. Diagrama CIE 1931 mostrando a posição das emissões de vidros CAS dopados com Eu_2O_3 a 1,0% (em peso) e suas temperaturas de cor de 2000 a 20.000 K (linha vermelha). (b) Espectros de luminescência dos vidros CAS dopados com Eu_2O_3 a 1% +LED azul [74].	41
Figura 17. (a) Espectros de emissão ($\lambda_{\text{ex}}=473\text{nm}$) de vidro-cerâmica de aluminosilicato dopada com Eu^{3+} e Eu^{2+} em função do tratamento térmico a 900 °C, normalizado na máxima intensidade da banda do Eu^{2+} ; b) Diagrama de cromaticidade CIE sob excitação de 473 e 405 nm.	42
Figura 18. (a): Espectro de emissão de vidro fosfato co-dopado com Ag/Eu com excitação em vários comprimentos de onda; (b): Diagrama de cromaticidade CIE 1931 correspondente e fotografias das amostras sob excitação.	43
Figura 19. Difração de raios-X – Lei de Bragg. Adaptado [77].	46
Figura 20. Deconvolução do espectro de FTIR da amostra CaBAI 2Eu_2,75C utilizando funções Gaussianas.	48
Figura 21. Montagem da técnica do ângulo de Brewster para determinação do índice de refração das amostras estudadas.	51
Figura 22. 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.	52
Figura 23. Esquema de montagem do aparato para as medidas de luminescência.	55
Figura 24. Diagrama de cromaticidade CIE [67].	56
Figura 25. Curvas das cores padrões CIE para $X(\lambda)$, $Y(\lambda)$ e $Z(\lambda)$ [91].	57
Figura 26. Esquema de montagem da medida do tempo de vida radiativo.	58
Figura 27. Curva de decaimento do tempo de vida radiativo da amostra dopada com Eu_2O_3 .	59
Figura 28. Fotos dos vidros CaBAI base e dopados Eu_2O_3 .	60
Figura 29. Difrátogramas de raios-X dos vidros CaBAI base e dopados com Eu_2O_3 .	61
Figura 30. Espectros de FTIR dos vidros CaBAI Base e dopados com Eu_2O_3 .	62
Figura 31. Fração de boros tetracoordenados em função da concentração de carbono.	63
Figura 32. Coeficiente de absorção do vidro CaBAI Base.	65
Figura 33. Coeficiente de absorção óptica em função da concentração do carbono.	67



Figura 34. Espectros de excitação para Eu^{3+} em função da concentração de carbono. Os espectros foram normalizados pelo comprimento de onda de 466 nm.	68
Figura 35. Espectros de excitação para Eu^{2+} em função da concentração de carbono.	69
Figura 36. Espectro de luminescência das amostras CaBAI dopadas com Eu_2O_3 , em diferentes comprimentos de onda de excitação.	70
Figura 37. Diagrama de cromaticidade CIE 1931 para amostra 2Eu_2,75C, em diferentes comprimentos de onda de excitação.	71
Figura 38. Espectro de luminescência das amostras CaBAI dopadas com Eu_2O_3 , excitados em 405 nm. Os espectros foram normalizados pelo comprimento de onda de 611 nm.....	73
Figura 39. Intensidade de emissão do nível $^6\text{P}_{7/2}$ para o nível $^8\text{S}_{7/2}$ em função da concentração de carbono.	74
Figura 40. Diagrama de cromaticidade CIE 1931 para amostras CaBAI dopadas com Eu_2O_3 , excitadas em 405nm.	75
Figura 41. CRI das amostras CaBAI dopadas com Eu_2O_3 em função da concentração de carbono.....	76
Figura 42. Luminescência em função da temperatura para a amostra 2Eu_2,75C.	77
Figura 43. Intensidade da emissão em 490 nm ($^6\text{P}_{7/2} \rightarrow ^8\text{S}_{7/2}$) e em 611 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) para a amostra 2Eu_2,75C.	78
Figura 44. Diagrama de energia do Eu^{3+} e de coordenadas configuracionais do Eu^{2+} , para luminescência em função da temperatura, com excitação em 405 nm. Setas voltadas para cima correspondem a absorção, setas voltadas para baixo correspondem a emissão e setas tracejadas significam decaimento não-radiativo. Adaptado [113,115].....	80
Figura 45. Diagrama de cromaticidade CIE 1931 para amostra 2Eu_2,75C em função da temperatura.....	81
Figura 46. Desenho e detalhamento do calorímetro de relaxação térmica.	94



Índice de Tabelas

Tabela 1. Definições mais recentes sobre vidros publicados na literatura científica.	18
Tabela 2. Terras-raras e suas características.	24
Tabela 3. Composição das amostras CaBAI dopadas com Eu_2O_3 com suas devidas porcentagens de carbono.	44
Tabela 4. Densidade (ρ) e volume molar (V_m) em função da concentração de carbono.	61
Tabela 5. Calor específico de vidros CaBAI dopados com Eu_2O_3 em função da concentração carbono.	64
Tabela 6. Índice de refração (n) e polarizabilidade eletrônica (γ) em função da concentração de carbono.	64



Sumário

1	Introdução	15
2	Fundamentação teórica	18
2.1	Vidros	18
2.1.1	Temperatura de transição vítrea	20
2.1.2	Vidro Cálcio Boroaluminato	21
2.2	Terras-raras.....	24
2.2.1	Európio.....	25
2.3	Carbono	26
2.4	Iluminação	29
2.4.1	Histórico	29
2.4.2	LEDs emissores de luz branca (W-LEDs)	30
3	Revisão bibliográfica	31
4	Materiais e Métodos.....	44
4.1	Preparação das amostras.....	44
4.2	Caracterizações.....	45
4.2.1	Difratometria de Raios-X (DRX).....	45
4.2.2	Densidade volumétrica (ρ) e Volume molar (V_m).....	46
4.2.3	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	47
4.2.4	Calor específico (c_p).....	49
4.2.5	Índice de refração (n) e Polarizabilidade eletrônica (γ)	50
4.2.6	Espectroscopia de absorção óptica.....	52
4.2.7	Excitação	53
4.2.8	Luminescência.....	54
4.2.9	Tempo de vida radiativo.....	57
5	Resultados e Discussão	60
5.1	Difratometria de Raios-X (DRX)	60
5.2	Densidade volumétrica (ρ) e Volume molar (V_m).....	61
5.3	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	62
5.4	Calor específico (c_p)	64
5.5	Índice de refração (n) e Polarizabilidade eletrônica (γ).....	64
5.6	Espectroscopia de absorção óptica	65



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



5.7	Excitação	67
5.8	Luminescência e Cromaticidade.....	70
5.8.1	Luminescência em diferentes comprimentos de onda de excitação.....	70
5.8.2	Luminescência em temperatura ambiente, com excitação em 405 nm	72
5.8.3	Luminescência em função da temperatura, com excitação em 405 nm	77
5.9	Tempo de vida radiativo	81
6	Conclusão.....	83
	Referências	84



1 Introdução

Devido ao avanço tecnológico e à consequente busca por melhoria da qualidade de vida, tem-se procurado e incentivado o desenvolvimento de novos materiais. Dentre os mais pesquisados destacam-se os vidros, em especial a classe de vidros ópticos, que tem despertado o interesse da comunidade científica devido ao seu baixo custo de produção e facilidade de obtenção, se comparado a outros materiais como os cristais, por exemplo [1].

O estudo sobre vidros dopados com íons terras-raras vem se mostrando uma atividade de suma importância para inúmeros grupos de pesquisa espalhados pelo mundo, uma vez que esses materiais possuem diversas aplicações [2–4]. As transições eletrônicas do tipo 4f-4f dos íons terras-raras (TRs) fazem da classe de vidros ópticos dopados materiais promissores para aplicações avançadas como amplificadores de fibra óptica, *displays*, lasers de estado sólido, dispositivos LEDs, dentre outros [2,4–6].

Em se tratando de vidros ópticos, a composição da matriz hospedeira desempenha papel de suma importância quanto às suas propriedades. Os tipos de matrizes vítreas comumente observadas na literatura são os teluretos, fluoretos, silicatos, fosfatos e boratos, sendo que, em todos eles, os íons TRs podem ser inseridos [7–10].

Os vidros boratos destacam-se dentre outras matrizes vítreas por apresentarem características como alta solubilidade de íons TRs, resistência mecânica, transparência e facilidade em formar amostras vítreas em grande volume. Porém, apesar de apresentarem-se como materiais promissores para incorporação de íons TRs, exibem características consideradas não desejáveis, como baixa durabilidade química e alta energia de fônons ($\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$), uma vez que a redução da emissão do íon TR é proporcional ao aumento da energia de fônons [11]. Por conta dessas propriedades, faz-se necessária a adição de agentes modificadores de rede para compor o material, como o CaO , o Al_2O_3 e o CaF_2 , que possuem a finalidade de melhorar as propriedades mecânicas, espectroscópicas, ópticas e térmicas desse material [12]. Dessa forma, a combinação do formador de rede óxido de boro com os elementos modificadores, permite a formação de um vidro em potencial para inserção de íons terras-raras, como o európio, e assim, para aplicações de alta tecnologia [7,13].

O vidro conhecido como Cálcio Boroaluminato (CaBAI), utilizado no presente trabalho, já foi objeto de estudo de várias pesquisas anteriores por apresentar diversas características desejáveis a vidros ópticos, como por exemplo uma baixa temperatura de



síntese, boa estabilidade térmica, baixa energia de fônons, alta resistência a ataques químicos e boa capacidade de incorporação de dopantes [7,14].

O európio (Eu), elemento pertencente ao grupo dos lantanídeos, possui número atômico 63 e configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^7 6s^2$. Apresenta estados de oxidação do tipo +2, +3 e +4, sendo os estados divalente ($[\text{Xe}]4f^7$) e trivalente ($[\text{Xe}]4f^6$) os principais responsáveis por apresentar propriedades ópticas interessantes [15].

O estado trivalente é considerado o mais estável quimicamente para todos os íons terras-raras, uma vez que as camadas mais externas $5s^2$ e $5p^6$ estão completamente preenchidas e em seu interior encontra-se a camada 4f parcialmente preenchida. Já para os íons divalentes, a sua camada opticamente ativa possibilita maiores interações com o meio, proporcionando bandas de absorção e emissão mais largas e intensas [7,15].

A associação entre os estados de oxidação +2 e +3 do európio é realizada quando se almeja aplicações que envolvam a emissão de luz branca artificial, em razão da presença de bandas localizadas na região do visível do espectro, centradas em 490 nm ($^6P_{7/2} \rightarrow ^8S_{7/2}$) para o Eu^{2+} , correspondendo à cor verde-azulada, e transições de 5D_0 para os níveis 7F_J ($J=0, 1, 2, 3, 4, 5$ e 6) para o Eu^{3+} , com comprimentos de onda variando de 570–750 nm, correspondentes à região do vermelho alaranjado [7,16].

Como o Eu^{3+} é, geralmente, o íon de partida mais facilmente disponível em materiais vítreos dopados com Eu_2O_3 , se faz necessário reduzir o número de oxidação de Eu^{3+} para Eu^{2+} e obter, assim, vidros ópticos ativados por esses dois íons associados, apresentando, dessa maneira, emissões proeminentes sob excitação de um LED comercial [17,18].

Muitos métodos foram propostos para se obter a redução de um íon dentro da matriz vítrea, porém, apenas alguns mostraram eficiência frente à necessidade tecnológica. Dentre eles, podemos citar a irradiação da amostra contendo Eu^{3+} com raios de alta energia (raios UV, raios-X, raios- γ ou laser de femtosegundo), a preparação da amostra em atmosfera oxidante (O_2), a utilização de atmosfera redutora, com H_2 , N_2/H_2 ou CO e o uso do carbono como agente redutor [19,20]. Em se tratando da redução da valência de um íon em vidros preparados em ar, o uso do carbono se revela o mais promissor por ser mais simples e econômico quando comparado aos outros métodos.

Aliar as propriedades do íon európio, como a forte emissão no vermelho (Eu^{3+}) e bandas largas e intensas na região do verde-azulado (Eu^{2+}), a uma base vítrea com



características desejáveis, tende a formar um material promissor para uma possível aplicação em LEDs emissores de luz branca (W-LEDs).

A luz branca, usada em W-LED, pode ser obtida basicamente de dois modos, o primeiro é combinando as cores (vermelho, verde e azul) emitidas por diferentes LEDs, o segundo é utilizando luz azul ou ultravioleta para excitar um material dopado com terra-rara (Eu, Dy, Ce) que possua uma larga banda de emissão na região do amarelo e/ou vermelho [21–23].

Há algum tempo o grupo de pesquisa do Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica (LEOF) tem estudado vidros Cálcio Boroaluminato (CaBAI) dopados com diferentes íons para geração de luz branca, próxima da luz solar, com a qual estamos habituados. No trabalho de Lodi et al (2018), uma série de vidros CaBAI dopados com Dy_2O_3 foi preparada buscando aplicação em dispositivos emissores de luz branca. De acordo com os autores, foi possível obter uma temperatura de cor de aproximadamente 5000K (coordenadas de 0,34; 0,33), bastante próximas da luz branca ideal (0,33; 0,33), mas para isso foi realizada a combinação da emissão da amostra dopada com 3% em peso de Dy_2O_3 com um LED 405 nm, cuja intensidade foi ajustada.

Assim, no presente trabalho busca-se realizar a síntese e caracterização de vidros CaBAI dopados com o íon terra-rara európio, e adicionar carbono durante o preparo dessas amostras para a redução parcial de Eu^{3+} em Eu^{2+} , visando entender como a coexistência desses dois íons altera as propriedades estruturais, ópticas e espectroscópicas desse material, para uma possível obtenção de luz branca.

Com esse enfoque esta dissertação foi dividida em 6 capítulos. No primeiro está apresentado a introdução do trabalho e o motivo pelo qual realizamos este estudo. No capítulo 2 é apresentado a fundamentação teórica. No capítulo 3 é apresentado a revisão bibliográfica sobre vidros dopados com európio, buscando contextualizar o leitor. No capítulo 4 são apresentadas a composição das amostras, o modo de preparo das mesmas e as técnicas de caracterizações utilizadas. Os resultados obtidos estão discutidos no capítulo 5. Por fim, as conclusões do trabalho estão apresentadas no capítulo 6. Detalhes sobre a aquisição de dados de algumas medidas encontra-se no apêndice.

2 Fundamentação teórica

2.1 Vidros

O vidro é um material bastante comum nas nossas vidas e na maioria das vezes a sua importância passa despercebida por cada um de nós. Ao olharmos ao nosso redor podemos verificar que vários objetos são fabricados com esse material, sejam eles utilizados para fins domésticos, comerciais, tecnológicos ou industriais. Por se tratar de um material bastante presente no nosso cotidiano, é importante entender o que é o vidro.

Durante muito tempo inúmeros pesquisadores buscaram definir o que é vidro. Os primeiros estudos sobre esse material, realizados por Michel Faraday (1830), descrevem o vidro como “uma solução de diferentes substâncias”. Entretanto, com o crescente avanço da tecnologia, os estudiosos puderam propor definições mais completas sobre desse material [1]. Zachariasen [25], em 1932, publicou um artigo em que caracterizava o vidro como uma rede tridimensional que não apresentavam simetria nem periodicidade de longo alcance, e que os arranjos estruturais dessa rede deveriam atender os seguintes requisitos:

- (a) O átomo de oxigênio só pode estar ligado a, no máximo, dois cátions da rede;
- (b) O número de átomos de oxigênio em torno do cátion deve ser pequeno, na ordem de 3 ou 4.
- (c) Os poliedros de oxigênio devem compartilhar apenas vértices, não faces e arestas;
- (d) Pelo menos três vértices em cada poliedro devem ser compartilhados (conferindo a característica tridimensional da rede).

A seguir, podemos notar algumas das definições mais recentes [1].

Tabela 1. Definições mais recentes sobre vidros publicados na literatura científica.

Autor	Ano	Definição
Elliott	1990	“Vidros são materiais amorfos que não possuem ordem translacional a longo alcance (periodicidade), característica de um cristal. Os termos amorfo e sólido não-cristalino são sinônimos nesta definição. Um vidro é um sólido amorfo que exhibe uma transição vítrea.”
Zarzycki	1991	“Um vidro é um sólido não-cristalino exibindo o fenômeno de transição vítrea.”
Doremus	1994	“Vidro é um sólido amorfo. Um material é amorfo quando não tem ordem a longa distância, isto é, quando não há uma regularidade no arranjo dos constituintes moleculares, em uma

		escala maior do que algumas vezes o tamanho desses grupos”. Não é feita distinção entre as palavras vítreo e amorfo.”
Varshneya	1994	“Vidro é um sólido que tem a estrutura do tipo de um líquido, um sólido “não-cristalino” ou simplesmente um sólido amorfo, considerando a característica de amorfo como uma descrição da desordem atômica, evidenciada pela técnica de difração de raios-X.”
Shelby	1997	“Vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material, inorgânico, orgânico ou metal, formado por qualquer técnica, que exibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro.”
Zanotto	2017	“O vidro é um estado da matéria condensada fora do equilíbrio termodinâmico, não cristalino, que exibe uma transição vítrea. As estruturas dos vidros são semelhantes às dos seus líquidos super-resfriados (LSR) e relaxam espontaneamente em direção ao estado de LSR. Seu destino final, para tempos infinitamente longos, é cristalizar.”

As definições apresentadas, mesmo com ligeiras diferenças, referem-se aos vidros como sendo um sólido amorfo, ou seja, que não apresenta periodicidade nos arranjos moleculares e que possuem uma região de transição vítrea. Na Figura 1, pode ser observada uma representação esquemática dos arranjos moleculares de um composto cristalino (Figura 1A) e amorfo (Figura 1B).

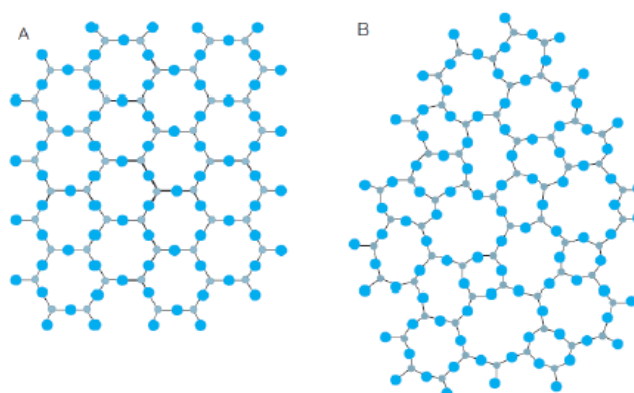


Figura 1. Representação esquemática bidimensional da estrutura de: (a) um composto cristalino “ Al_2O_3 ”. (b) a forma vítrea do mesmo composto [25] .

Para vidros especiais, a exemplo daqueles utilizados em fontes de iluminação de estado sólido, a composição química exerce um papel de extrema importância na definição de suas



propriedades finais. Com isso, os materiais bons formadores de vidros foram classificados em três categorias: formador de rede, intermediário e modificador de rede. Os elementos formadores são sozinhos capazes de formar um vidro; os intermediários não apresentam essa característica de formação independente, podendo, então, substituir parcialmente os cátions formadores e os óxidos modificadores; os óxidos modificadores de rede, por apresentar maior caráter iônico dentre os três grupos, servem para modificar a estrutura de rede criada pelos formadores [26].

2.1.1 Temperatura de transição vítrea

Antes de nos aprofundarmos acerca da estrutura dos vidros é importante compreender como o material estudado neste trabalho foi obtido. Nas definições apresentadas é possível notar a presença de uma característica fundamental aos vidros, a temperatura de transição vítrea (T_g). Comumente a transição vítrea é discutida por meio de um diagrama que relaciona a entalpia ou volume específico com a temperatura. O diagrama apresentado na Figura 2, de entalpia em função da temperatura, mostra o processo de síntese de um cristal e de dois vidros [1].

No início do processo de produção, observa-se os componentes completamente fundidos (*liquid*). Para produção de cristal, o fundido sofre um resfriamento lento que ocasiona a redução abrupta da entalpia e a organização estrutural, simultaneamente. Para a formação vítrea, o líquido é submetido a uma elevada taxa de resfriamento, superior à do cristal, gerando um fundido com viscosidade tão alta que impossibilita a reorganização estrutural – no diagrama esse estado é denominado de líquido super-resfriado (*supercooled liquid*) – e ao solidificar, esse fundido transforma-se em um material com caráter amorfo [1].

Após passar pelo estado de líquido super-resfriado, esse líquido pode ser submetido a duas taxas distintas de temperatura para ocorrer a solidificação. O vidro resfriado rapidamente terá uma menor organização estrutural e assim apresentará, ao final, uma entalpia mais elevada. O vidro resfriado lentamente, por sua vez, terá uma maior organização estrutural, apresentando uma entalpia intermediária entre a do vidro resfriado rapidamente e a do material cristalino.

Para ambos os casos, citados anteriormente, pode-se notar a presença de uma região entre as temperaturas do líquido super-resfriado e do sólido, essa faixa é denominada de transição vítrea. Localizada nessa faixa estão as temperaturas fictícias para o vidro lentamente resfriado e o vidro rapidamente resfriado, denominadas de $T_{f\text{Slow}}$ e $T_{f\text{Fast}}$, respectivamente. A média entre os intervalos de temperaturas fictícias ($T_{f\text{Slow}}$ e $T_{f\text{Fast}}$) é conhecida como temperatura de transição vítrea (T_g), essa temperatura representa o limite entre as estruturas de um sólido e de um líquido super-resfriado, no qual o material apresenta comportamento de viscoelasticidade [1,26]. O valor dessa temperatura depende da taxa de aquecimento e resfriamento do material e do método utilizado na síntese do mesmo, nesse caso podemos citar o método *melt-quenching*, usado neste trabalho [1]

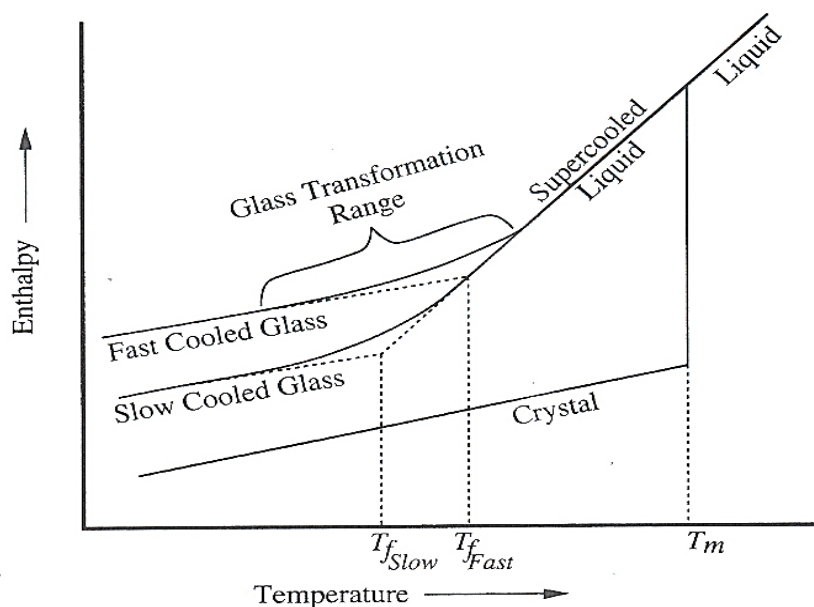


Figura 2. Diagrama de formação vítrea e cristalina [1]

2.1.2 Vidro Cálcio Boroaluminato

O óxido de boro (B_2O_3) é um dos formadores de vidros mais importantes, devido à sua elevada força de ligação, pequeno tamanho de cátion e baixa temperatura de fusão, por isso é utilizado em vários sistemas vítreos, de modo a obter materiais com propriedades físicas e químicas específicas, adequadas para aplicações de alta tecnologia [27].

A estrutura dos vidros boratos pode ser formada por diversas unidades estruturais, entretanto as unidades principais são BO_3 e BO_4 . Geralmente o modelo utilizado como referência para explicar a rede dos vidros é o da sílica vítrea. Contudo, os vidros boratos possuem diferenças expressivas em relação ao da sílica [28,29].

No vidro silicato, quatro átomos de oxigênio rodeiam cada silício, sendo dois oxigênios partilhados entre dois de seus átomos. Outra característica expressiva é a imutabilidade do silício-oxigênio na coordenação pela adição de um óxido de metal alcalino. No vidro de óxido bórico há uma unidade estrutural denominada anel boroxol, na qual uma molécula de boro é rodeada por três oxigênios (Figura 3), ou quatro, se for adicionado um metal alcalino aos vidros [30–32].

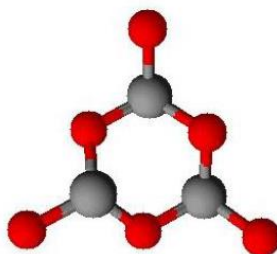


Figura 3. Representação de um anel boroxol (B_3O_6) [33].

Dependendo da estequiometria da amostra, as unidades fundamentais de formação, BO_3 e BO_4 , podem ser combinadas para formar diferentes grupos estruturais especiais, do tipo B_xO_y . Tais estruturas, como as apresentadas na Figura 4, passam, então, a manifestar maior conectividade que os anéis de boroxol. O número de unidades vai depender diretamente da natureza e da composição do vidro [34–36].

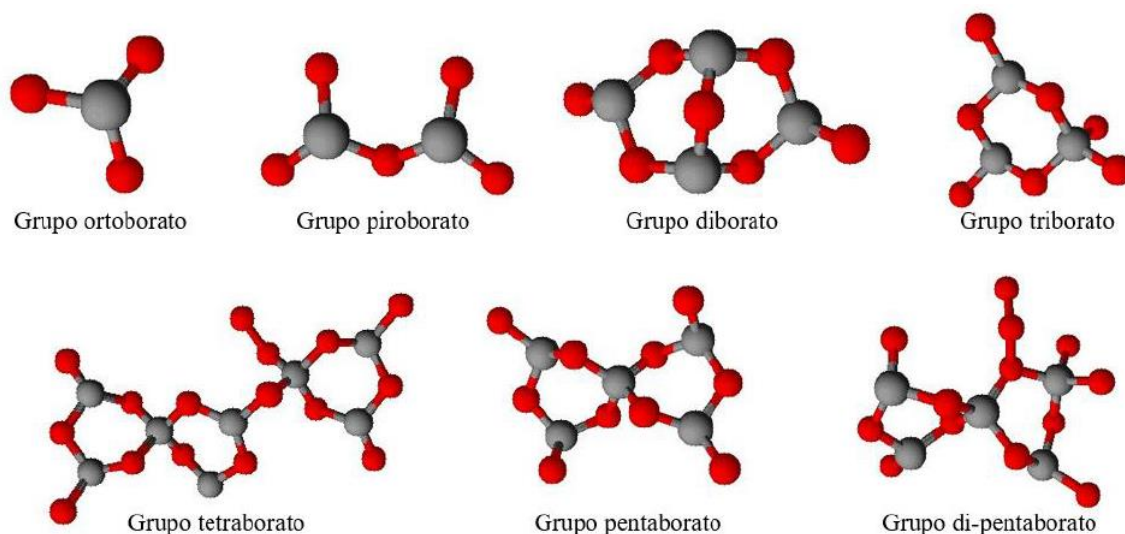


Figura 4. Estruturas especiais do tipo B_xO_y (Adaptado de [37]). As esferas de cor cinza representam os átomos de boro, enquanto as esferas de cor vermelha representam os átomos de oxigênio.

O sistema vítreo Calcio Boro Aluminato, usado nesse trabalho, possui o óxido de boro como principal elemento formador de rede. Esse sistema, que leva o nome de vidro CaBAI, foi produzido primeiramente por Sir Herbert Jackson, em 1973, no *British Association Scientific Instruments Research RRAS* [37].

Os boratos são conhecidos entre os vidros óxidos por possuir baixo ponto de fusão, boa solubilidade de dopantes, transparência, facilidade em formar amostras vítreas em grande volume e, por esses motivos, se mostram potenciais bases vítreas para dopagem com íons terras-raras luminescentes [38].

Para melhorar as propriedades físicas e químicas dos vidros borato, faz-se necessária a adição de outros elementos na composição da matriz. Com o objetivo de formar o vidro CaBAI, por exemplo, são adicionados ao boro puro os modificadores de rede CaO e o Al_2O_3 , que atuam melhorando a durabilidade química e mantendo a facilidade de fusão do material. Também é incorporado o CaF_2 na composição, pois o mesmo atua na remoção de bolhas durante o processo de fusão dos vidros. Materiais vítreos com essa composição apresentam excelentes propriedades, como baixa temperatura de síntese, boa estabilidade química, boa estabilidade térmica e boa capacidade de incorporação de dopantes [13,39,40].



2.2 Terras-raras

Caracterizados pela presença de elétrons opticamente ativos na camada 4f de suas configurações eletrônicas, os elementos terras-raras compreendem todos os compostos 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, o que corresponde a quinze membros [41,42]. A configuração eletrônica, bem como o estado fundamental de cada elemento lantanídeo, é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2. Terras-raras e suas características.

Elemento	Z	Configuração eletrônica do átomo	Estado fundamental	Íon trivalente
Lantânio	57	[Xe] 6s ² 4f ⁰ 5d ¹	⁴ F ₀	4F ₀
Cério	58	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	² F _{5/2}	4F ₁
Praseodímio	59	[Xe] 4f ³ 6s ²	³ H ₄	4F ₂
Neodímio	60	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	⁴ I _{9/2}	4F ₃
Promécio	61	[Xe] 6s ² 4f ⁵	⁵ I ₄	4F ₄
Samário	62	[Xe] 6s ² 4f ⁶	⁶ H _{5/2}	4F ₅
Európio	63	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	⁷ F ₀	4F ₆
Gadolínio	64	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	⁸ S _{7/2}	4F ₇
Térbio	65	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	⁷ F ₆	4F ₈
Disprósio	66	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	⁶ H _{15/2}	4F ₉
Hólmio	67	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	⁵ I ₈	4F ₁₀
Érbio	68	[Xe] 4f ¹² 6s ²	⁴ I _{15/2}	4F ₁₁
Túlio	69	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	³ H ₆	4F ₁₂
Itérbio	70	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	² F _{7/2}	4F ₁₃
Lutécio	71	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹	¹ S ₀	4F ₁₄

De todos os 17 elementos considerados terras-raras, apenas 13 apresentam propriedades luminescentes, ou seja, os demais são opticamente inativos, sendo eles o Escândio, Ítrio, Lantânio e o Lutécio. Os dois primeiros possuem camadas incompletas (3d e



4d, respectivamente), permitindo 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. Por outro lado, os demais apresentam níveis 4f desocupados, possibilitando que os elétrons localizados nesta camada sejam promovidos a estes níveis por meio da absorção de energia [43].

Os elementos terras-raras apresentam-se comumente nos estados de oxidação +2, +3 e +4. Em matrizes vítreas, os íons TR encontram-se principalmente nas valências +2 e +3, pois a camada opticamente ativa é a 4f. O íon Eu^{+3} difere-se do íon Eu^{2+} apenas pela quantidade de elétrons no orbital 4f, que estão blindados eletrostaticamente pelas camadas mais externas $5s^2$ e $5p^6$ [44].

2.2.1 Európio

O elemento európio, representado na tabela periódica pelo símbolo Eu, foi inicialmente encontrado por Paul Émile Lecoq de Boisbaudran, em 1890, em um concentrado de samário e gadolínio, que não apresentava linhas espectrais correspondentes a nenhum deles. Mais tarde, em 1896, Eugène-Anatole Demarçay conseguiu identificar tal elemento em amostras de samário, mas apenas em 1901 o európio foi isolado. O nome dado a esse elemento faz alusão ao continente europeu [45].

O európio possui número atômico 63 ($[\text{Xe}]4f^7 6s^2$), massa atômica de 151,964 g/mol, ponto de fusão de 1099 K e ponto de ebulição de 1802 K. É comumente encontrado no estado de oxidação 3+, porém pode-se apresentar com valências 2+ ou 4+. É um metal que não se encontra puro na natureza e, por isso, é difícil de ser isolado de suas principais fontes, que são os materiais *bastnasita* e *monazita*. Os íons de európio trivalente (Eu^{3+}) são eficientes emissores no vermelho, enquanto que os divalentes (Eu^{2+}) emitem na região verde-azulada [45,46].

Vidros dopados com európio no seu estado trivalente têm propriedades espectroscópicas únicas, como linhas de emissão estreitas, uma vez que ocorre uma eficiente blindagem da camada 4f pelas camadas 5s e 5p [46]. O íon Eu^{3+} exibe várias linhas de emissões para os comprimentos de onda acima de 530 nm, principalmente uma intensa luminescência no vermelho (~611 nm). Devido à sua emissão apresentar bandas na região do

visível, eles são comumente utilizados em estudos fotoluminescentes. Suas transições ocorrem do nível 5D_0 para os níveis 7F_J ($J=0,1,2,3,4,5$ e 6), dentro da camada $4f$. Quando o Eu^{3+} ocupa um único sítio cristalográfico, a transição que ocorre é a $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (579 nm), e a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (592 nm) é considerada como transição de referência, sendo as duas permitidas por mecanismos de dipolo magnético [47]. Alguns dispositivos contendo európio são utilizados para aplicações como lâmpadas fluorescentes isentas de mercúrio, painéis de plasma e outros. Isso ocorre devido a algumas de suas características importantes como, por exemplo, sua estreita banda de emissão e tempo de vida longo do Eu^{3+} [48,49].

O Eu^{2+} apresenta transições eletrônicas com os níveis opticamente ativos $4f^65d$ e o nível fundamental $4f^7$. Essas transições são permitidas por paridade. Como esses níveis não possuem a blindagem do nível $4f$, a interação entre eles e o campo ligante do vidro é muito mais intensa, gerando bandas de absorção (centradas em torno de 250 nm e de 350 nm) e emissões mais largas do que para o Eu^{3+} [50]. A Figura 5 mostra um diagrama simplificado dos níveis de energia do Eu^{2+} e do Eu^{3+} .

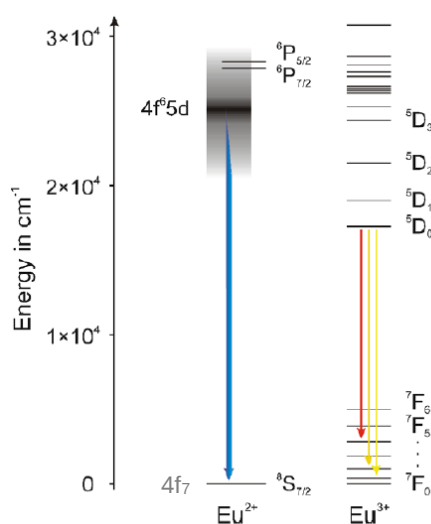


Figura 5. Níveis eletrônicos do Eu^{2+} e Eu^{3+} [51]

2.3 Carbono

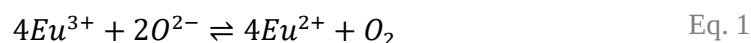
Como visto anteriormente, a propriedade luminescente do vidro está diretamente relacionada com o estado de oxidação dos íons ativos em sua matriz [20]. Para qualquer terrarara, o seu estado trivalente é considerado quimicamente o mais estável. Entretanto, quando



se busca aplicações que envolvam a emissão de luz branca artificial utilizando o terra-rara európio, é necessário realizar a associação entre os dois principais estados de oxidação (+2 e +3) desse íon, em razão da presença das bandas localizadas na região visível do espectro centradas em 490 nm ($^6P_{7/2} \rightarrow ^8S_{7/2}$) para Eu^{2+} e 570–750 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=0,1,2,3,4,5$ e 6)) para Eu^{3+} [16].

O estado de oxidação de um íon terra-rara em vidro tem sido ajustado há muito tempo na indústria desses materiais para melhorar suas propriedades ópticas e, assim, torná-los adequados para aplicações de alta tecnologia. Embora a reação de oxidação-redução (redox) nos vidros seja semelhante ao que acontece em soluções aquosas, ainda há uma crescente busca por métodos que sejam simples, econômicos e que possam realizar de forma eficiente a mudança da valência de um íon em materiais vítreos [52].

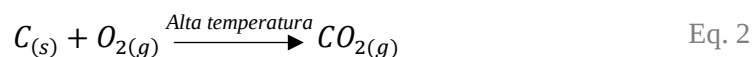
Quando comparado com as soluções aquosas, o vidro fundido pode ser descrito como uma solução. Neste caso, a matriz do vidro borato com os elementos formadores e modificadores de rede são o solvente e os elementos dopantes e as impurezas constituem os solutos. Entretanto, diferente das ligações que acontecem em soluções aquosas, com H^+/H_2 , no vidro fundido o equilíbrio da solução ocorre por meio das ligações com O_2/O^{2-} . A estabilização de um elemento (solute) no vidro fundido (solvente) depende principalmente das condições de temperatura, pressão, composição da atmosfera e da entalpia padrão do equilíbrio redox. Assim, é possível ajustar o estado de oxidação de um elemento em uma matriz de vidro modificando essas condições [52]. No caso do európio, a modificação da relação $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ pode ser explicada em termos do equilíbrio de oxidação-redução apresentado na equação a seguir:



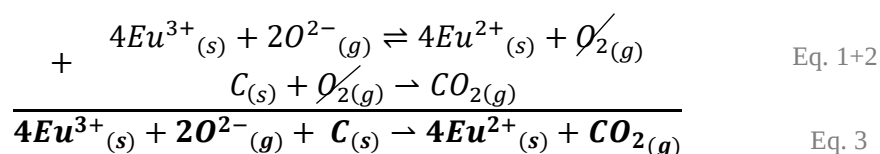
Alguns métodos foram propostos para redução do estado de oxidação de um íon ou metal, dos quais podemos citar, por exemplo: a irradiação do material com raios de alta energia (raios UV, raios-X, raios- γ ou laser de femtosegundo), a preparação da amostra em atmosfera redutora (H_2 , N_2/H_2 , CO) ou oxidante (O_2) e a utilização de carbono, na forma de grafite, como agente redutor [19,20]. Esse último se destaca entre os outros métodos por ser de fácil manuseio e por apresentar custo de produção relativamente baixo.

O uso exclusivo do carbono em pó (grafite), como agente redutor para a produção de vidros luminescentes, ainda não é relatado com frequência na literatura. Estudos como os de Ehrt (1994) [53] e Jimenez (2016) [54] mostram a utilização de cadinhos feitos grafite para este fim. Jimenez (2016) [55], investigou em seu trabalho o uso de carbono para produzir vidros com nanocompósitos de cobre (Cu) por meio da redução de cobre (II) a cobre (I). O autor relata que a redução do cobre (II), via carbono, ocorreu efetivamente durante a fusão. No estudo de Malchukova e Boizot (2010)[56], a redução do íon Eu^{3+} para Eu^{2+} em vidros aluminoborosilicatos, também ocorreu de forma eficiente como resultado da reação química do carbono em altas temperaturas para vidros preparados em ar.

A reação de decomposição por combustão do carbono (grafite), referente à mudança do estado de oxidação de um determinado íon, para vidros fabricados em ar, pode ser explicada a partir da interação carbono-oxigênio, apresentado na reação abaixo.



De acordo com essa reação química, por meio do processo térmico as moléculas de carbono (C) se ligam às moléculas de oxigênio (O_2) presentes nas vizinhanças, logo, o gás CO_2 formado pela reação é liberado do material [57,58]. A principal explicação para a produção de CO_2 , apresentado na reação química (Eq. 2), é o enfraquecimento da microestrutura do carbono e a ligação do átomo de oxigênio a um átomo de carbono saturado [57,59]. Assim, utilizando as equações 1 e 2 é possível criar uma equação geral para o processo de redução do íon európio, estudado nesse trabalho. A equação a seguir (Eq. 3) representa essa redução:



De acordo com a reação apresentada na Eq. 3, a redução da valência ocorre porque o oxigênio é removido do európio circundante ao se ligar com o carbono e sair na forma do gás CO_2 , assim, o ambiente local do íon Eu^{2+} reduzido não é o mesmo que para o íon Eu^{3+} , inicialmente incorporado em termo do número de oxigênios [56].



2.4 Iluminação

2.4.1 Histórico

A história da iluminação sempre acompanhou o desenvolvimento humano e tecnológico, passando por reviravoltas curiosas ao longo desse percurso. A primeira tecnologia comercial de iluminação artificial teve como base o gás natural, com surgimento em meados do século XIX. Após sua utilização em ruas e residências, ela logo encontrou concorrentes: as lâmpadas projetadas e patenteadas por Thomas Edison, em 1879, que tinham como fonte de energia a eletricidade. Mesmo com significativas melhorias em sua tecnologia, a iluminação a gás foi substituída pelas lâmpadas incandescentes de Edison até o início do próximo século [23].

Já em meados do século XX, os tubos fluorescentes tornaram-se amplamente disponíveis, assim como as lâmpadas fluorescentes compactas no início dos anos de 1990, tornando-se ambos a tecnologia de iluminação convencional em residências, prédios comerciais e locais públicos. Esse fator se deve ao fato de que essas fontes de iluminação, juntamente com lâmpadas de descarga de alta intensidade, proporcionam maior vida útil e menor consumo de energia do que as fontes incandescentes [23].

De acordo com Schubert e Kim (2005), mesmo as fontes de iluminação fluorescentes mostram limitações, por conta do domínio da emissão infravermelha. Segundo o estudo realizado e apresentado no artigo “*Solid-State Light Sources Getting Smart*”, as fontes de iluminação em estado sólido representam uma alternativa sem limitações na busca de fontes de luz mais eficiente, funcional e econômica [23].

Nesse sentido, tem-se os diodos emissores de luz, ou LEDs, como os principais representantes da iluminação em estado sólido. Eles tiveram sua primeira aparição no mercado em 1962, passando a substituir as lâmpadas incandescentes em displays numéricos ainda na década de 1970. Isso durou até o final dos anos 80, quando os OLEDs (do inglês *Organic Light-Emitting Diode*), um novo tipo de iluminação de estado sólido baseada em semicondutores orgânicos, passaram a tomar conta do mercado. Com o tempo, constatou-se que LEDs poderiam ser utilizados, também, como fonte de luz branca para as mais diversas aplicações [60,61].

2.4.2 LEDs emissores de luz branca (W-LEDs)

A luz branca só pode ser gerada a partir de um conjunto de cores, não podendo ser originária de um único espectro. Como os LEDs costumam emitir cor única, geralmente uma das cores primárias, fez-se necessário o desenvolvimento de metodologias capazes de garantir a emissão de apenas um espectro, representando a mistura de todas as cores, ou seja, o branco. Para essa finalidade, existem dois métodos usuais: pela fotoluminescência ou pela mistura de cores aditivas [21,23].

Apesar da fotoluminescência ser o método mais comum para a obtenção de luz branca, este trabalho faz uso da metodologia de mistura de cores aditivas. Nela, a luz branca é obtida ao misturar as cores primárias vermelho, verde e azul (do inglês *Red*, *Green* e *Blue*, RGB), que aparecem em diferentes comprimentos de onda. Esse método permite o controle da luz emitida, variando a intensidade dos emissores primários, o que o torna mais eficiente. A técnica da mistura de cores aditivas é amplamente utilizada na confecção de televisores LED, nas quais os diodos emissores de luz são usados na produção de imagens [23,62].

Os modelos de iluminação apresentados na Figura 6 fazem o uso de fontes di-, tri- e tetra-cromáticas aplicadas em fósforos cristalinos ou em LED. O que difere uma fonte da outra é a eficiência luminosa (fluxo luminoso/W), a sua estabilidade de cor e a capacidade de renderização de cor, que está relacionada com o quão fiel esta fonte de luz é às verdadeiras cores de um objeto.

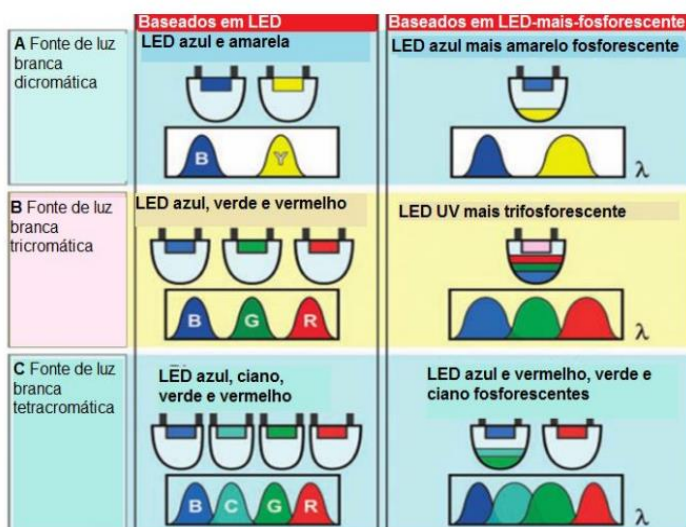


Figura 6. Dispositivos LED e LED-plus-fósforo para fontes de luz branca gerados através de fontes di-, tri- e tetra-cromáticas (Adaptado de [62])



A capacidade de renderização de cor, ou índice de renderização de cor, CRI (do inglês *Color Rendering Index*), é um tipo de medida da qualidade de cor usado pela Comissão Internacional de Iluminação (*Commission Internationale de l'Eclairage*, CIE). O método se baseia na estimativa numérica das diferenças de cor para amostras de cores de teste específicas quando uma fonte de referência (um corpo negro ou uma fonte de luz) é substituída por uma fonte em teste, geralmente uma fonte de luz ideal ou natural [63]. O CRI fornece uma escala de valores de até 100, no qual 100 é a melhor qualidade de luz de renderização de cor. Assim, quanto maior o valor do CRI mais fieis serão as cores exibidas por um objeto quando exposto a fonte de luz.

As fontes de luz dicromáticas, apesar de apresentarem alta eficácia luminosa (~425 lm/W), exibem uma baixa capacidade de renderização de cor. Fontes tetracromáticas, quando comparadas com as demais fontes (di- ou tricromáticas), apresentam menor eficácia luminosa, exibindo, porém, excelente capacidade de renderização de cor. Por outro lado, as fontes tricromáticas, além de apresentarem eficiência luminosa superior a 300 lm/W, exibem boa capacidade de renderização de cor [23].

Os W-LEDs atuais possuem o seu material luminescente encapsulado por uma resina epóxi. Como estes dispositivos são desenvolvidos para fornecer alto brilho, é necessária uma alta potência do chip LED, ocasionando o aumento da temperatura do chip e tornando-o suscetível à deterioração da resina utilizada como camada de proteção. Isso reduziria a eficiência luminosa e o tempo de vida útil do dispositivo [10,21,64,65].

Por conta desse problema, os vidros dopados com íons de terras-raras vêm se tornando uma alternativa promissora para substituição desses LEDs, por apresentarem elevada estabilidade térmica, boa transparência, além de terem baixo custo, não necessitando de um encapsulamento extra e evitando, assim, os problemas citados anteriormente [21,23].

3 Revisão bibliográfica

As propriedades ópticas e espectroscópicas dos íons Eu^{3+} e Eu^{2+} , bem como suas diversas aplicabilidades, são objeto de estudo de inúmeros trabalhos reportados na literatura, na qual uma ampla variedade de sistemas vítreos é utilizada como matrizes hospedeiras para estes íons.

Melo *et al* (2016)[7] relata em seu trabalho a pesquisa sobre uma série de vidros Cálcio Boroaluminato dopados com Eu_2O_3 . A partir dos resultados obtidos, o autor observou que o aumento da concentração de dopante, ativado como íon Eu^{3+} , foi responsável pelo aumento do coeficiente de absorção e da intensidade de emissão das amostras estudadas. Na Figura 7, está apresentado o espectro de absorção das amostras dopadas com concentração de 0,5 a 10% em peso de Eu_2O_3 .

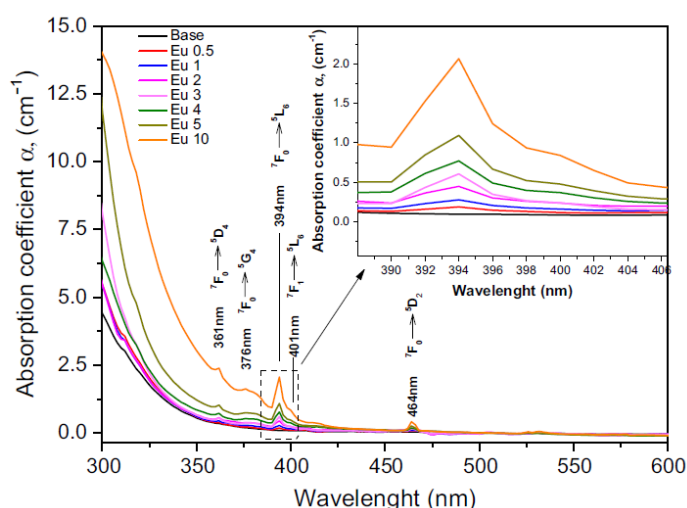


Figura 7. Coeficiente de absorção em função do conteúdo Eu_2O_3 .

É possível observar na Figura 7 as transições do íon Eu^{3+} , do nível fundamental ${}^7\text{F}_0$ para os seus níveis excitados. Cinco bandas são observadas na região espectral de 300-600 nm, que aumentam como o aumento da concentração de dopante. Os resultados apresentados trouxeram informações sobre as propriedades ópticas dessa base vítrea dopada com Eu^{3+} , servindo de apoio para posteriores estudos na área da fotônica, bem como para possíveis aplicações desse material.

Yan e colaboradores (2011)[66], em seu trabalho intitulado “*Luminescence behaviors of the Eu^{2+} ions in the $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ chalcogenide glasses*”, investigaram a influência da composição da matriz vítrea e a concentração de európio nas propriedades ópticas e espectroscópicas de vidros calcohalogenetos dopados com o íon Eu^{2+} . A Figura 8 mostra o espectro de absorção no visível de amostras com diferentes concentrações desse íon.

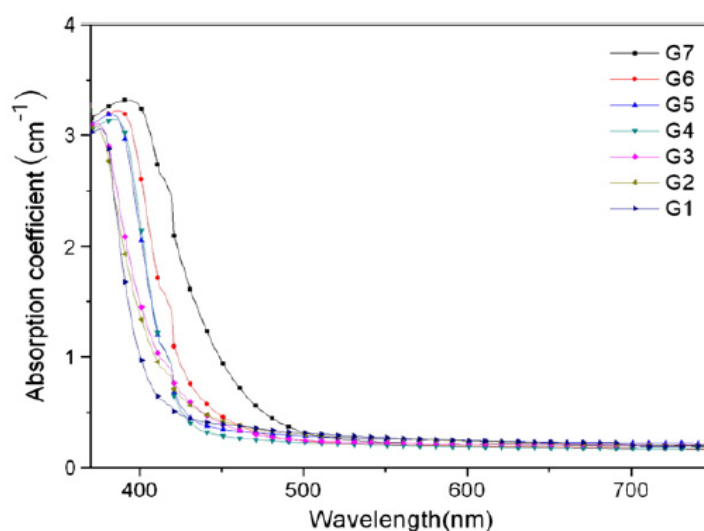


Figura 8. Espectros de absorção das amostras de vidros calcohalogenetos em função da concentração de Eu^{2+} .

Como pode ser observado na Figura 8, a absorção para a amostra base se encontra na região do ultravioleta, próximo a 400 nm. Entretanto, com o aumento da concentração de dopante (Eu^{2+}), ocorre um desvio para maiores comprimentos de onda. A absorção no visível de vidros dopados com o íon Eu^{2+} são determinadas pela transição 4f-5d desse íon. De acordo com os autores, o presente trabalho fornece uma informação útil sobre o comportamento de íons Eu^{2+} em sistemas de vidros não-óxidos.

Liu e colaboradores (2013)[67], avaliaram o sistema de vidro-cerâmica transparente à base de LuPO_4 , dopadas com európio, visando aplicações em dispositivos fotônicos. Na Figura 9 estão apresentados os espectros de excitação das amostras dopadas com 1%, em mol, de EuF_3 , em função do tratamento térmico, em diferentes temperaturas, para formação da vidro-cerâmica.

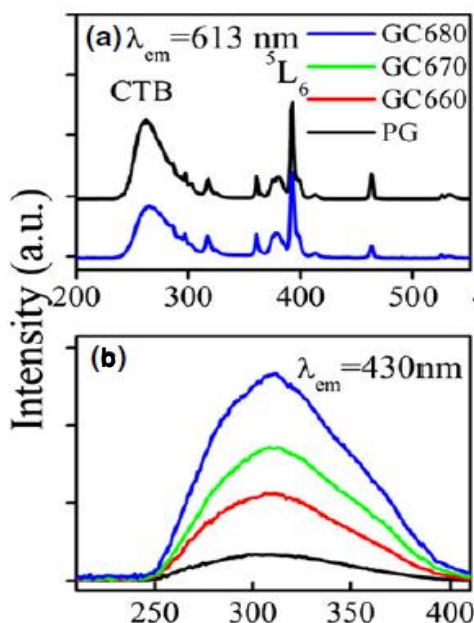


Figura 9. Espectros de excitação a) $\lambda_{em} = 613$ nm, b) $\lambda_{em} = 430$ nm.

Por meio da Figura 9, é possível observar as transições características dos íons Eu^{3+} e Eu^{2+} , que aumentam com o tratamento térmico do material. Na Figura 9 (a), observa-se um pico de excitação mais intenso em 393 nm, com emissão monitorada em 613 nm, que é atribuído à transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ do európio trivalente. Na Figura 9 (b), a ampla excitação em 250–410 nm, com emissão monitorada em 430 nm, é atribuída à transição $4\text{f}^7 \rightarrow 4\text{f}^6 5\text{d}$ do európio bivalente. Por meio desses espectros, os autores optaram por excitar essas amostras em 380 nm, do qual foi possível combinar as emissões vermelha de Eu^{3+} e azul de Eu^{2+} obtendo, assim, a luz branca. Segundo os autores, esses resultados indicam que essa vidro-cerâmica transparente dopada com Eu^{2+} e Eu^{3+} pode ser usada para aplicação em fotônica.

Jiao e colaboradores (2013)[68], estudaram a dependência da concentração de boro na redução de Eu^{3+} a Eu^{2+} em vidros borato de sódio dopados com Eu_2O_3 . Na Figura 10 estão apresentados os espectros de excitação das amostras, dopadas com 0,1%, em mol, de Eu_2O_3 e com concentrações de até 85%, em mol, de B_2O_3 .

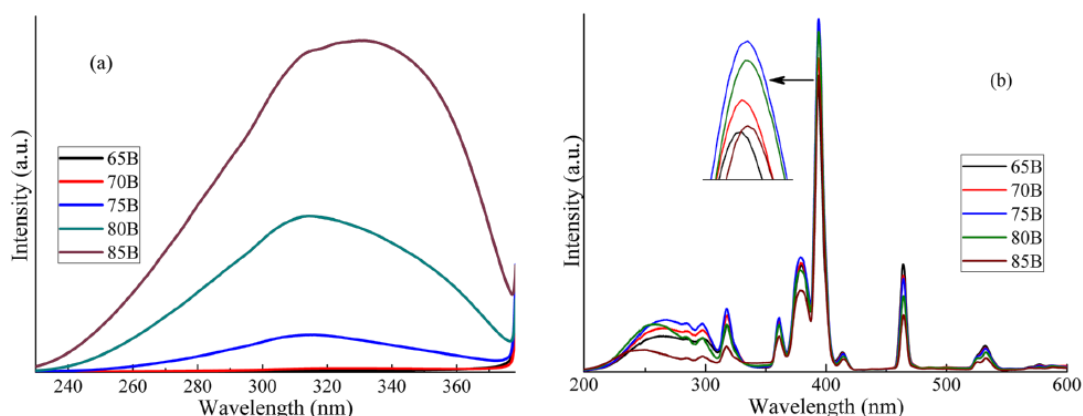


Figura 10. Espectros de excitação dos vidros borato de sódio dopados com Eu_2O_3 em função da concentração de B_2O_3 : (a) excitação do Eu^{2+} , $\lambda_{\text{em}} = 388 \text{ nm}$; (b) excitação Eu^{3+} , $\lambda_{\text{em}} = 615 \text{ nm}$.

Os espectros de excitação para o Eu^{3+} e Eu^{2+} foram monitorados nos comprimentos de onda de emissão em 388 nm e 615 nm, respectivamente. Na Figura 10 (a), um aumento significativo da banda de excitação dos íons Eu^{2+} pode ser observado com o aumento da concentração de B_2O_3 nas amostras. Já na Figura 10 (b), a excitação atribuída às transições do Eu^{3+} , não apresenta o mesmo comportamento. Segundo os autores, os resultados apresentados neste estudo, apontam para a forte dependência da modificação da rede sobre a natureza do íon dopante, o que explica coexistência das duas valências nesses vidros.

No trabalho “*The reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in air and luminescence properties of Eu^{2+} activated $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses*”, Lian e colaboradores (2007)[69], estudaram a influência da composição dos vidros preparados em ar na redução de Eu^{3+} para Eu^{2+} e suas propriedades luminescentes. Os autores explicam essa redução por meio de um modelo de compensação de carga, que ocorre quando os íons trivalentes de európio em vidros $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ substituem os íons Zn^{2+} desses vidros. Na Figura 11 estão apresentados os resultados dos espectros de luminescência desses vidros dopados com 0,1% em mol de Eu_2O_3 .

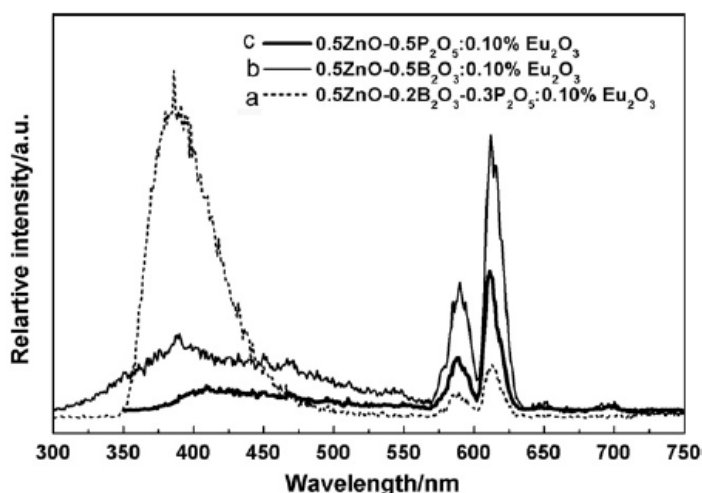


Figura 11. Espectros de emissão do európio em função da composição dos vidros (a) 0,50ZnO-0,20B₂O₃-0,30P₂O₅, (b) 0,50ZnO-0,50B₂O₃, (c) 0,50 ZnO-0,50P₂O₅, dopados com 0,10 mol% de Eu₂O₃.

Como mostrado na Figura 11, a amostra (a) emite na região de cor predominantemente violeta-azul, atribuída ao íon Eu²⁺, já as amostras (b) e (c) emitem nas regiões de cores amarelo e vermelho, correspondentes ao íon Eu³⁺. Pode ser observado também que o íon európio em vidro borofosfato apresenta-se principalmente no estado bivalente, enquanto em vidros borato e fosfato se encontram na forma trivalente. Com a correta combinação dessas emissões, no azul para o Eu²⁺ e vermelho para o Eu³⁺, esses vidros podem ser utilizados no desenvolvimento de dispositivos emissores de luz branca (W-LEDs).

Em estudos realizados por Zhu e colaboradores (2014)[70], são investigadas as propriedades ópticas e espectroscópicas de vidros silicato de oxifluoreto dopados com Eu, Tb e Dy para aplicação em LEDs. Os autores relatam que a conversão de Eu³⁺ para Eu²⁺, em função variação da composição da matriz (variando as concentrações de CaF₂), aumenta o desempenho óptico do material. Segundo os autores, a redução parcial de Eu³⁺ em Eu²⁺ neste trabalho pode ser explicada por meio do modelo de basicidade óptica, no qual o maior ambiente de simetria local em torno de íons Eu pode estabilizar a existência de Eu²⁺. Na Figura 12 é apresentado o espectro de emissão das amostras estudadas.

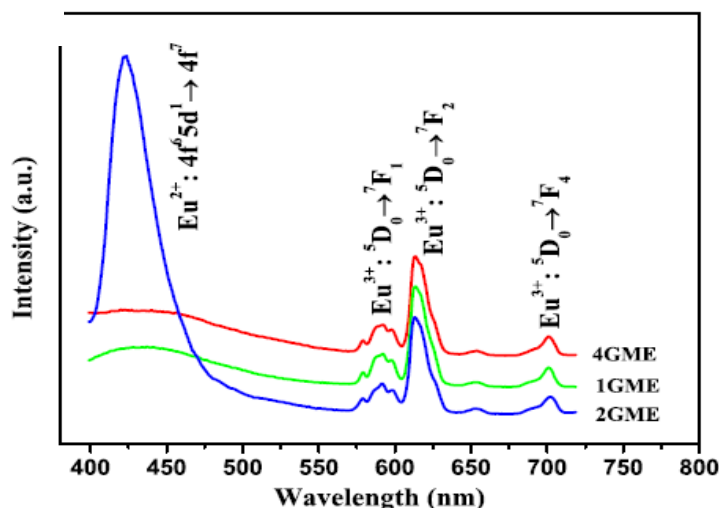


Figura 12. Espectro de emissão, obtidos por excitação a 372 nm, para vidros dopados com óxido simples, normalizados pela intensidade de pico de 613 nm.

Por meio da Figura 12 é possível notar a presença de quatro bandas na região espectral de 400-700 nm. A banda larga centrada em 423 nm, cuja transição está apresentada na figura, é atribuída ao íon Eu^{2+} , já as bandas de emissões estreitas, com picos em 592, 613 e 700 nm, correspondem ao íon Eu^{3+} . Esses espectros confirmam, portanto, a coexistência dos íons Eu^{2+} e Eu^{3+} nessas amostras. Além disso, os autores observaram que a excitação desses vidros luminescentes com LED UV, torna esses materiais promissores para aplicação em W-LED.

Liu e colaboradores (2008)[71], estudaram o sistema vítreo de aluminoborossilicato dopados com Eu_2O_3 . Medidas de luminescência foram usadas para investigar uma mudança na valência de íons Eu^{3+} para Eu^{2+} nesses vidros, em função da variação dos componentes da base (CaO , SrO , BaO , Li_2O). Na Figura 13 estão apresentados os espectros de emissão das amostras dopadas com 0,25%, em mol, de Eu_2O_3 .

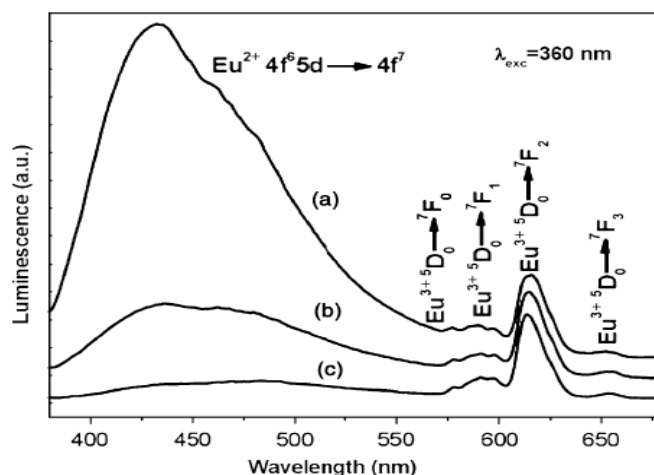


Figura 13. Espectros de emissão de vidros 0,25Eu₂O₃-99,75(RO-ABS) (em mol%), com excitação em 360 nm. Os espectros a) CaO, b) SrO e c) BaO, correspondentem a RO.

A Figura 13 apresenta os espectros de emissão de vidros RO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ (RO = CaO, SrO e BaO) dopados com Eu₂O₃ sob excitação de 360 nm. Os espectros consistem em 4 picos, entre 500 e 650 nm, pertencentes às transições relativas ao íon Eu³⁺ e uma banda larga de 375 a 560 nm, atribuída ao íon Eu²⁺. Os resultados de luminescência demonstram o aumento da relação Eu³⁺/Eu²⁺ associado ao aumento da basicidade óptica da matriz desses vidros.

Hun e colaboradores mostram (2015)[72], em seu trabalho intitulado “*Eu²⁺/Eu³⁺-doped oxyfluoride glass ceramics with LaF₃ for white LED color conversion*”, um estudo sobre vidros de SiO₂-Na₂O-Al₂O₃-LaF₃ dopados com EuF₃ para se obter um conversor inorgânico de cores para LEDs brancos. Nesse trabalho, teores de carbono foram variados para controlar a razão de Eu²⁺ e Eu³⁺ durante o processo de fusão. Os espectros de emissão dos vidros obtidos, monitorados sob excitação de um LED a 405 nm, estão apresentados na Figura 14.

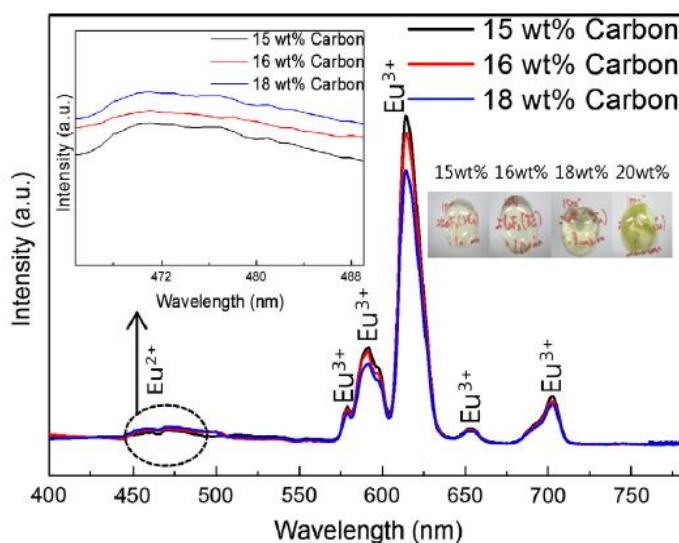


Figura 14. Espectros de emissão de vidros oxifluoretos dopados com 3%, em mol, de EuF_3 , com diferentes teores de carbono, sob excitação de 400 nm. No inset está a evolução da emissão de Eu^{2+} com o conteúdo de carbono.

Como mostrado na Figura 14, é possível observar a banda característica do íon európio bivalente, situada entre 460-480 nm, e cinco bandas do íon európio trivalente, localizadas entre 570 e 715 nm. O aumento do conteúdo de carbono, proporcionou o aumento do teor de Eu^{2+} , como é mostrado no inset, e a diminuição das emissões vermelhas de Eu^{3+} . Segundo os autores, as valências do íon európio dentro da matriz vítrea foram adequadamente controladas com o uso do carbono.

Em um estudo realizado por Peng e Hong (2007)[17], foram investigadas as propriedades espectroscópicas de fósforos de BaAl_2O_4 dopados com európio. As amostras foram preparadas em ar, sendo uma delas preparada com carbono para atuar como agente redutor. Os autores relatam que o fósforo fabricado em atmosfera redutora de carbono térmico (TCRA) apresentou conversão eficiente do Eu^{3+} a Eu^{2+} . Na Figura 15 é apresentado o espectro de emissão para o Eu^{2+} das amostras estudadas, com excitação em 340 nm.

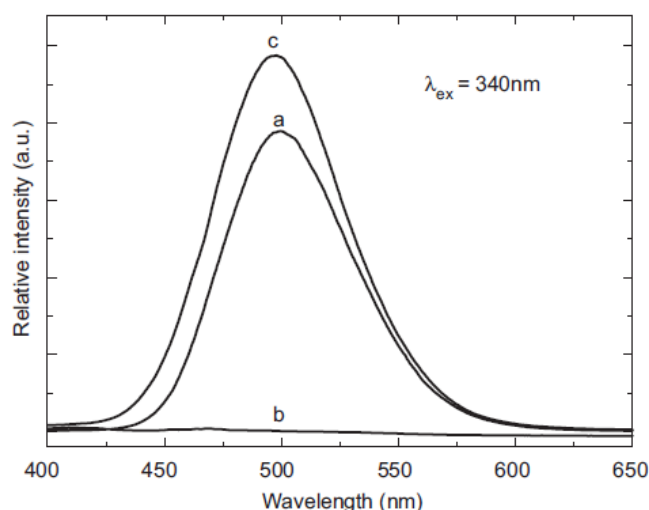


Figura 15. Espectros de emissão do Eu^{2+} em fósforos de $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ preparados em ar (a), com carbono (c) e BaAl_2O_4 (b), $\lambda_{\text{ex}} = 340 \text{ nm}$.

Como pode ser observado na Figura 15, a banda larga de emissão do Eu^{2+} , centrada em 498 nm, apresenta maior intensidade para a amostra preparada com carbono (amostra c). Na amostra (b) o Eu^{2+} foi obtido por meio do modelo de compensação de carga, já a amostra (a) não foi dopada com európio. Segundo os autores, o aumento da intensidade do espectro de emissão ocorre porque a condição redutora do carbono é mais favorável para a formação e estabilização dos íons Eu^{2+} .

Lima *et al* (2013)[73], em seu trabalho intitulado “ *Eu^{2+} -doped OH-free calcium aluminosilicate Glass: a phosphor for smart lighting*”, descreve a síntese e caracterização de vidros aluminossilicato de cálcio dopados com Eu^{2+} . Segundo os autores, a presença de íons Eu^{2+} nesses vidros pode ser explicado por meio do conceito de basicidade óptica, que considera a capacidade dos oxigênios não-ligados de remover a carga negativa dos íons, dessa forma, há a predominância do estado de menor valência do európio. Na Figura 16, podemos observar um diagrama de cromaticidade (a), no qual está representado a localização das coordenadas x e y para as amostras dos vidros estudados no trabalho citado e suas respectivas temperaturas de cor; também é observado o gráfico dos resultados dos espectros de luminescência dos mesmos (b).

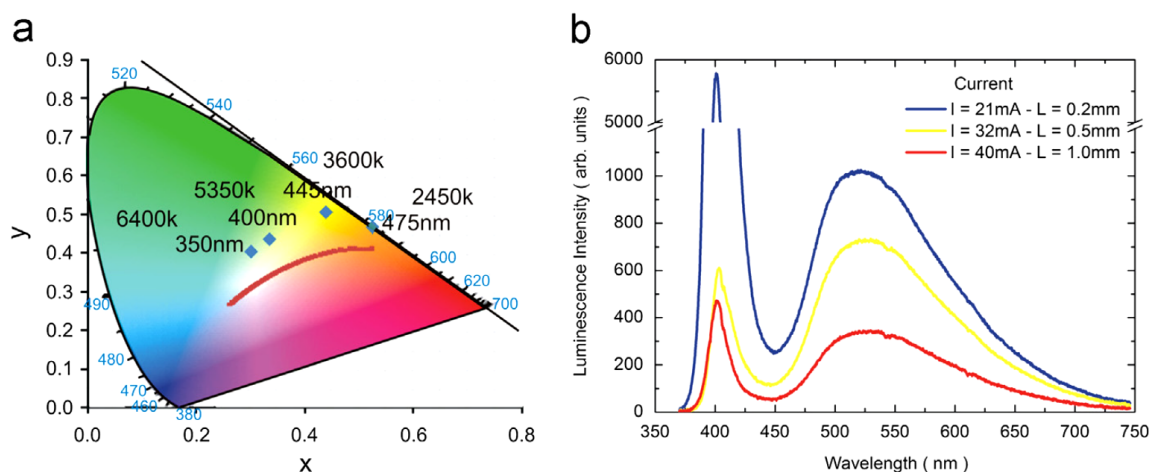


Figura 16. Diagrama CIE 1931 mostrando a posição das emissões de vidros CAS dopados com Eu_2O_3 a 1,0% (em peso) e suas temperaturas de cor de 2000 a 20.000 K (linha vermelha). (b) Espectros de luminescência dos vidros CAS dopados com Eu_2O_3 a 1% +LED azul [73].

Conforme observado, os autores identificaram uma ampla faixa de emissão desse vidro. Ao alterar os comprimentos de onda de excitação, os resultados mostraram, ainda, que é possível ajustar a emissão do verde para o laranja, o que, combinado com a luz dispersa de um LED azul (utilizado para a excitação), fornece uma ampla emissão ajustável. Dessa maneira, obtém-se um material promissor para o desenvolvimento de dispositivos de iluminação inteligente.

Bouchouicha e colaboradores (2014)[74], em seu trabalho intitulado *Synthesis and luminescent properties of $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ co-doped calcium aluminosilicate glass-ceramics*, estudaram as propriedades espectroscópicas e luminescentes desses materiais como uma alternativa para aplicação em LEDs e emissores de luz sintonizável. Os espectros de emissão foram obtidos em função do tratamento térmico desse material. Os resultados são apresentados na Figura 17.

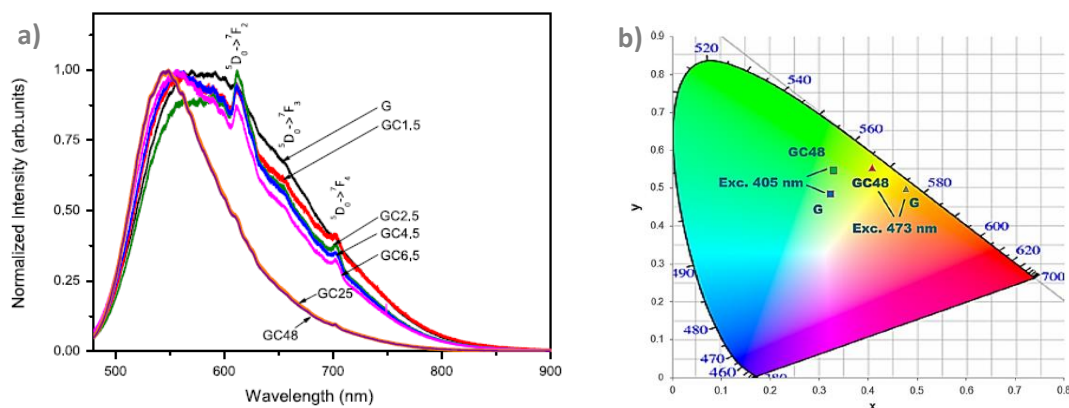


Figura 17. (a) Espectros de emissão ($\lambda_{ex}=473\text{nm}$) de vidro-cerâmica de aluminosilicato dopada com Eu^{3+} e Eu^{2+} em função do tratamento térmico a 900°C , normalizado na máxima intensidade da banda do Eu^{2+} ; b) Diagrama de cromaticidade CIE sob excitação de 473 e 405 nm.

A Figura 17 (a) mostra os espectros das amostras sob excitação em 473 nm, no qual é possível observar a banda larga atribuída ao Eu^{2+} e os picos relativos ao Eu^{3+} , que aumentam com o tempo de tratamento térmico. Na Figura 17 (b), têm-se as coordenadas (x, y) das amostras no diagrama de cromaticidade CIE 1931. A ampla emissão de Eu^{2+} , sob excitação de 473 nm, para o vidro (G) apresentou coordenadas (0,47, 0,49), que se deslocou para coordenadas (0,40, 0,55), após o tratamento térmico. Segundo os autores, a mudança das coordenadas de cores sugere que esse material apresenta emissão sintonizável.

Fan e colaboradores (2012)[65], estudaram as propriedades ópticas e espectroscópicas de vidros fosfato co-dopados com Ag/Eu para possível obtenção de luz branca. Agregados de prata e íons Eu^{2+} foram gerados por irradiação- γ . Na Figura 18 (a), a esquerda, está apresentado o espectro de emissão das amostras dopadas com 2,35% em peso de Eu_2O_3 . É possível observar a presença de uma banda larga atribuída ao Eu^{2+} e as cinco principais bandas do Eu^{3+} . Um aumento na intensidade luminescente pode ser observado à medida que se aumenta comprimento de onda de excitação. Na Figura 18, a direita, está apresentado o diagrama de cromaticidade CIE, obtido a partir dos espectros de emissão.

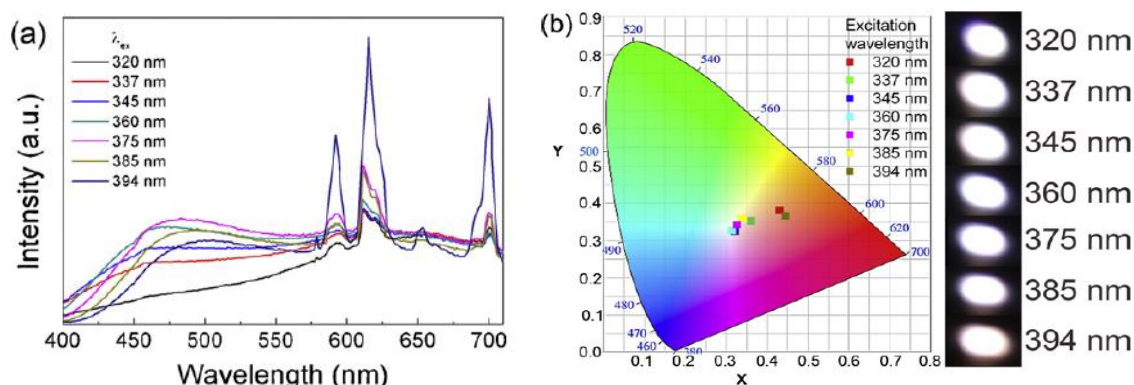


Figura 18. (a): Espectro de emissão de vidro fosfato co-dopado com Ag/Eu com excitação em vários comprimentos de onda; (b): Diagrama de cromaticidade CIE 1931 correspondente e fotografias das amostras sob excitação.

Pela Figura 18 (b), é possível notar que a localização das coordenadas de cromaticidade, para as amostras excitadas em 345, 360 e 375 nm, encontram-se na região do branco, bastante próximas às coordenadas do branco ideal (0,33;0,33), indicando que os vidros fosfato co-dopados com Ag/Eu (2,35% em peso de Eu₂O₃) podem ser utilizados no desenvolvimento de dispositivos emissores de luz branca.



4 Materiais e Métodos

4.1 Preparação das amostras

A síntese e a caracterização das amostras foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica (LEOF) localizado na UPCM (Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais) da Universidade Federal do Maranhão – Campus Imperatriz.

Para preparação da série de amostras, utilizou-se o método convencional *melt-quenching* em fornos de atmosfera a ar, da marca Jung modelo LF0061401. As composições das amostras foram elaboradas de acordo com a série do sistema vítreo cuja composição segue a equação $\text{CaO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$; sendo o carbono inserido para reduzir o estado de valência do íon európio durante a fusão, com quantidade variando de 2,75, 5 e 7,5% em peso. Na Tabela 3 estão dispostas as composições das amostras em % peso.

Tabela 3. Composição das amostras CaBAI base e dopadas com Eu_2O_3 com suas devidas porcentagens de carbono.

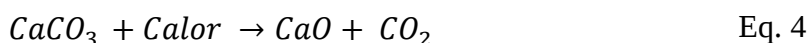
Amostras	B_2O_3	CaO^*	Al_2O_3	CaF_2	Eu_2O_3	C
Cabal Base	50	25	15	10	0	0
2Eu	50	23	15	10	2	0
2Eu_2,75C	50	23	15	10	2	2,75
2Eu_5C	50	23	15	10	2	5
2Eu_7,5C	50	23	15	10	2	7,5

*obtido pela calcinação do CaCO_3 .

Os reagentes utilizados no preparo das amostras possuem alta pureza ($\geq 99,9\%$). As amostras foram preparadas considerando uma massa inicial de 7g. As medidas das massas dos reagentes foram obtidas em balança analítica da marca Shimadzu, modelo AUW220D, com precisão de 0,01 mg. O carbono foi pesado à parte e, então, misturado por último aos outros reagentes. Vale ressaltar que o carbono atua como agente redutor do estado de valência do íon európio durante a fusão em atmosfera a ar, não fazendo, assim, parte da composição dos vidros.



Para obtenção do CaO, realizou-se previamente a calcinação do composto CaCO_3 a 900°C , que objetiva a liberação de CO_2 . Para isso a massa do composto CaCO_3 foi multiplicada por um fator de correção no valor de 1,78479, que representa a razão entre a massa molar do CO_2 e do CaCO_3 . A equação química (Eq. 4) representa a obtenção de CaO a partir de CaCO_3 .



Uma vez homogeneizados, os reagentes foram submetidos a fusão em cadinho de platina a 1200°C , por 15 minutos. Os fornos foram devidamente fechados, sem saídas de ar, para evitar qualquer interferência até a completa fusão. Após a amostra estar fundida e homogênea, foi então vertida em um molde de aço inox 310 pré-aquecido a uma temperatura de 500°C , levando-se em questão o cuidado em submeter a amostra a um choque térmico de aproximadamente 700°C . Por fim, a amostra foi submetida ao tratamento térmico adequado, em 550°C com duração de cinco horas. O tratamento térmico visa diminuir as tensões internas causadas pelo choque térmico.

Depois de preparadas, as amostras foram cortadas com espessura de 1,5 mm, utilizando uma cortadeira dotada de uma serra diamantada. Posteriormente foi realizado o polimento óptico, por meio de uma politriz da marca Pantec, modelo Polipan U, com lixas de diferentes granulometrias.

4.2 Caracterizações

4.2.1 Difratometria de Raios-X (DRX)

As medidas de difração de raios-X são comumente realizadas visando determinar a ordem estrutural de longo alcance de materiais cristalinos. Para os vidros, essa técnica é utilizada para identificar o caráter amorfo do material [75].

A difração de raios-X pode ser descrita como um fenômeno que envolve a interação entre a radiação eletromagnética, dada por meio de um feixe incidente de raios-X, e os elétrons dos átomos de um determinado material. Para ocorrer a difração é necessário que o

comprimento de onda da radiação incidente seja da ordem de Angströms, que é a mesma ordem de grandeza dos espaçamentos interatômicos do material analisado. A incidência de raios-X sobre um átomo provoca o espalhamento da radiação em todas as direções. Com uma interferência construtiva o espalhamento como resposta à incidência do feixe torna-se periódico satisfazendo, assim, a *Lei de Bragg* [75,76]:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad \text{Eq. 5}$$

na qual, λ é o comprimento de onda, n é a ordem da difração, d_{hkl} é a distância entre os planos adjacentes, com seus respectivos índices de Miller e θ é o ângulo de incidência em relação aos planos da estrutura [76,77].

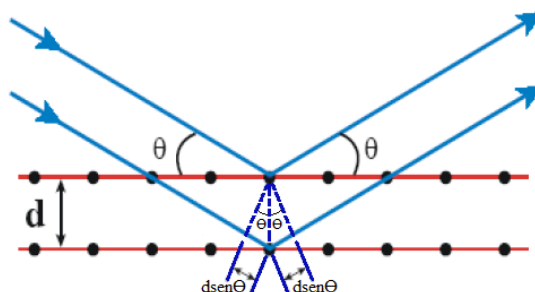


Figura 19. Difração de raios-X – Lei de Bragg. Adaptado [76].

As medidas foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios-X (LDRX) na Unidade de Caracterização e Preparação de Materiais (UPCM) da Universidade Federal do Maranhão, em Imperatriz - MA. Foi utilizado um difratômetro RIGAKU 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 60° . A voltagem foi de 30 kV e a corrente no filamento de 15 mA. Para esta análise foram utilizadas amostras na forma de pó. $d \sin \theta$

4.2.2 Densidade volumétrica (ρ) e Volume molar (V_m)

As medidas de densidade volumétrica, para as amostras CaBaI dopadas com Eu_2O_3 , foram realizadas utilizando o método baseado no princípio de Arquimedes, que consiste em medir a massa de cada amostra em ar e imersa em um líquido, com densidade conhecida.



Neste trabalho o líquido utilizado foi a água destilada, que a uma temperatura de $\sim 26^{\circ}\text{C}$, possui uma densidade de $0,9971\text{ g/cm}^3$ [1].

A densidade das amostras foi calculada por meio da Eq. 6, no qual ρ é a densidade da amostra, m_{ar} é a massa da amostra em ar, m_L é a massa da amostra imersa no líquido e ρ_L é a densidade do líquido de imersão:

$$\rho = \frac{m_{\text{ar}}}{m_{\text{ar}}m_L} \rho_L \quad \text{Eq. 6}$$

Amostras na forma de *bulk* foram utilizadas para esta medida. A mesma foi realizada em ambiente com temperatura de $\sim 26^{\circ}\text{C}$, utilizando uma balança analítica da marca Shimadzu com precisão de $0,01\text{mg}$. A incerteza no valor da densidade foi estimada em $\pm 0,01\text{ g/cm}^3$.

Por meio dos dados de densidade é possível determinar outras propriedades físicas, como por exemplo, o volume molar. O volume molar (V_m) dos vidros nos dá informações a respeito da estrutura do material, como por exemplo, o quão compacto estão os íons nessa estrutura, sendo também um dos parâmetros usados para determinar a polarizabilidade eletrônica do mesmo [12]. A Eq. 7 foi utilizada para o cálculo do volume molar (V_m), na qual relaciona a densidade (ρ) com a massa molecular média dos vidros (M), obtida por meio do somatório da fração molar de cada componente (x_i) pela massa molar do componente (M_i).

$$V_m = \frac{M}{\rho} = \frac{\sum x_i M_i}{\rho} \quad \text{Eq. 7}$$

4.2.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia no Infravermelho é uma ferramenta amplamente utilizada para determinações quantitativas e qualitativas de grupos funcionais presentes na estrutura de materiais. Essa medida se baseia na absorção da radiação infravermelha pelo material analisado. Tal absorção ocorre devido a variação dos modos de vibração das moléculas, dando origem aos espectros. Os modos de vibração são característicos dos grupos químicos, os quais apresentam bandas de absorção em números de onda específicos [78,79].

As medidas de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas no laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica II (LEOF II), localizado na Universidade Federal do Maranhão (UFMA) – Campus Avançado, em Imperatriz-MA. Os espectros foram obtidos usando-se um espectrômetro da marca Bruker, modelo Vertex 70V. Os espectros foram coletados em temperatura ambiente, com resolução de 4 cm^{-1} no intervalo de $2000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$. Para realização das medidas os vidros em pó foram dispersos em pastilhas de KBr, na proporção de 1% de vidro em pastilhas em 200 mg.

A fim de obter informações quantitativas sobre os grupos estruturais que compõem o vidro estudado, foi calculado a fração de boros tetracoordenados, N_4 , por meio da Eq. 8:

$$N_4 = \frac{A_4}{A_4 + A_3} \quad \text{Eq. 8}$$

no qual A_3 e A_4 são, as áreas sob as bandas referentes às unidades BO_3 (bandas 1, 5, 6 e 7) e BO_4 (bandas 2, 3 e 4), respectivamente. A Figura 20 mostra o espectro deconvoluído do vidro CaBAI 2Eu_2,75C. A área de cada banda, que é considerada proporcional ao conteúdo de unidades estruturais, foi calculada por funções gaussianas.

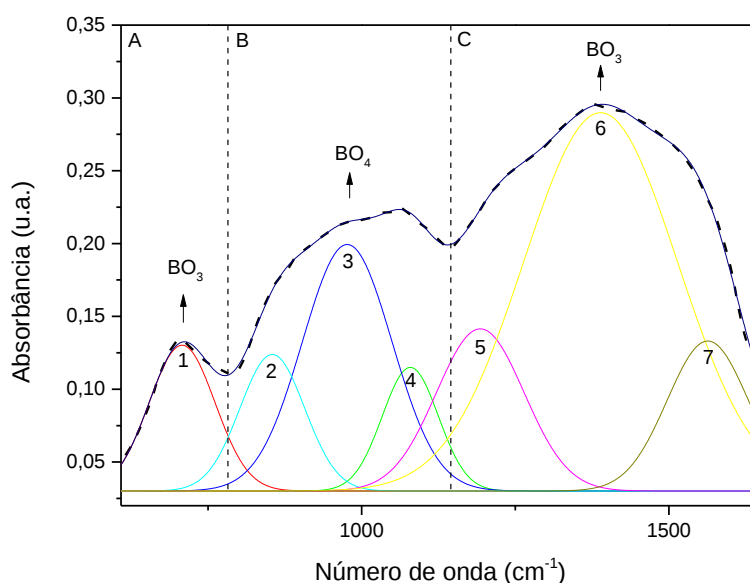


Figura 20. Deconvolução do espectro de FTIR da amostra CaBAI 2Eu_2,75C utilizando funções Gaussianas.



A Eq. 9 nos mostra como calcular a energia de fônons média do vidro estudado, na qual A é a área abaixo da curva tracejada delimitada pela região BO₃ (Figura 20), B é a área abaixo da curva delimitada pela região BO₄, C é a área abaixo da curva delimitada pela região BO₃, 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.

$$E_{fônons} = \frac{A \cdot \lambda_A + B \cdot \lambda_B + C \cdot \lambda_C}{A + B + C} \quad \text{Eq. 9}$$

4.2.4 Calor específico (c_p)

Calor específico é definido como a quantidade de calor, por unidade de massa, fornecida a um material, para que ocorra variação de um grau em sua temperatura [80]. A medida de calor específico dos vidros pode nos dar informações sobre a estrutura, energia de fônons e o efeito de íons dopantes nas propriedades de transporte térmico da amostra [80,81].

As medidas de calor específico foram realizadas na Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais (UPCM) da Universidade Federal do Maranhão – Campus Avançado, no LEOF I. Para todas as amostras as medidas foram realizadas em temperatura ambiente (300 K), utilizando um calorímetro baseado no método de relaxação térmica. O calorímetro utilizado para realização das medidas foi construído pelos professores Dr. Alysson Steimacher e Dr. Marcio José Barboza. O calorímetro e o esquema de montagem para o experimento podem ser observados no apêndice A.

O método para determinação do calor específico consiste em provocar uma diferença de temperatura entre o sistema (substrato+amostra) e o reservatório térmico e analisar a variação da temperatura da amostra em função do tempo [82]. Para a realização das medidas as amostras foram cortadas em fatias de 1 mm de espessura e massa de aproximadamente 40 mg, posteriormente as amostras foram posicionadas sobre o substrato de prata utilizando pasta térmica, para garantir bom contato térmico entre o substrato e amostra.



4.2.5 Índice de refração (n) e Polarizabilidade eletrônica (γ)

O índice de refração é uma das propriedades ópticas mais básicas para determinação de possíveis aplicações dos vidros. Ele é definido como a razão entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz no meio (material). Assim, a luz interage com os elétrons da camada mais externa fazendo-os oscilar harmonicamente. Devido a isso, a velocidade da luz no material diminui proporcionalmente a polarizabilidade dos elétrons mais externos [1,83].

A relação entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz em um material, para cálculo do índice de refração, pode ser dada por meio da lei de Snell (Eq. 10), na qual:

$$n_1 \sin \theta_B = n_2 \cos \theta_B \quad \text{Eq. 10}$$

assim,

$$\tan \theta_B = \frac{n_2}{n_1} \quad \text{Eq. 11}$$

No caso do meio 1 ser o ar ($n_1 = 1$) e o meio 2 possuir índice de refração $n_2 = n$, então:

$$n = \tan \theta_i \quad \text{Eq. 12}$$

sendo θ_i correspondente ao ângulo no qual a reflexão da luz com polarização π é nula [1,84].

Alguns métodos usados para medida do índice de refração baseiam-se reflexibilidade de uma superfície, como por exemplo a medida do ângulo crítico (reflexão total) ou do ângulo de Brewster [1,84].

A ilustração a seguir (Figura 21) representa a montagem experimental usada para determinação do índice de refração por meio do ângulo de Brewster, que foi a metodologia empregada neste trabalho.

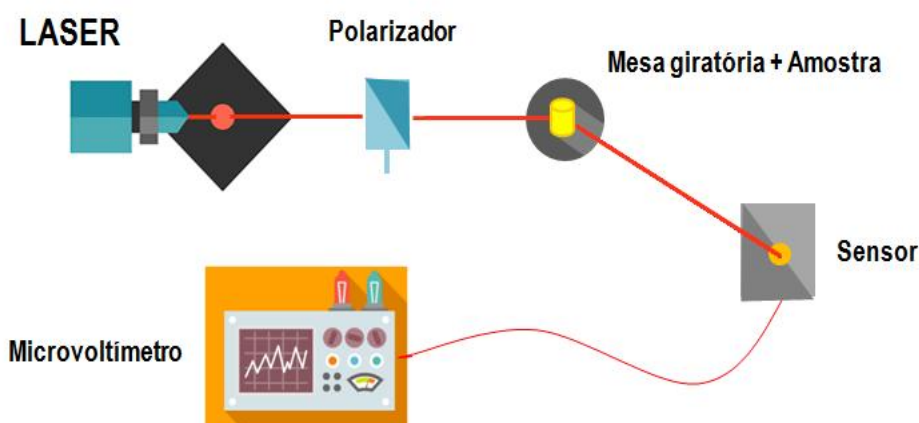


Figura 21. Montagem da técnica do ângulo de Brewster para determinação do índice de refração das amostras estudadas.

Foi utilizado um laser de He-Ne, com comprimento de onda de 632.8 nm, cujo feixe passa por um polarizador pois o laser não possui feixe polarizado. A amostra foi posicionada em uma mesa giratória e a intensidade do feixe refletido, em função do ângulo de incidência do feixe da amostra, foi monitorada por um fotodiodo ligado a um microvoltímetro. Ao verificar os valores (em mV) para o mínimo da intensidade do feixe refletido, pode-se construir uma curva e por meio da primeira derivada da mesma, obter o ângulo de Brewster e, assim, calcular o índice de refração do vidro analisado por meio da Eq. 12. Na Figura 22, estão apresentados exemplares da curva gerada pelo monitoramento da intensidade do feixe refletido e sua primeira derivada

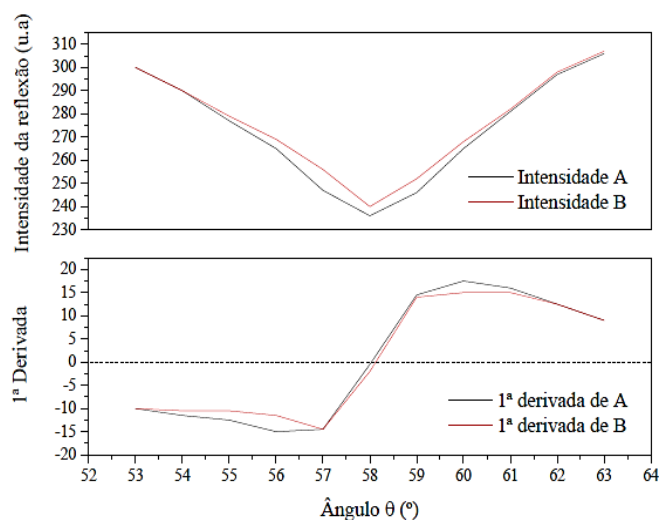


Figura 22. Exemplares da curva gerada pelo monitoramento da intensidade do feixe refletido e sua primeira derivada. A curva A representa a medição no sentido horário, enquanto a curva B representa a medição no sentido anti-horário.

Por meio dos dados do índice de refração e densidade, foi determinado a polarizabilidade eletrônica (γ) dos vidros estudados. A polarizabilidade foi calculada utilizando a equação de Lorentz-Lorenz (Eq. 13):

$$R_m = \left[\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] \left(\frac{M}{\rho} \right) = \left[\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] V_m = \frac{4\pi\gamma N}{3} \quad \text{Eq. 13}$$

na qual R_m é a refratividade molar para substâncias isotrópicas tais como vidros e líquidos, n é o índice de refração, M é a massa molar em g/mol, ρ é a densidade volumétrica em g/cm³, V_m é o volume molar em cm³/mol, N é o número de Avogrado e γ é o valor da polarizabilidade eletrônica [85,86].

4.2.6 Espectroscopia de absorção óptica

Importante ferramenta na caracterização de materiais, sejam eles orgânicos ou inorgânicos, a espectroscopia de absorção óptica é apresentada como o estudo da matéria após a incidência de uma radiação eletromagnética (luz) em função da frequência. Esse tipo de análise permite mostrar o que acontece quando a luz interage com os elétrons dos átomos de



uma determinada estrutura, avaliando as bandas de absorção dessa estrutura em função do comprimento de onda [87].

De acordo com a Lei de Beer, a intensidade do feixe transmitido, I , relaciona-se com a do feixe incidente, I_0 (paralelo e monocromático de comprimento de onda λ), Eq. 14 [21]:

$$\log \frac{I_0}{I} = \alpha l \quad \text{Eq. 14}$$

na qual I_0 é a intensidade da luz inicialmente incidente sobre a amostra, I refere-se a intensidade da luz transmitida, l é a espessura da amostra e α o coeficiente de absorção. A absorbância, A , é definida como $\log (I_0/I)$, tendo-se então [87]:

$$A = \alpha l \quad \text{Eq. 15}$$

As medidas foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia, Óptica e Fototérmica II (LEOF II), da Universidade Federal do Maranhão (UFMA) na cidade de Imperatriz-MA. Os espectros de absorção das amostras foram obtidos por meio do Espectrofotômetro SHIMADZU UV-Vis-NIR, modelo UV-3600, no intervalo de comprimento de onda entre 300 a 3100 nm. As amostras medidas foram previamente polidas opticamente e o coeficiente de absorção foi determinado pela Eq. 16, por meio dos resultados da medida de absorbância e utilizando os valores da espessura da amostra correspondente. O valor de 2,303 da Eq. 16 corresponde ao fator de conversão do sistema de logaritmos neperianos.

$$\alpha = (A * 2,303)/l \quad \text{Eq. 16}$$

4.2.7 Excitação

As medidas de excitação das amostras CaBaI dopadas com Eu_2O_3 foram realizadas no Labfarma, também nas dependências da Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais (UPCM) do Campus Avançado da Universidade Federal do Maranhão (UFMA), na cidade de Imperatriz-MA.



Os espectros de excitação foram obtidos por meio de um Espectrofluorímetro SHIMADZU, modelo RF-6000, no intervalo de comprimento de onda entre 250 a 500 nm. Foram utilizadas amostras com espessuras de ~1,5 mm e com as duas faces polidas. O modo de varredura sincronizada verifica simultaneamente as amostras utilizando um monocromador de excitação e um monocromador de fluorescência, utilizando intervalos de comprimento de onda fixos.

O experimento é feito de modo a se obter espectros de excitação ao fixarmos o comprimento de onda de emissão e monitorarmos sua intensidade enquanto variamos o comprimento de onda de excitação. O espectro de excitação permite identificar qual o melhor comprimento de onda de excitação para uma determinada emissão.

4.2.8 Luminescência

As medidas de luminescência das amostras CaBAI dopadas com Eu_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) na cidade de Imperatriz-MA.

Para excitar as amostras foi utilizado um laser comercial com comprimento de onda de 405 nm e potência nominal de 100 mW. Para as medidas de luminescência foram utilizadas amostras com espessura de ~1,5 mm e com as duas faces polidas. O monitoramento do sinal de luminescência foi feito por meio de um espectrômetro portátil de alta resolução (*Ocean Optics* modelo USB 2000 + XR1-ES) e coletado através de uma fibra óptica conectada a um detector CCD (*charge-coupled device*).

Na Figura 23 é apresentado o esquema utilizado para as medidas de luminescência das amostras CaBAI dopadas com Eu_2O_3 .

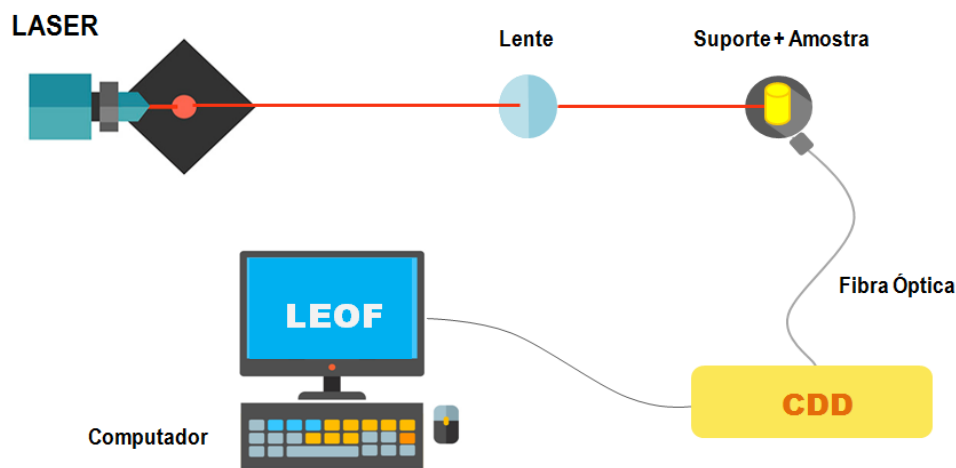


Figura 23. Esquema de montagem do aparato para as medidas de luminescência.

Para a medida de luminescência em função da temperatura, o esquema de montagem é semelhante ao exibido na Figura 23. Porém, para este caso, a amostra é inserida no interior de um forno resistivo, ligado a um controlador de temperatura Lakeshore 340. A luminescência dos vidros CaBAI dopados com Eu_2O_3 foram feitas nas temperaturas de 300, 330, 360, 390, 420, 450 e 480 K.

As medidas de luminescência em diferentes comprimentos de onda de excitação foram obtidas por meio de um Espectrofluorímetro SHIMADZU, modelo RF-6000, no intervalo de comprimento de onda entre 400 a 750 nm. Foram utilizadas amostras com espessuras de ~1,5 mm e com as duas faces polidas.

A partir dos dados de luminescência e da funções de combinação de cores é possível identificar o par ordenado (x, y), que representa a cor da luz emitida pelo material, e a temperatura de cor, que expressa a aparência de cor da luz emitida [7].

O diagrama de cromaticidade CIE, observado na Figura 24, foi adotado internacionalmente em 1931 e surgiu por conta da necessidade da padronização das medidas de cores por combinação das mesmas [88], uma vez que o olho humano é incapaz de diferenciar os estímulo proveniente de uma fonte luz monocromática ou com apenas dois comprimentos de onda combinados, pois o mesmo resulta em um estímulo semelhante ao proveniente da luz [88,89].

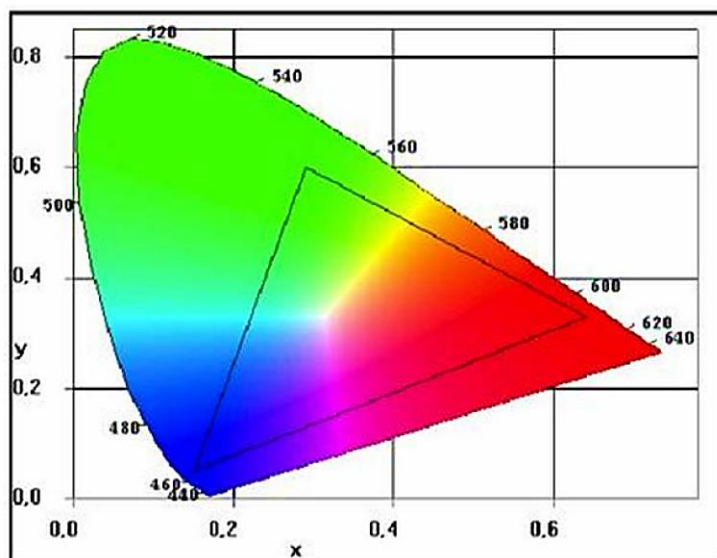


Figura 24. Diagrama de cromaticidade CIE [67].

O triângulo localizado no interior do diagrama, apresentado na Figura 24, recebe o nome de “*Gamut*”. Em seu interior encontra-se a cor branca, que é a mistura das demais cores, seus vértices encontram-se localizados nas cores primárias vermelho, verde e azul (do inglês, *Red*, *Green* e *Blue*, RGB).

O diagrama de cromaticidade, proposto pela CIE (*Comission Internationale de l’Eclairage*), foi construído considerando os valores de 435,8, 546,1 e 700 nm para representar espectralmente as três cores primárias aditivas, azul, verde e vermelho, respectivamente. Essas cores determinadas pela CIE também foram denominadas de X, Y e Z e então chamadas de valores triestímulos. Na Figura 25 é possível observar as curvas das cores padrões para os valores triestímulos.

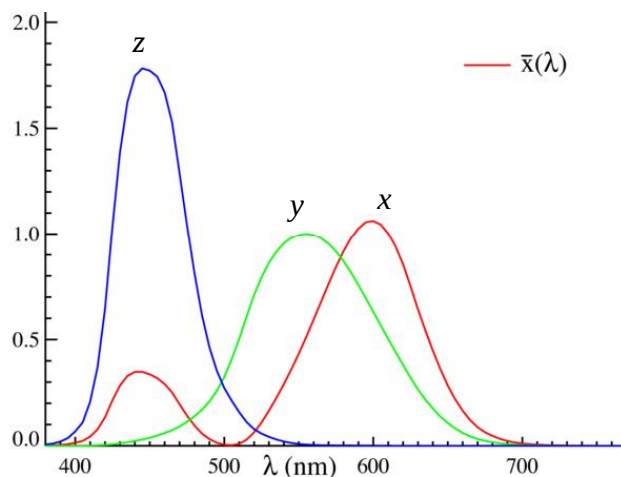


Figura 25. Curvas das cores padrões CIE para $X(\lambda)$, $Y(\lambda)$ e $Z(\lambda)$ [90].

A partir dessas curvas os valores triestímulos são definidos como:

$$X = \int \phi(\lambda)x(\lambda)d\lambda; \quad Y = \int \phi(\lambda)y(\lambda)d\lambda; \quad Z = \int \phi(\lambda)z(\lambda)d\lambda; \quad \text{Eq. 17}$$

no qual $\phi(\lambda)$ representa a curva de emissão da fonte de luz. Assim, com os valores triestímulos, é possível localizar as coordenadas de tricromaticidade (x , y e z) no diagrama CIE utilizando as seguintes relações:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}; \quad y = \frac{Y}{X + Y + Z}; \quad z = \frac{Z}{X + Y + Z} \quad \text{Eq. 18}$$

no qual $x + y + z = 1$. Uma vez que o valor da coordenada z pode ser obtido das demais coordenadas, x e y , o diagrama CIE é apresentado de forma bidimensional em um plano xy .

4.2.9 Tempo de vida radiativo

As medidas de tempo de vida radiativo das amostras CaBAI dopadas com Eu_2O_3 foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica (LEOF I), localizado na Universidade Federal do Maranhão (UFMA) em Imperatriz - MA.

As medidas de tempo de vida radiativo foram realizadas monitorando os comprimentos de onda de 611 e 490 nm, correspondentes às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do Eu^{3+} e

${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ do Eu^{2+} , respectivamente. O aparato utilizado para realização das medidas de tempo de vida é semelhante ao esquema da montagem observada na Figura 26.

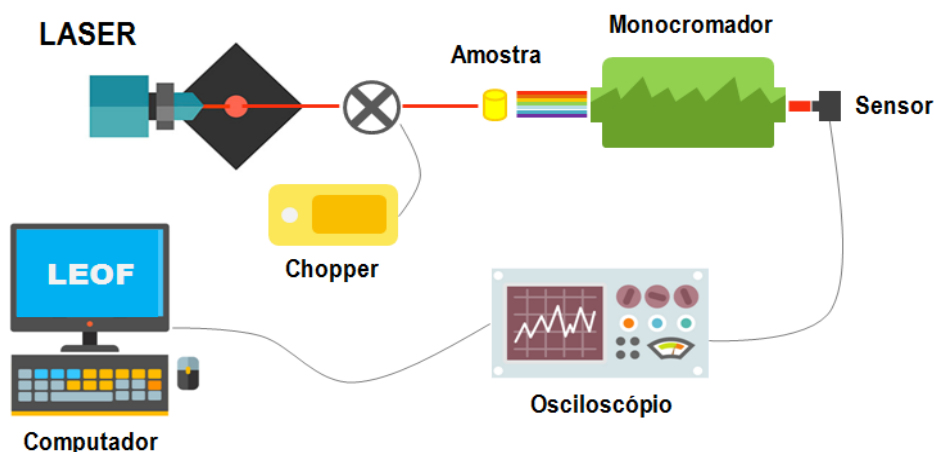


Figura 26. Esquema de montagem da medida do tempo de vida radiativo.

As medidas foram realizadas utilizando um laser de diodo de 405 nm com potência nominal de 100 mW. As amostras foram posicionadas de forma a obter a maior intensidade de emissão. Entre o laser e a amostra utilizou-se um modulador mecânico (chopper) da marca Thorlabs. Para a obtenção do sinal das amostras foi utilizado um monocromador Oriel Cornestone 130 1/8 m. O sinal foi focalizado na entrada do monocromador e coletado na saída do mesmo no qual estava posicionado um detector de Silício. O sinal coletado pelo detector foi enviado para um osciloscópio da marca Tektronix, modelo TDS1012-EDU. Assim, os dados obtidos foram passados para o computador conectado ao osciloscópio. Foram realizadas três medidas para cada amostra, sendo a média, o valor final do tempo de vida radiativo. Na Figura 27 podemos observar uma curva característica do decaimento do tempo de vida radiativo.

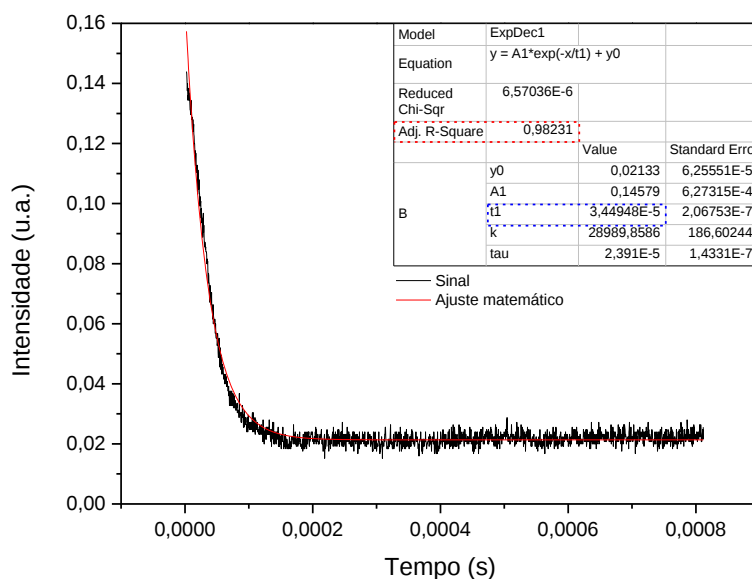


Figura 27. Curva de decaimento do tempo de vida radiativo da amostra dopada com Eu_2O_3 .

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

5 Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados referentes as análises estruturais, ópticas e espectroscópicas dos vidros CaBAI dopados com Eu_2O_3 . Todos os resultados serão discutidos em função da concentração de carbono utilizado.

Na Figura 28 é possível observar uma imagem das fatias dos vidros preparados neste trabalho após o processo de polimento óptico. Todas as amostras apresentaram boa qualidade óptica por inspeção visual uma vez que não há cristalitos ou estrias visíveis. A amostra base apresentou-se incolor, porém as outras amostras contendo 2% em peso de Eu_2O_3 apresentaram tonalidades mais amareladas, indicando um aumento da concentração de Eu^{2+} com a adição de carbono.

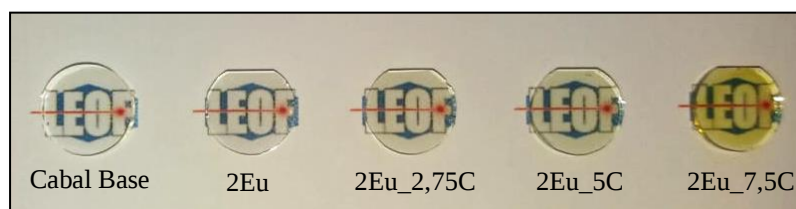


Figura 28. Fotos dos vidros CaBAI base e dopados Eu_2O_3 .

5.1 Difratometria de Raios-X (DRX)

Por meio dos difratogramas de raios-X, apresentados na Figura 29, podemos observar que as amostras não apresentam indícios de cristalização devido à ausência de picos bem definidos, confirmando o caráter amorfo desse material. Os difratogramas apresentam ainda duas bandas largas características de vidros boratos, centradas em aproximadamente 28° e 45° (2θ) [30,91]. Por meio dos resultados pode-se confirmar que não houve mudança estrutural, no que diz respeito a cristalização, com a adição de carbono no processo de síntese desses vidros.

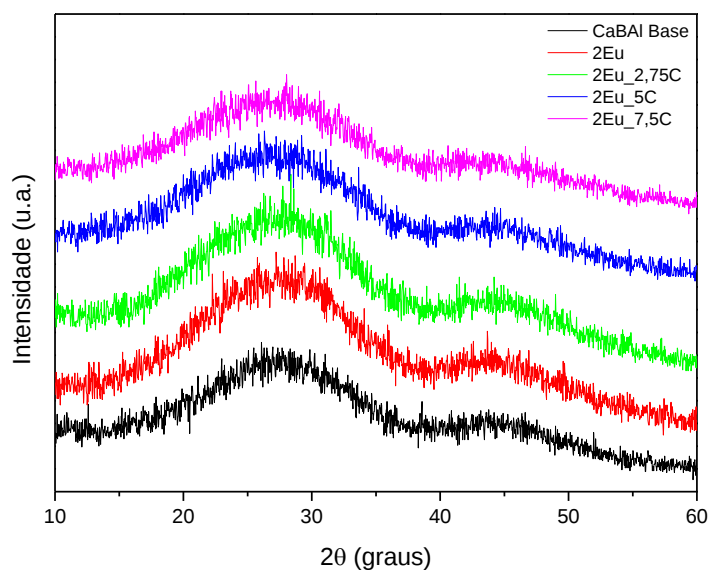


Figura 29. Difratogramas de raios-X dos vidros CaBAI base e dopados com Eu_2O_3 .

5.2 Densidade volumétrica (ρ) e Volume molar (V_m)

Os valores de densidade volumétrica e volume molar das amostras CaBAI dopadas com Eu_2O_3 , em função do conteúdo de carbono, podem ser observados na Tabela 4. Os resultados mostram que não há mudança significativa na densidade e no volume molar, com a adição de carbono. Tal comportamento indica que o pó de carbono (grafite), ao se decompor por combustão em alta temperatura ($\sim 1200^\circ\text{C}$), não modificou a estrutura desse material, não fazendo, portanto, parte da composição do vidro [59,92].

Tabela 4. Densidade (ρ) e volume molar (V_m) em função da concentração de carbono.

	2Eu	2Eu_2,75C	2Eu_5C	2Eu_7,5C
Densidade (g/cm^3) ($\pm 0,05$)	2,74	2,73	2,73	2,73
Volume molar (cm^3/mol) ($\pm 0,5$)	25,8	25,9	25,9	25,9

O processo de decomposição por combustão do carbono (grafite) foi explicado por meio da reação química (Eq. 2) observada no item 2.3 deste trabalho. Como resultado da reação

geral apresentada (Eq. 3) foi possível observar o processo de redução da valência do íon európio.

5.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Na figura 30 estão apresentados os espectros FTIR do vidro CaBAI base e dos vidros CaBAI dopados com Eu_2O_3 . Esses espectros foram divididos em três regiões de acordo com trabalhos publicados na literatura para a classe dos vidros boratos [14,93–95], que geralmente apresentam três regiões bem definidas entre (A) $\sim 600\text{-}800\text{ cm}^{-1}$, (B) $\sim 800\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ e (C) $\sim 1150\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$.

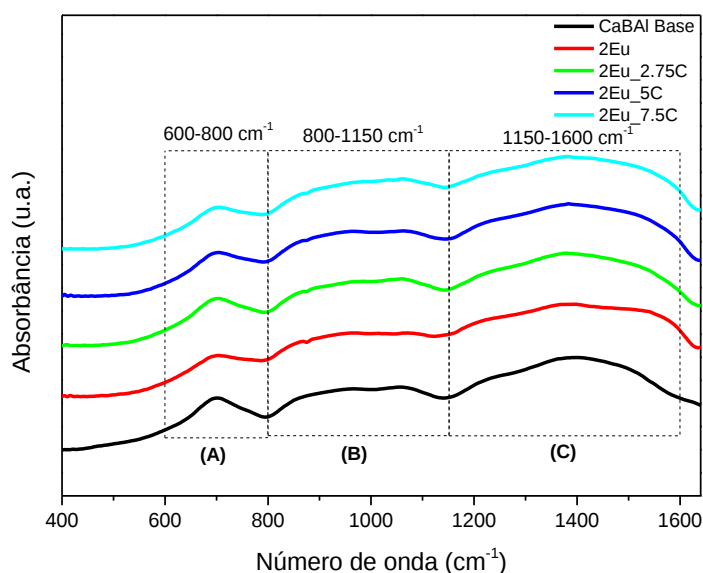


Figura 30. Espectros de FTIR dos vidros CaBAI Base e dopados com Eu_2O_3 .

A região (A), correspondente a banda entre $600\text{-}800\text{ cm}^{-1}$, pode ser atribuída a vibrações do tipo *bending* em ligações B-O-B e a vibrações do tipo *stretching* de ligações Al-O em grupos AlO_6 [95,96]. A região (B), que vai de $800\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$, é atribuída a vibrações do tipo *stretching* de B-O em unidades tetraédricas BO_4 de grupos tri, tetra e penta-boratos [79,97]. A região (C), representada por uma banda larga localizada entre $1150\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$, é atribuída a vibrações do tipo *stretching* de ligações B-O de unidades trigonais BO_3 , pertencentes a grupos meta, piro e ortoborato [93,98].

A ausência da banda a 806 cm^{-1} , confirma a ausência de anéis de boroxol indicando, assim, que o vidro estudado é constituído principalmente de grupos BO_3 e BO_4 [95,97].

A energia de fônons média para o vidro estudado, calculada por meio da Eq. 9, apresenta um valor de aproximadamente 1200 cm^{-1} .

Afim de confirmar que a adição de carbono no processo de síntese das amostras não provocou mudanças estruturais nos vidros estudados, foi calculado a fração de boros tetracoordenados, N_4 , por meio da Eq. 8, descrita no item 3.2.3.

A Figura 31 apresenta a fração N_4 em função da concentração de carbono. É possível verificar que não houve uma variação de boros tetracoordenados nos vidros estudados. Esse comportamento mostra que a adição de carbono não favorece a conversão de unidades BO_4 em BO_3 . Tal resultado, que já era esperado, confirma que o pó de carbono (grafite), não faz parte da composição das amostras uma vez que o mesmo se decompõe por combustão em alta temperatura durante o processo de síntese dos vidros.

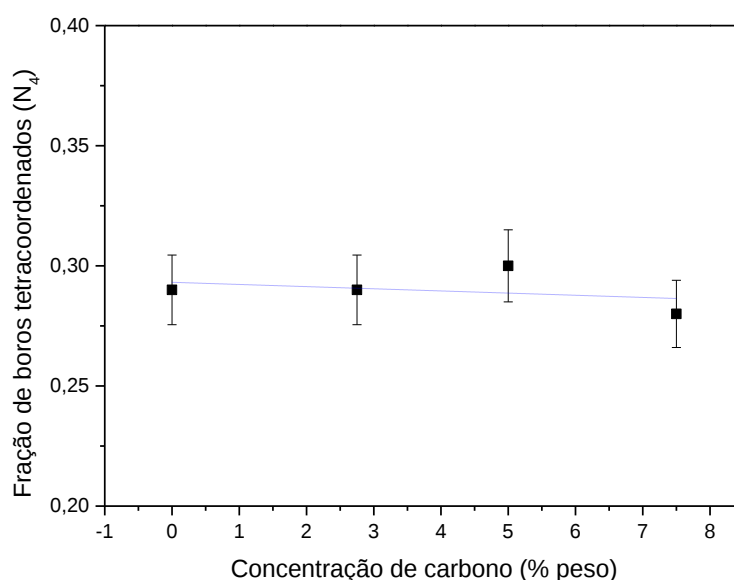


Figura 31. Fração de boros tetracoordenados em função da concentração de carbono.

5.4 Calor específico (c_p)

Na Tabela 5 é possível observar os resultados das medidas de calor específico dos vidros CaBAI dopados com Eu_2O_3 . Os valores obtidos são resultados de uma média de 18 medidas, as quais foram realizadas em 3 etapas diferentes, com o objetivo de reduzir o erro da medida.

Tabela 5. Calor específico de vidros CaBAI dopados com Eu_2O_3 em função da concentração carbono.

	CaBAI Base	2Eu	2Eu_2,75C	2Eu_5C	2Eu_7,5C
Calor específico (c_p) ($\pm 0,04$)	0,88	0,86	0,89	0,89	0,87

De acordo com a tabela é possível observar que os valores de calor específico desses vidros não apresentaram diferenças significativas dentro da margem de erro da respectiva medida. Esse comportamento mostra que a adição de carbono não interfere na conectividade da rede desse material, e por isso não alteram significativamente o calor específico das amostras.

5.5 Índice de refração (n) e Polarizabilidade eletrônica (γ)

Na Tabela 6 são apresentados os resultados do índice de refração e polarizabilidade eletrônica relativos aos vidros CaBAI dopados com Eu_2O_3 . Os valores observados para o índice de refração são resultado da média de três medidas para cada amostra em posições diferentes. A polarizabilidade eletrônica, obtida por meio dos dados de densidade, volume molar e índice de refração, foi calculada utilizando o modelo de Lorentz-Lorenz (Eq. 10).

Tabela 6. Índice de refração (n) e polarizabilidade eletrônica (γ) em função da concentração de carbono.

	2Eu	2Eu_2,75C	2Eu_5C	2Eu_7,5C
Índice de refração ($\pm 0,03$)	1,58	1,59	1,59	1,59
Polarizabilidade eletrônica ($\text{\AA}^3$) ($\pm 0,2$)	3,4	3,4	3,5	3,5

Os valores da polarizabilidade eletrônica, assim como do índice de refração, não apresentaram diferenças significativas dentro da margem de erro das respectivas medidas. Esse comportamento reflete os resultados obtidos para a densidade volumétrica que está diretamente relacionada com o índice de refração, com a polarizabilidade eletrônica e a modificações causadas na estrutura do material. Dessa forma, esses resultados confirmam a ausência do carbono na composição dos vidros preparados.

5.6 Espectroscopia de absorção óptica

O coeficiente de absorção óptica do vidro CaBaI base, na região de 350 a 3200 nm, está apresentado na Figura 32. É possível observar uma boa janela de transmitância que vai de aproximadamente 380 a 2400 nm. Esse resultado mostra que o vidro CaBaI é adequado para dopagens com íons terras-raras que apresentem bandas de absorção e luminescência na região do ultravioleta ao infravermelho próximo do espectro eletromagnético. Pode-se observar também que para comprimentos de onda maiores, acima de 2700 nm, há uma larga e intensa banda de absorção, atribuída ao modo de estiramento do grupo —OH , característico de amostras preparadas em atmosfera a ar [13].

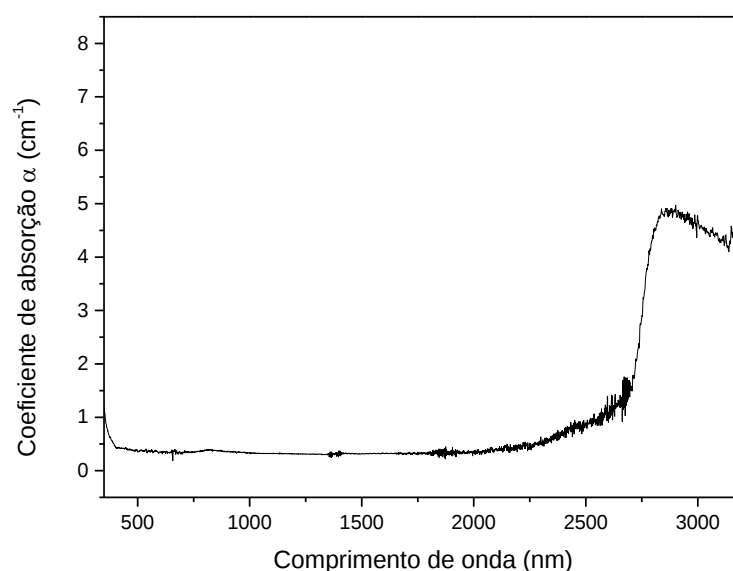


Figura 32. Coeficiente de absorção do vidro CaBaI Base.



A espectroscopia de absorção óptica é uma ferramenta bastante utilizada para distinguir a presença de diferentes íons e valências em materiais luminescentes, permitindo, assim, verificar se a dopagem do material com o íon terra-rara foi feita de forma eficaz [99].

Na Figura 33 está apresentado o coeficiente de absorção óptica na região espectral de 350-650 nm das amostras CaBAI dopadas com Eu_2O_3 com até 7,5% de carbono e a amostra CaBAI dopada com Eu_2O_3 sem carbono. É possível identificar a presença de cinco bandas características do íon Eu^{3+} para a amostra preparada sem carbono, estando elas centradas em 361, 376, 394, 401 e 464 nm, as quais correspondem as transições $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$, $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_4$, $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$, $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$, $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$, respectivamente [7]. A posição e o formato das bandas de absorção características do Eu^{3+} estão em comum acordo com o trabalho de Melo *et al* (2016)[7], no qual foi verificado cinco bandas centradas entre 361 e 464 nm, sendo a banda de maior intensidade situada em 394 nm.

A Figura 33, mostra ainda uma banda larga atribuída a presença do íon Eu^{2+} na região entre 350 e 450 nm, essa banda está associada a transição $4\text{f}^7 \rightarrow 4\text{f}^65\text{d}(\text{t}_{2\text{g}} \text{ e } \text{e}_{\text{g}})$ [73]. É possível notar um aumento do coeficiente de absorção e um deslocamento para maiores comprimentos de onda para as amostras que tiveram a adição carbono, esse comportamento é um bom indicativo do aumento do teor de Eu^{2+} na matriz vítrea. Esta alteração na absorção óptica explica a mudança de coloração desses vidros observada na Figura 28.

Um deslocamento semelhante, para maiores comprimentos de onda, foi observado no trabalho de Lima *et al* (2012)[50], acerca de vidros aluminossilicato de cálcio com baixo teor de sílica (LSCAS) dopado com Eu_2O_3 , sendo que para as amostras preparadas no trabalho de Lima, a banda atribuída ao íon Eu^{2+} está centrada em 350 nm.

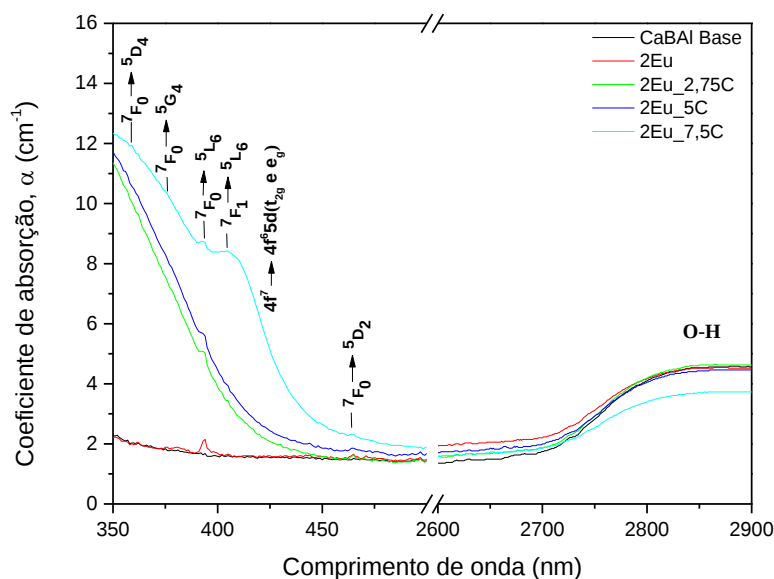


Figura 33. Coeficiente de absorção óptica em função da concentração do carbono.

Na Figura 33 é possível observar também uma banda em aproximadamente 2800 nm, que apresenta uma pequena diminuição com o conteúdo de carbono. Como dito anteriormente, essa banda é atribuída ao modo de estiramento do grupo -OH, uma impureza derivada da água, resultado da síntese dos vidros em atmosfera a ar. A diminuição dessa banda pode estar relacionada com a ligação das moléculas de carbono ao oxigênio das hidroxilas que se ligariam à estrutura do vidro, diminuindo assim o número de hidroxilas disponíveis.

5.7 Excitação

Buscando verificar qual o comprimento de onda de excitação ideal para cada íon estudado, foi realizado a medida de excitação dos vidros CaBAI dopados com Eu_2O_3 , preparados com carbono (concentrações de 2,75 e 7,5%) e sem carbono. Para a obtenção do espectro de excitação, foi realizado o monitoramento no comprimento de onda de emissão mais intenso do íon Eu^{3+} e do Eu^{2+} .

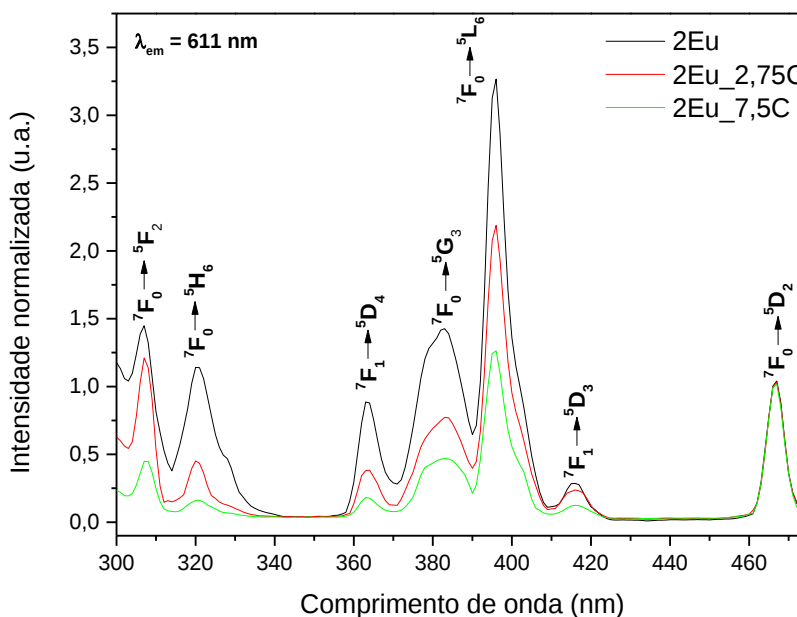


Figura 34. Espectros de excitação para Eu^{3+} em função da concentração de carbono. Os espectros foram normalizados pelo comprimento de onda de 466 nm.

A Figura 34 apresenta o espectro de excitação dos vidros, medido pelo monitoramento do comprimento de onda de emissão em 611 nm. Para todas as amostras, o espectro de excitação exibe 7 picos, centrados em 305, 320, 363, 382, 395, 415 e 466 nm, correspondentes às transições 4f-4f dos íons Eu^{3+} , como revelado nos espectros de absorção. É possível observar que a intensidade de excitação do Eu^{3+} diminui à medida que se aumenta a concentração de carbono, essa diminuição pode ser explicada pela conversão do estado de oxidação do Eu^{3+} em Eu^{2+} .

Um estudo recente realizados por Biswas *et al* (2014) [100], revela bandas de excitação semelhantes para os espectros de vidros oxifluoretos dopados com 0,5% de Eu_2O_3 . No trabalho de Jiao *et al* (2013) [68], sobre vidros boratos dopados com Eu_2O_3 , também são observadas bandas de excitação situadas entre 305 e 466 nm, estando de acordo com os valores dos espectros de excitação do íon Eu^{3+} observados neste trabalho.

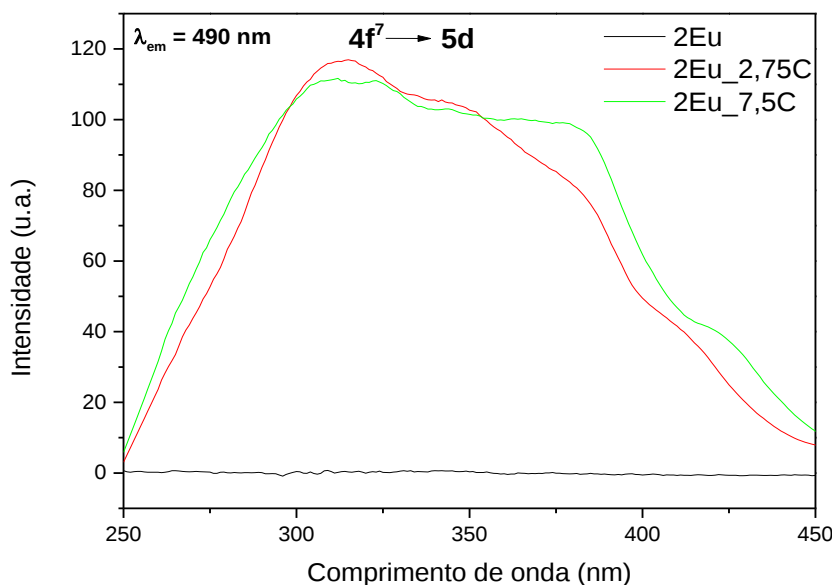


Figura 35. Espectros de excitação para Eu^{2+} em função da concentração de carbono.

Na Figura 35 está apresentado o resultado da medida de excitação analisando a emissão em 490 nm. É possível observar a presença dominante de uma banda larga no intervalo de 250-450 nm, correspondente a transição $4f^7 \rightarrow 4f^65d$ do íon Eu^{2+} . A amostra sem carbono não apresenta emissão nesse intervalo, contudo, para as amostras que foram preparadas com carbono houve um aumento significativo na intensidade de excitação, o qual está relacionado com o aumento da relação $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ nesses vidros.

Resultados semelhantes foram observados na literatura [100,101]. No trabalho realizado por Liu *et al* (2012) [67], sobre vitrocerâmicas transparentes dopadas com európio, foi observado uma banda larga de excitação centrada em 310 nm, com emissão monitorada em 430 nm. Assim, os valores dos comprimentos de onda de excitação para o Eu^{2+} , observados neste trabalho, estão de acordo com os resultados reportados por Liu.

Esses resultados mostram a coexistência dos íons Eu^{2+} e Eu^{3+} na matriz vítrea dos vidros estudados e, portanto, é esperado que utilizando uma excitação adequada seja possível verificar a luminescência desses íons nas amostras estudadas. Por meio desses resultados, foi realizado a excitação das amostras em diferentes comprimentos de onda.

5.8 Luminescência e Cromaticidade

5.8.1 Luminescência em diferentes comprimentos de onda de excitação

Buscando verificar a luminescência dos íons bivalente e trivalente nas amostras dopadas com Eu_2O_3 , preparadas com carbono, foi realizado a medida de luminescência em diferentes comprimentos de onda de excitação. A Figura 36 mostra os espectros obtidos para a amostra 2Eu_2,75C, no intervalo 400-725 nm, com excitação nos comprimentos de onda de 307, 314, 323, 346, 380 e 395 nm.

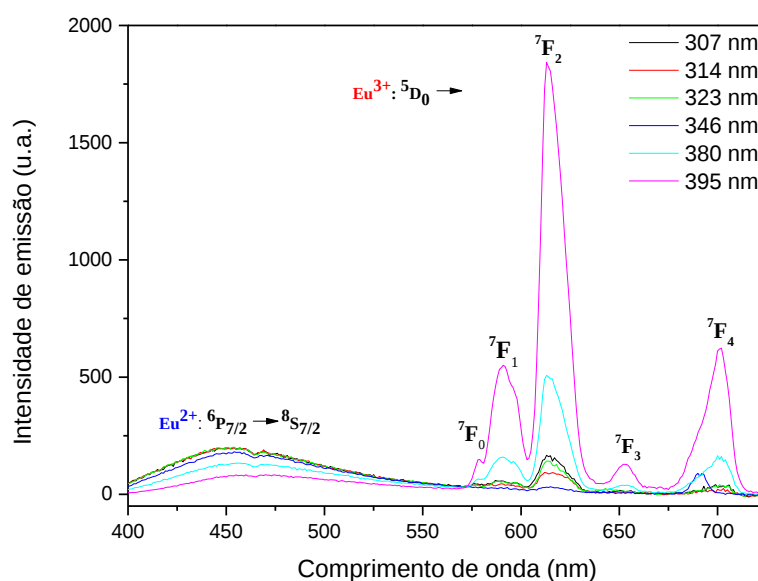


Figura 36. Espectro de luminescência das amostras CaBaI dopadas com Eu_2O_3 , em diferentes comprimentos de onda de excitação.

Ao observar a Figura 36, é possível notar que as bandas referentes as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ ($j = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ e 7), características do íon Eu^{3+} , apresentam uma significativa variação na intensidade de emissão para excitação nos comprimentos de onda de 380 e 395 nm. Este comportamento se deve à absorção ressonante dos níveis 5D_2 e 5D_1 para o 7F_j do európio trivalente. Por outro lado, ao excitar a amostra no intervalo de comprimento de onda entre 307 e 346 nm, verificamos uma pequena mudança na intensidade da banda larga centrada em 490 nm, relativa à transição do nível $^6P_{7/2}$ para o nível $^8S_{7/2}$, característica do íon Eu^{2+} .

Em um estudo realizados por Fan *et al* (2014) [65], foi observado um comportamento semelhante para os espectros de emissão em diferentes comprimentos de onda de excitação

de vidros fosfatos dopados com 2,35% de Eu_2O_3 . Os autores observaram que as bandas de emissão referentes ao Eu^{3+} apresentam uma mudança significativa para excitações em 375, 385 e 394 nm, já a banda característica do Eu^{2+} apresentou uma mudança significativa com excitação em 337 e 345 nm. Esses resultados estão muito próximos do que foi verificado no presente trabalho.

Por meio dos espectros de luminescência obtidos, foi possível representar a mudança da cor emitida pela amostra no diagrama de cromaticidade CIE, em diferentes comprimentos de onda de excitação. Na Figura 37, estão apresentadas as coordenadas de cor x e y para a amostra CaBAI dopada com Eu_2O_3 preparada com 2,75% de carbono (amostra 2Eu_2,75C), obtidas a partir da deconvolução dos espectros de emissão.

CIE 1931

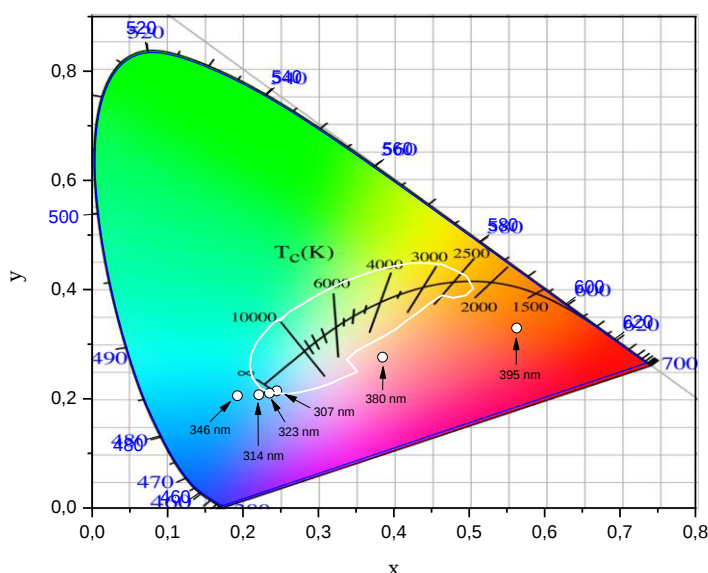


Figura 37. Diagrama de cromaticidade CIE 1931 para amostra 2Eu_2,75C, em diferentes comprimentos de onda de excitação.

Como podemos observar na Figura 37, a localização das coordenadas x e y se deslocaram à medida que se aumentou o comprimento de onda de excitação das amostras. Sob excitação de 307, 323, 314 e 346 nm ocorre a predominância da emissão do íon Eu^{2+} , e por isso é possível observar as coordenadas mais próximas da cor azul, já para excitações em 380 e 395 nm ocorre a predominância da emissão do íon Eu^{3+} , e por isso as cores emitidas pela amostra encontram-se mais próximas do vermelho do diagrama CIE.



Desta forma, a capacidade de reproduzir uma variação de cores pelo controle do comprimento de onda de excitação é interessante para dispositivos de iluminação ajustável podendo, por exemplo, ser utilizado em lasers sintonizáveis, que possuem aplicações em comunicação óptica, metrologia de frequência, metrologia de comprimento, dentre outros [102].

Esse deslocamento das coordenadas x e y para a região de cor vermelha do diagrama de cromaticidade também foi observado no trabalho de Fan *et al* (2014) [65]. Segundo os autores, 394 nm é um comprimento de onda ressonante do íon Eu^{3+} , e por isso a emissão vermelha característica do európio trivalente é dominante no espectro de emissão.

Como os comprimentos de onda de excitação em 307, 314, 323, 346, 380 e 395 nm estão localizados na região do ultravioleta (UV) do espectro, qualquer dispositivo emissor de luz artificial, como lâmpadas, televisores, computadores e *tablets*, construídos utilizando essas excitações, podem causar danos aos olhos e a pele, tendo em vista que parte da emissão ultravioleta pode não ser convertida em emissão de luz visível [21]. Por isso foi realizada a medida de luminescência de todas as amostras no comprimento de onda de 405 nm, que por se encontrar na região do visível (entre 400 e 780 nm) é considerada menos prejudicial.

5.8.2 Luminescência em temperatura ambiente, com excitação em 405 nm

As amostras CaBAI dopadas com Eu_2O_3 , com até 7,5% de carbono e sem carbono, foram excitadas com um laser comercial de baixo custo que possui comprimento de onda de 405 nm. Os espectros de emissão, no intervalo 420-750 nm, podem ser observados na Figura 38.

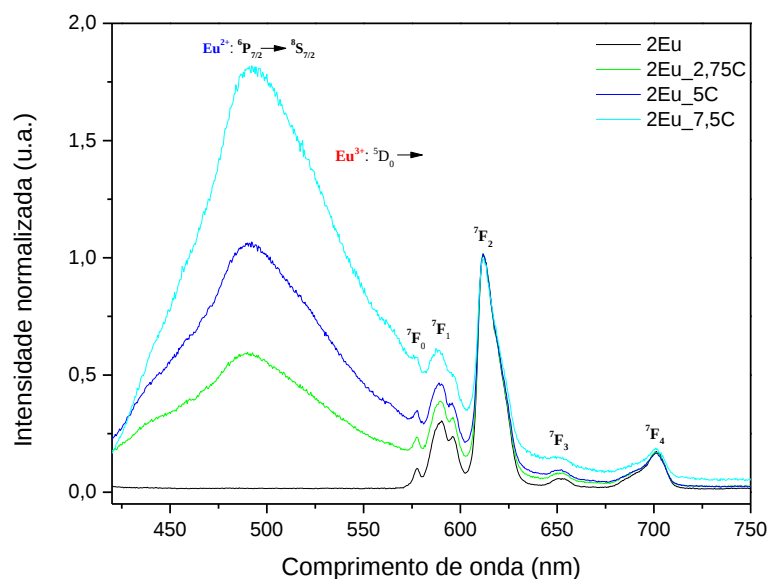


Figura 38. Espectro de luminescência das amostras CaBAI dopadas com Eu_2O_3 , excitados em 405 nm. Os espectros foram normalizados pelo comprimento de onda de 611 nm.

Conforme mostra a Figura 38 e de forma semelhante as excitações apresentadas anteriormente, os vidros CaBAI dopados com Eu_2O_3 exibem seis bandas de emissão distinta na região do visível, em torno de 490, 577, 590, 611, 652 e 700 nm. Cada banda de emissão está relacionada a uma transição de energia devido à interação de dipolo elétrico, que ocorre dentro da camada 4f. As transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ referem-se as bandas em torno de 577, 590, 611, 652 e 700 nm e são características do íon Eu^{3+} , podendo ser associadas às cores amarelo e vermelho do espectro visível [7].

Esses resultados estão de acordo com dados observados no trabalho de Wondraczek *et al* (2014) [103], acerca de vidros de ítria-aluminoborato dopados com Eu_2O_3 , e no trabalho de Smedskjaer *et al* (2011) [104], sobre vidros silicatos dopados com Eu_2O_3 , no qual foram observadas bandas na região de 575–725 nm, características do íon Eu^{3+} .

Na Figura 38, podemos observar também a banda larga centrada em 490 nm, atribuída à transição $^6\text{P}_{7/2} \rightarrow ^8\text{S}_{7/2}$, característica do íon Eu^{2+} [66,105]. Essa banda é observada apenas para as amostras que tiveram carbono adicionado no processo de síntese. Como as transições radiativas do Eu^{2+} são permitidas por paridade, elas podem apresentar intensidades maiores do que as transições proibidas do Eu^{3+} [105]. Com base na figura é possível notar ainda que a

intensidade de emissão aumenta significativamente com o aumento da concentração de carbono ao excitar as amostras no comprimento de onda de 405 nm.

Malchukova *et al* (2010) [106], também observou uma banda de emissão situada nessa região em vidro aluminoborosilicato dopado com Eu_2O_3 . Hun *et al* (2015) [72], utilizou conteúdo de carbono de 15 a 20% (em peso) para vidros de oxifluoreto dopados com 3% (em mol) de EuF_3 e assim obteve os espectros de emissão desses vidros monitorados sob excitação de LED em 405 nm. Foi verificado que o conteúdo de carbono aumenta as emissões de Eu^{2+} , enquanto as várias emissões vermelhas de Eu^{3+} diminuem, indicando o efeito do carbono como agente redutor. Entretanto, foram observadas emissões fracas do íon bivalente quando comparadas com as emissões do íon trivalente, ao contrário do que foi observado neste trabalho, no qual obtivemos forte emissão para o íon Eu^{2+} .

Na Figura 39 estão apresentadas as intensidades de emissão relativas à transição do nível $^6\text{P}_{7/2}$ para o nível $^8\text{S}_{7/2}$ (490 nm), característico do íon Eu^{2+} .

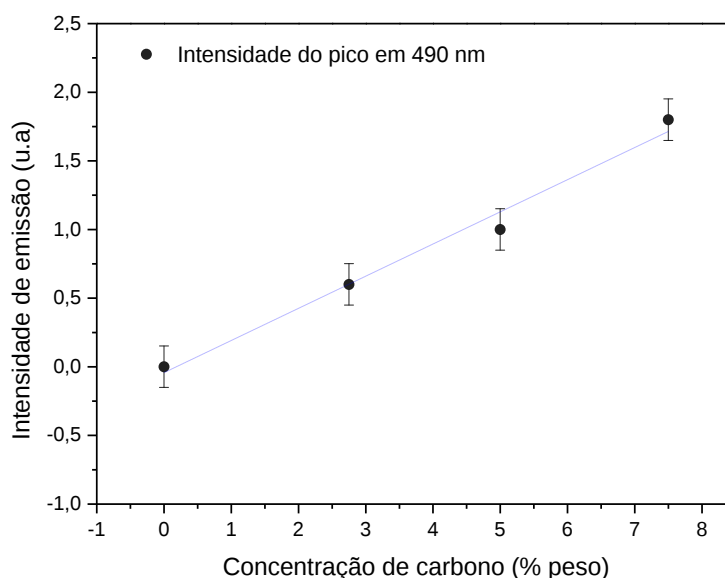


Figura 39. Intensidade de emissão do nível $^6\text{P}_{7/2}$ para o nível $^8\text{S}_{7/2}$ em função da concentração de carbono.

Na Figura 39 observamos um aumento praticamente linear na intensidade de emissão para o comprimento de onda de 490 nm, em função da concentração de carbono. Tal comportamento é um indicativo de que a mudança da valência de Eu^{3+} para Eu^{2+} ocorreu na mesma proporção em que se adicionou carbono.

Tendo em vista os resultados dos espectros de luminescência das amostras com excitação em 405 nm, foi possível representar a mudança da cor emitida com o aumento da concentração de carbono e, assim, determinar a temperatura de cor associada à emissão de cada um desses vidros.

Na Figura 40, estão apresentadas as coordenadas de cor x e y para as amostras CaBAl dopadas com Eu_2O_3 preparadas com até 7,5% de carbono, obtidas mediante a deconvolução dos espectros de emissão.

CIE 1931

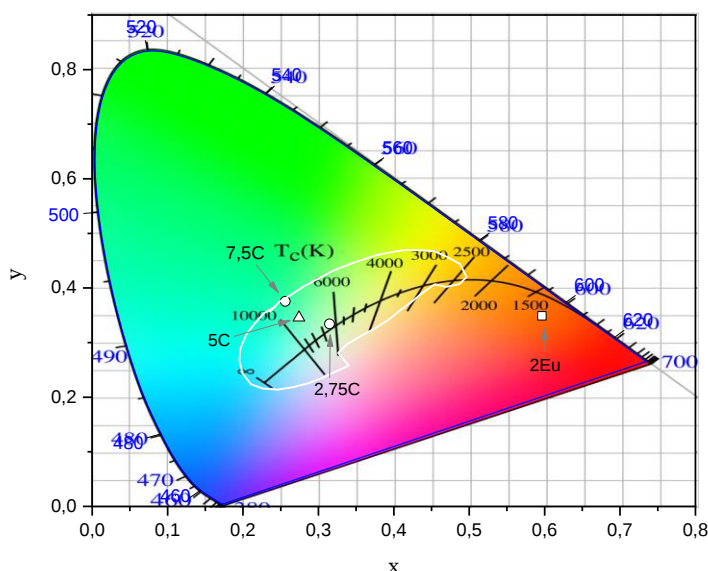


Figura 40. Diagrama de cromaticidade CIE 1931 para amostras CaBAl dopadas com Eu_2O_3 , excitadas em 405nm.

Podemos observar na Figura 40 que a localização das coordenadas x e y deslocam-se no sentido do azul do diagrama, à medida que se adicionou carbono, fazendo com que a luz emitida passe de um vermelho-alaranjado (2Eu) para um azul-esverdeado (2Eu_7,5C). Em se tratando de temperatura de cor, as cores emitidas saem de uma temperatura de aproximadamente 1100 K (2Eu), com coordenadas de 0,59 em x e 0,34 em y, passando por uma temperatura de cor de aproximadamente 7000 K (Eu_2,75C), com coordenadas de 0,31 em x e 0,33 em y, chegando até uma temperatura de cor ainda mais elevada, de aproximadamente 9363,1 K, para a amostra preparada com 7,5% de carbono.

É importante observar que todas amostras que tiveram carbono no seu processo de síntese ficaram dentro da região do branco do diagrama de cromaticidade, com coordenadas

que vão de 0,31 em x e 0,33 em y para a amostra 2Eu_2,75C até 0,25 em x e 0,37 em y para a amostra 2Eu_7,5C. Destaque para a amostra preparada com 2,75% de carbono, cujas coordenadas estão muito próximas do que é considerado o banco ideal ($x = y = 0,33$). Na Figura 40 pode-se observar essa região, que corresponde a área determinada pela linha branca no centro do diagrama CIE 1931.

Por meio dos dados de cromaticidade e com o auxílio de um programa desenvolvido por Ohno e Davis (2005) [107–109], foi possível calcular os dados de CRI das amostras estudadas. Na Figura 41 podem ser observados os dados de CRI para as amostras CaBAL dopadas com Eu_2O_3 .

Os valores de CRI aumentam à medida que se aumenta a concentração de carbono até a porcentagem de 5%. A partir dessa concentração de carbono é observada uma redução no valor do CRI. Assim, dentre todas as amostras, a que foi preparada com 5% de carbono apresentou maior CRI, com valor igual a 81. Esse resultado indica um CRI superior a valores encontrados para LED branco RGB e lâmpadas incandescentes de neodímio, cujos CRIs são de 32 e 76, respectivamente [110].

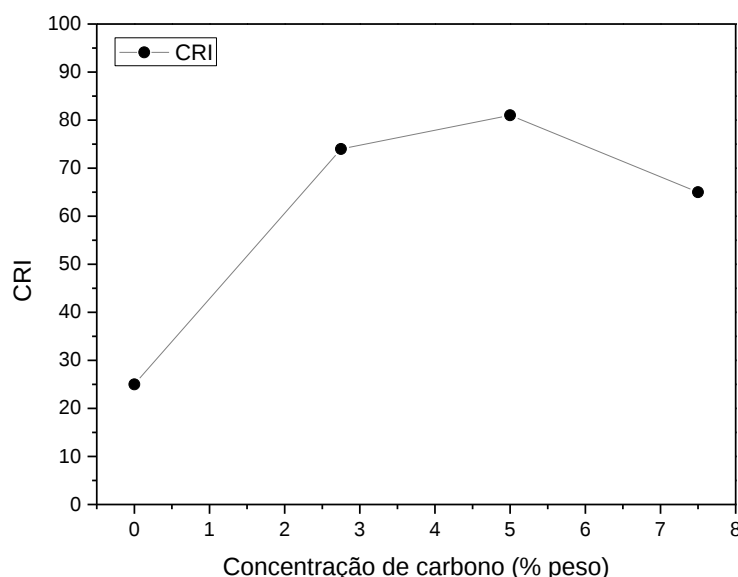


Figura 41. CRI das amostras CaBAL dopadas com Eu_2O_3 em função da concentração de carbono.

5.8.3 Luminescência em função da temperatura, com excitação em 405 nm

Em geral, a temperatura é um dos parâmetros importantes a ser analisado para os fósforos usados em LEDs, uma vez que esses dispositivos podem trabalhar acima da temperatura ambiente. Para a maioria dos fósforos a intensidade luminescente diminui quando a temperatura excede um certo valor, dessa forma, vidros preparados para LEDs devem sustentar emissões estáveis a cerca de 150° C [111]. Portanto, é necessário avaliar a emissão dos vidros em função da temperatura.

A luminescência em função da temperatura foi investigada para todas as amostras, entretanto vamos apresentar os resultados apenas de uma das amostras, uma vez que para as outras os resultados são semelhantes. Na Figura 42 é apresentado os valores obtidos para a amostra 2Eu_2,75C, em um intervalo de 300 a 480 K, com excitação em 405 nm.

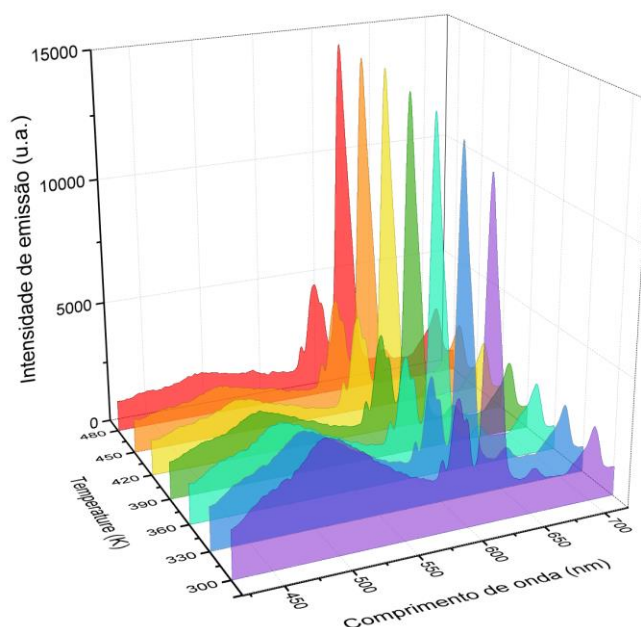


Figura 42. Luminescência em função da temperatura para a amostra 2Eu_2,75C.

Como podemos observar na figura 42, comparando a emissão obtida em temperatura ambiente (300 K) com as emissões obtidas em função da temperatura, esse vidro apresentou um acréscimo na intensidade luminescente para o Eu^{3+} (611 nm) e um decréscimo para o Eu^{2+} (centrada em 490 nm). A emissão referente ao Eu^{3+} na temperatura de 480 K é quase 12% maior que a emissão em 300 K, já para o Eu^{2+} a banda de emissão diminui cerca de 59%. O

aumento da emissão para o Eu^{3+} e a diminuição da intensidade de emissão para o Eu^{2+} , em função da temperatura, podem ser observados com maior clareza na Figura 43.

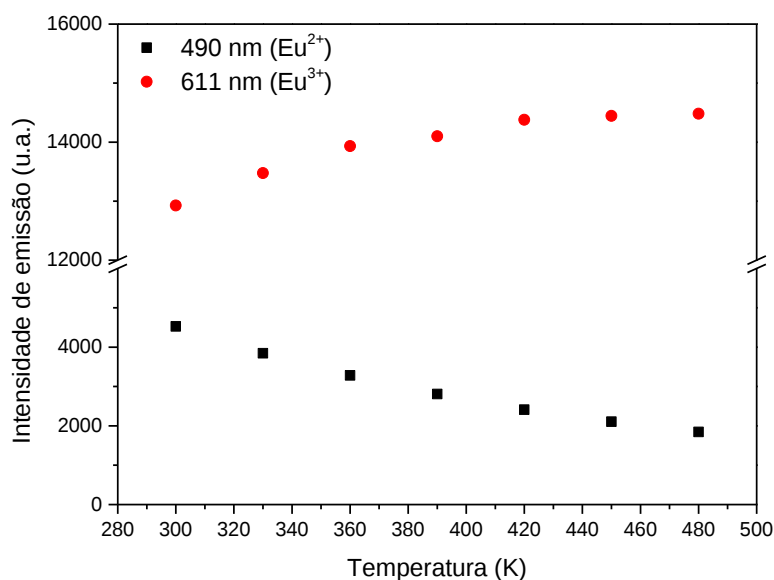


Figura 43. Intensidade da emissão em 490 nm (${}^6\text{P}_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$) e em 611 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) para a amostra 2Eu_{2,75}C.

É importante observar que as amostras foram excitadas em um comprimento de onda de 405 nm (24691 cm^{-1}), que não é ressonante com os níveis ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ do Eu^{3+} . Desta forma, acreditamos que, com o aumento da temperatura das amostras, os elétrons localizados no nível ${}^7\text{F}_0$ podem ser excitados termicamente para o estado ${}^7\text{F}_1$ mais elevado (Figura 44 (a)). Com o aumento da temperatura, essa excitação em 405 nm pode aproximar-se da condição de ressonância com o nível ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{L}_6$, e assim pode ocorrer absorção assistida por fônons [7]. Desta forma, acredita-se que esse processo possa explicar o aumento da intensidade luminescente das bandas do Eu^{3+} . Um comportamento análogo foi observado no trabalho de Melo et al (2016) [7], cujo sistema vítreo e o dopante são os mesmos utilizados neste trabalho.

Em se tratando dos resultados de luminescência em função da temperatura para a banda relativa ao Eu^{2+} , podemos observar no diagrama de coordenadas configuracionais (Figura 44 (b)) que sob excitação de 405 nm, os elétrons do Eu^{2+} transitam do nível $4f^7$ para o nível $4f^65d$. O estado excitado 5d do Eu^{2+} interage fortemente com o campo ligante já que o orbital 5d é externo e não apresenta o mesmo efeito de blindagem parcial que os orbitais 4f apresentam. Assim, os elétrons no estado excitado 5d podem decair para o 4f por meio de



relaxação radiativa e não radiativa. O primeiro resulta na emissão da banda larga no azul. O segundo induzirá a extinção da radiação por meio da relaxação cruzada que ocorre entre os níveis de energia 5d e 4f (do inglês *energy-level crossover relaxation – ELCR*). Acredita-se que o centro luminescente excitado é ativado termicamente por meio da interação com o fônon e, assim, liberado termicamente por meio do ponto de cruzamento. Essa probabilidade de transição não-radiativa por ativação térmica, que é fortemente dependente da temperatura do material, resulta na diminuição da intensidade de emissão do Eu^{2+} [112,113].

A energia de ativação do *quenching* de temperatura (ΔE), que está relacionada ao grau de acoplamento elétron-fônon e a intensidade luminescente, que é dependente da temperatura, pode ser expressa pela equação de Arrhenius (Eq. 19) [112,114]:

$$I(T) = I_0 / [1 + c \exp \left(\frac{-\Delta E}{k_B T} \right)] \quad \text{Eq. 19}$$

na qual I_0 é a intensidade luminescente inicial (em 300 K), $I(T)$ é a intensidade em uma dada temperatura, c é uma constante, k é a constante de Boltzmann e ΔE é a energia de ativação para o *quenching* de temperatura.

Uma vez que o vidro CaBAL apresenta uma energia máxima de fonôns de aproximadamente 1200 cm^{-1} , como descrito no item 4.3, e considerando que a energia de ativação para o *quenching* de temperatura entre o nível 4f e o nível inferior 5d do íon Eu^{2+} é de aproximadamente 2200 cm^{-1} , seriam necessários aproximadamente 2 fônons para ocorrer o decaimento não radiativo.

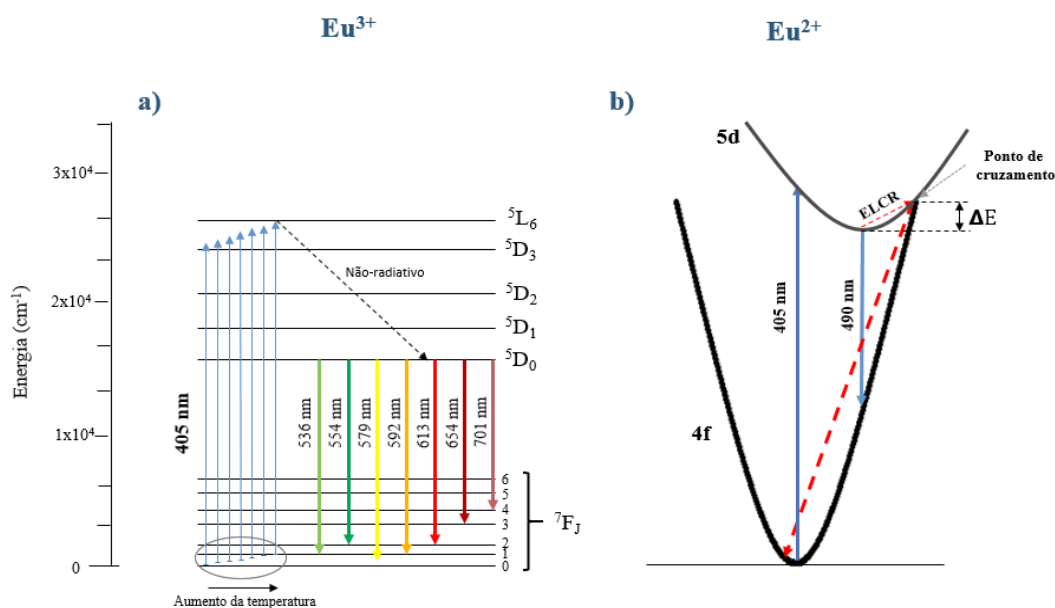


Figura 44. Diagrama de energia do Eu³⁺ e de coordenadas configuracionais do Eu²⁺, para luminescência em função da temperatura, com excitação em 405 nm. Setas voltadas para cima correspondem a absorção, setas voltadas para baixo correspondem a emissão e setas tracejadas significam decaimento não-radiativo. Adaptado [112,115]

Tendo em vista as mudanças na intensidade luminescente dos vidros com a variação da temperatura, foi calculado as coordenadas de cor x e y por meio da deconvolução dos espectros de emissão e, assim, foi possível mostrar a mudança da cor emitida pelas amostras com o aumento da temperatura.

Na Figura 45, estão apresentadas as coordenadas de cor x e y para a amostra CaBAI dopada com Eu₂O₃ preparada com 2,75% de carbono (amostra 2Eu_2,75C), obtidas mediante a deconvolução do espectro de emissão em função da temperatura. Os pontos no diagrama representam as temperaturas da respectiva medida e a seta indica a direção na qual a temperatura aumenta.

CIE 1931

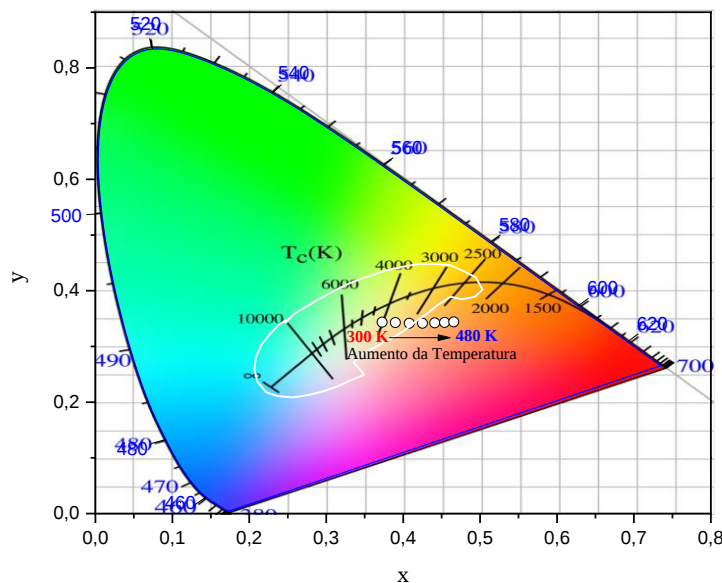


Figura 45. Diagrama de cromaticidade CIE 1931 para amostra 2Eu₂75C em função da temperatura.

Os resultados apresentados na Figura 45 mostram que a localização das coordenadas x e y se deslocam para a direção da região vermelha do diagrama, à medida que se aumenta a temperatura da amostra de 300 K para 480 K, fazendo com que a luz emitida passe da região do branco do diagrama para um vermelho-alaranjado. No entanto, deve-se notar que todas as coordenadas de cores ainda estão muito próximas da região da luz branca ou dentro dessa região, mesmo que sob a temperatura de até 450 K. Este parâmetro é especialmente significativo no campo dos LEDs de alta potência, uma vez que a temperatura do dispositivo pode alcançar até 450 K [116].

5.9 Tempo de vida radiativo

O tempo de vida radiativo foi analisado para todas as amostras dopadas com Eu₂O₃. Os dados foram obtidos excitando as amostras com um laser diodo de 405 nm e monitorando o decaimento da emissão em 611 nm, relativo a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do Eu³⁺, e o decaimento em 490 nm, relativo a transição $^6P_{7/2} \rightarrow ^8S_{7/2}$ do Eu²⁺. Na Tabela 7 podemos observar os valores do tempo de vida das amostras CaBAI dopadas com Eu₂O₃.



Tabela 7. Tempo de vida radiativo das emissões a 611 e 490 nm em função da concentração de carbono.

Tempo de vida radiativo	2Eu	2Eu_2,75C	2Eu_5C	2Eu_7,5C
$\lambda_{\text{mon}} = 611 \text{ nm (ms)} (\pm 0,1)$	2,2	2,2	2,1	2,1
$\lambda_{\text{mon}} = 490 \text{ nm (}\mu\text{s)} (\pm 0,1)$	0	0,3	0,3	0,3

Os vidros CaBAI dopados com Eu_2O_3 apresentaram tempo de vida para o Eu^{3+} na ordem de milissegundos e para o Eu^{2+} , na ordem de microssegundos. Esse tempo de vida curto do Eu^{2+} pode ser explicado devido as transições $4f^{n-1}5d^1 \rightarrow 4f^n$ nos íons terras-raras serem permitidas. Já as transições $4f \rightarrow 4f$ do íon Eu^{3+} são proibidas e, portanto, são responsáveis por luminescência que perduram por tempos maiores. Esse valor de tempo de vida, observado para o Eu^{3+} permite, por exemplo, armazenar maiores energias no estado excitado, utilizando baixa ou moderada potência de bombeio [117]. Na Tabela 7 é possível verificar ainda que o tempo de vida radiativo tanto para a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do Eu^{3+} , quanto para a transição $^6\text{P}_{7/2} \rightarrow ^8\text{S}_{7/2}$ do Eu^{2+} , não apresentaram mudanças significativas dentro da margem de erro da respectiva medida.



6 Conclusão

Neste trabalho foi estudado a influência da adição de 2,75; 5 e 7,5%, em peso, de carbono no preparo das amostras de vidros CaBAL dopados com Eu_2O_3 , os quais foram preparados por fusão em atmosfera a ar. Os resultados de DRX comprovaram a natureza amorfa de todas as amostras vítreas preparadas. As medidas de FTIR, calor específico, densidade volumétrica, volume molar, índice de refração e polarizabilidade eletrônica não apresentaram mudanças significativas, indicando que o carbono não modificou a estrutura dos vidros. O espectro de absorção das amostras dopadas apresentou bandas características do Eu^{3+} e do Eu^{2+} , indicando a coexistência das duas valências na matriz vítrea. Os espectros de excitação observados são característicos das valências 2+ e 3+ do íon európio, confirmando novamente a redução parcial do Eu^{3+} em Eu^{2+} com a adição de carbono. Os resultados de luminescência obtidos para as excitações em 307, 323, 314, 346, 380 e 395 nm, mostraram que a variação no comprimento de onda de excitação altera significativamente a posição das coordenadas de cromaticidade no diagrama CIE. Para excitação em 405 nm foi observado que o aumento da concentração de carbono altera a cor emitida pelas amostras, variando de um vermelho-alaranjado para um azul-esverdeado. Com isso foi possível obter a cor branca, para a amostra preparada com 2,75% de carbono, com coordenadas de $x=0,31$ e $y=0,33$, muito próximas do branco ideal (com x e y iguais a 0,33). A investigação da luminescência das amostras em função da temperatura, quando excitadas em 405 nm, mostrou que houve um pequeno aumento na intensidade de emissão do Eu^{3+} e uma diminuição na intensidade de emissão do Eu^{2+} em temperaturas de até 480 K. Os valores de tempo de vida radiativo não apresentaram mudanças significativas dentro da margem de erro da respectiva medida. Os valores de CRI aumentaram até a concentração de 5% de carbono, cujo valor foi de 81, superior aos valores encontrados na literatura para LED branco RGB e lâmpadas incandescentes de neodímio, que possuem CRI de 32 e 76, respectivamente. Assim, esses resultados sugerem fortemente que esses vidros apresentam potencialidade para aplicações em W-LED, além disso, os resultados de luminescência em diferentes comprimentos de onda de excitação sugerem uma possível aplicação em iluminação ajustável podendo, por exemplo, ser utilizado em lasers sintonizáveis.



Referências

- [1] Shelby, Introduction to Glass Science and Technology, Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2005. doi:10.1039/9781847551160.
- [2] C. Madhukar Reddy, B. Deva Prasad Raju, N. John Sushma, N.S. Dhoble, S.J. Dhoble, A review on optical and photoluminescence studies of RE³⁺ (RE=Sm, Dy, Eu, Tb and Nd) ions doped LCZSFB glasses, Renew. Sustain. Energy Rev. 51 (2015) 566–584. doi:10.1016/j.rser.2015.06.025.
- [3] X.Y. Sun, L.W. Lin, Y.T. Wu, P. Gao, Z.H. Xiao, Enhanced Ce³⁺ emission in B₂O₃-GeO₂-Gd₂O₃ scintillating glasses induced by melting temperature, Opt. Mater. Express. 5 (2015) 920. doi:10.1364/OME.5.000920.
- [4] M. Nogami, Y. Abe, Properties of sol-gel-derived Al₂O₃-SiO₂ glasses using Eu³⁺ ion fluorescence spectra, J. Non. Cryst. Solids. 197 (1996) 73–78. doi:10.1016/0022-3093(95)00621-4.
- [5] D.. Machewirth, K. Wei, V. Krasteva, R. Datta, E. Snitzer, G.. Sigel, Optical characterization of Pr³⁺ and Dy³⁺ doped chalcogenide glasses, J. Non. Cryst. Solids. 213-214 (1997) 295–303. doi:10.1016/S0022-3093(97)00013-6.
- [6] M. Naftaly, a Jha, Nd³⁺ -doped fluoroaluminate glasses for a 1.3 μm amplifier, J. Appl. Phys. 87 (2000) 2098–2104. doi:10.1063/1.372145.
- [7] G.H.A. Melo, J.D.M. Dias, T.A. Lodi, M.J. Barboza, F. Pedrochi, A. Steimacher, Optical and spectroscopic properties of Eu₂O₃ doped CaBAI glasses, Opt. Mater. (Amst). 54 (2016) 98–103. doi:10.1016/j.optmat.2016.02.015.
- [8] 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.
- [9] B.C. Jamalaiah, J.S. Kumar, T. Suhasini, K. Jang, H.S. Lee, H. Choi, L. Rama Moorthy, Visible luminescence characteristics of Dy³⁺-doped LBTAf glasses, J. Alloys Compd. 474 (2009) 382–387. doi:10.1016/j.jallcom.2008.06.094.
- [10] 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.
- [11] K. Swapna, S. Mahamuda, A. Srinivasa Rao, M. Jayasimhadri, T. Sasikala, L. Rama Moorthy, Optical absorption and luminescence characteristics of Dy³⁺ doped Zinc Alumino Bismuth Borate glasses for lasing materials and white LEDs, J. Lumin. 139 (2013) 119–124. doi:10.1016/j.jlumin.2013.02.035.



- [12] 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.
- [13] F.X.R. Serna, M.J. De Castro, J.M.F.N.Z. Xiao, Broadband infrared emission of erbium – thulium-codoped calcium boroaluminate glasses, (2010) 263–270. doi:10.1007/s00340-009-3876-2.
- [14] J.D.M. Dias, G.H.A. Melo, T.A. Lodi, J.O. Carvalho, P.F.F. Filho, M.J. Barboza, Thermal and structural properties of Nd²⁺O³-doped calcium boroaluminate glasses, 34 (2016). doi:10.1016/S1002-0721(16)60057-1.
- [15] T. Moeller, *The chemistry of the lanthanides*, 1st January 1973, Arizona, 1975.
- [16] R.M. Viana, M.L. Baesso, A.M. Farias, M. Sandrini, G. Gandra, J.A. Sampaio, S.M. Lima, L. Humberto, C. Andrade, Emission tunability and local environment in europium-doped OH⁻-free calcium aluminosilicate glasses for artificial lighting applications *Ant o*, 156 (2015) 214–219. doi:10.1016/j.matchemphys.2015.03.002.
- [17] M. Peng, G. Hong, Reduction from Eu³⁺ to Eu²⁺ in BaAl₂O₄: Eu phosphor prepared in an oxidizing atmosphere and luminescent properties of BaAl₂O₄:Eu, 127 (2007) 735–740. doi:10.1016/j.jlumin.2007.04.012.
- [18] B. Liu, Y. Wang, J. Zhou, F. Zhang, Z. Wang, B. Liu, Y. Wang, J. Zhou, F. Zhang, Z. Wang, The reduction of Eu³⁺ to Eu²⁺ in BaMgAl₁₀O₁₇: Eu and the photoluminescence properties of BaMgAl₁₀O₁₇: Eu²⁺ + phosphor The reduction of Eu³⁺ to Eu²⁺ in BaMgAl₁₀O₁₇: Eu and the photoluminescence properties of BaMgAl₁₀O₁₇: Eu²⁺ + phosphor, 053102 (2009) 3–8. doi:10.1063/1.3211301.
- [19] Z. Pei, Q. Zeng, Q. Su, The application and a substitution defect model for Eu³⁺ 2 3 Eu²⁺ 2 2 reduction in non-reducing atmospheres in borates containing BO₄ anion groups, 61 (2000) 9–12.
- [20] P. Mingying, D. Ning, Q. Yanbo, W.B. I, W.C. Z, C.D. P, Investigations on Valence-Change Behaviors of Europium Ions in Eu-Doped Aluminate and Silicate Phosphors, (2006) 2–6.
- [21] T.A. Lodi, M. Sandrini, A.N. Medina, M.J. Barboza, F. Pedrochi, A. Steimacher, Dy: Eu doped CaBAI glasses for white light applications, *Opt. Mater. (Amst)*. 76 (2018) 231–236. doi:10.1016/j.optmat.2017.12.043.
- [22] J. Jou, M. Wu, S. Shen, H. Wang, S. Chen, S. Chen, R. Lin, Y. Hsieh, J. Jou, M. Wu, S. Shen, H. Wang, S. Chen, Sunlight-style color-temperature tunable organic light-emitting diode, 013307 (2013) 2007–2010. doi:10.1063/1.3176217.
- [23] E.F. Schubert, J.K. Kim, Solid-state light sources getting smart, *Science* (80-.). 308 (2005) 1274–1278. doi:10.1126/science.1108712.



- [24] L. Ren, X. Lei, X. Du, L. Jin, W. Chen, Y. Feng, Effect of Eu^{2+} concentration on luminescent properties of Ce^{3+} / Tb^{3+} / Eu^{2+} co-doped calcium borosilicate glass for white LED, 142 (2013) 150–154.
- [25] W. H. Zachariasen, THE ATOMIC ARRANGEMENT IN GLASS, 196 (1932) 3841–3851.
- [26] J.E. Shelby, R.M. Slilaty, J.E. Sheiby, R.M. Slilaty, Calcium gallioaluminate glasses Calcium gallioaluminate glasses, 3207 (1990) 3–8. doi:10.1063/1.346371.
- [27] E.R. Shaaban, M. Shapaan, Y.B. Saddeek, Structural and thermal stability criteria of Structural and thermal stability criteria of Bi_2O_3 – B_2O_3 glasses, (2008). doi:10.1088/0953-8984/20/15/155108.
- [28] J. Of, R. Kerner, A model for formation and structural properties of alkali borate glasses, J. Non. Cryst. Solids. 135 (1991) 155–170. doi:10.1016/0022-3093(91)90416-4.
- [29] R.W. Douglas, The structure of simple silicate and borate glasses, 3 (1968) 83–94.
- [30] E.C. Paz, J.D.M. Dias, G.H. a. Melo, T. a. Lodi, J.O. Carvalho, P.F. Façanha 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.
- [31] D.A. Kim, H.A. Abo-Mosallam, H.Y. Lee, G.R. Kim, H.W. Kim, H.H. Lee, Development of a novel aluminum-free glass ionomer cement based on magnesium/strontium-silicate glasses, Mater. Sci. Eng. C. 42 (2014) 665–671. doi:10.1016/j.msec.2014.06.006.
- [32] G. Gao, S. Krolkowski, M. Peng, L. Wondraczek, Tailoring super-broad photoluminescence from Eu^{2+} and dual-mode Eu^{2+} / Eu^{3+} -doped alkaline earth aluminoborate glasses through site-similarity and ligand acidity, J. Lumin. 180 (2016) 234–240. doi:10.1016/j.jlumin.2016.08.025.
- [33] M. Couzi, M. Irion, An Infrared and Raman Study of New Ionic-Conductor Lithium Glasses, J. Solid State Chem. 31 (1980) 285–294.
- [34] E.R. Shaaban, M. Shapaan, Y.B. Saddeek, Structural and thermal stability criteria of Bi_2O_3 – B_2O_3 glasses, 155108 (2008). doi:10.1088/0953-8984/20/15/155108.
- [35] M. Subhadra, P. Kistaiah, Vibrational Spectroscopy 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.
- [36] A.K. Yadav, P. Singh, A Review of Structure of Oxide Glasses by Raman Spectroscopy, (2015). doi:10.1039/c0xx00000x.



- [37] K.S. KUMAR, Study of physical properties of certain Borate glasses, Mahatma Gandhi University, 1993.
- [38] R. Sharma, V. Sharma, P.S. Singh, T. Singh, Effective atomic numbers for some calcium-strontium-borate glasses, *Ann. Nucl. Energy.* 45 (2012) 144–149. doi:10.1016/j.anucene.2012.03.005.
- [39] C. Al, O.B.O.O. Re, X. Wan, Y. Lin, S. Tie, J. Shen, Luminescence and energy transfer in $\text{Dy}^{3+} / \text{Tb}^{3+}$ co-doped, *NOC.* 357 (2011) 3424–3429. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2011.06.011.
- [40] V.P. Klyuev, B.Z. Pevzner, Thermal Expansion and Glass Transition Temperature of Calcium Borate and Calcium Aluminoborate Glasses, *Glas. Phys. Chem.* 29 (2003) 127–136. doi:10.1023/A:1023498823701.
- [41] K.A. Gschneidne Jr, J. Capellen, 1787 -1987 TWO HUNDRED YEARS OF RARE EARTHS, *Rare-Earth Inf. Cent.* (1987).
- [42] R.D. Kiggins, *The Political Economy of Rare Earth Elements*, 2015.
- [43] W.T. Carnal, Energy Level Structure and Transition Probabilities in the Spectra of the Trivalent Lanthanides in LaF_3 , (1995).
- [44] S. Arunkumar, K.V. Krishnaiah, K. Marimuthu, Structural and luminescence behavior of lead fluoroborate glasses containing Eu^{3+} ions, *Phys. B Phys. Condens. Matter.* 416 (2013) 88–100. doi:10.1016/j.physb.2013.02.022.
- [45] Los Alamos National Laboratory Europium, <https://periodic.lanl.gov/63.shtml>, 1943. (2018).
- [46] R. Chakrabarti, M. Das, B. Karmakar, Emission analysis of $\text{Eu}^{3+} : \text{CaO} - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ glass, 353 (2007) 1422–1426. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2006.10.067.
- [47] M. Bettinelli, A. Speghini, M. Ferrari, M. Montagna, Spectroscopic investigation of zinc borate glasses doped with trivalent europium ions, 201 (1996) 211–221.
- [48] H.M. Yang, J.X. Shi, M.L. Gong, A novel red emitting phosphor $\text{Ca}_2\text{SnO}_4 : \text{Eu}^{3+}$, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 917–920. doi:10.1016/j.jssc.2004.12.022.
- [49] R.P. Rao, D.J. Devine, RE-activated lanthanide phosphate phosphors for PDP applications, *J. Lumin.* 89 (2000) 1260–1263.
- [50] S.M. Lima, L. Humberto, J.R. Silva, A.C. Bento, M.L. Baesso, J.A. Sampaio, L. Antonio, D.O. Nunes, Y. Guyot, G. Boulon, Broad combined orange-red emissions from Eu^{2+} and Eu^{3+} doped low-silica calcium aluminosilicate glass, 20 (2012) 59–63.



- [51] A. Herrmann, S. Fibikar, D. Ehrt, Time-resolved fluorescence measurements on Eu 3 + - and Eu 2 + -doped glasses, J. Non. Cryst. Solids. 355 (2009) 2093–2101. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2009.06.033.
- [52] J. Cachia, X. Deschanel, C. Den Auwer, O. Pinet, Enhancing cerium and plutonium solubility by reduction in borosilicate glass, 352 (2006) 182–189. doi:10.1016/j.jnucmat.2006.02.052.
- [53] D. Ehrt, M. Carl, T. Kittel, M. Miiller, W. Seeber, F. Jena, D.- Jena, High-performance glass for the deep ultraviolet range, 177 (1994) 405–419.
- [54] J.A. Jiménez, On the graphite-induced UV transparency in phosphate glasses Jos e, 62 (2016) 42–46. doi:10.1016/j.optmat.2016.09.044.
- [55] J.A. Jiménez, Carbon as reducing agent for the precipitation of plasmonic Cu particles in glass, 656 (2016) 685–688. doi:10.1016/j.jallcom.2015.10.009.
- [56] E. Malchukova, B. Boizot, Divalent Europium in b -Irradiated Aluminoborosilicate Glass, 4007 (2010) 4005–4007. doi:10.1111/j.1551-2916.2010.04209.x.
- [57] J.J. Kane, C. Karthik, R. Ubig, D.P. Butt, W.E. Windes, An oxygen transfer model for high purity graphite oxidation, Carbon N. Y. 59 (2013) 49–64. doi:10.1016/j.carbon.2013.02.053.
- [58] J.J. Kane, C.I. Contescu, R.E. Smith, G. Strydom, W.E. Windes, Understanding the reaction of nuclear graphite with molecular oxygen : Kinetics , transport , and structural evolution, J. Nucl. Mater. 493 (2017) 343–367. doi:10.1016/j.jnucmat.2017.06.001.
- [59] N. Singh, J. Li, An efficient extraction of lead metal from waste cathode ray tubes (CRTs) through mechano-thermal process by using carbon as a reducing agent, 148 (2017).
- [60] X. Sun, S. Wu, X. Liu, P. Gao, S. Huang, Intensive white light emission from Dy 3 + - doped Li 2 B 4 O 7 glasses, J. Non. Cryst. Solids. 368 (2013) 51–54. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2013.03.004.
- [61] 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, 50 (2014) 424–431.
- [62] ©. LEDVANCE, LEDVANCE: as cores de luzes de LED, (2018) 1–3. <https://www.ledvance.com.br/produtos/conhecimentos-sobre-o-produto/nocoes-basicas-do-led/cores-de-luz-do-led/index.jsp> (accessed July 4, 2018).
- [63] R. Vaicekauskas, LEDs IN LIGHTING WITH TAILORED COLOR QUALITY, 20 (2011) 287–301. doi:10.1142/S012915641100660X.



- [64] Q. Sheng, Y. Shen, S. Liu, W. Li, D. Chen, Blue-white tunable luminescence for white light-emitting diodes and wideband near-infrared luminescence from Sm³-doped borophosphate glass, *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012) 1–5. doi:10.1063/1.4743008.
- [65] S. Fan, C. Yu, D. He, K. Li, L. Hu, White light emission from γ -irradiated Ag/Eu co-doped phosphate glass under NUV light excitation, *J. Alloys Compd.* 518 (2012) 80–85. doi:10.1016/j.jallcom.2011.12.138.
- [66] Q. Yan, Y. Liu, W. Wang, G. Chen, Luminescence behaviors of the Eu²⁺ ions in the GeS₂-Ga₂S₃-CsCl chalcogenide glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 357 (2011) 2472–2474. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2010.11.054.
- [67] X. Liu, Y. Wei, H. Guo, Luminescence of Eu-Doped Transparent LuPO₄ Glass-Ceramics, 371 (2013) 369–371. doi:10.1111/jace.12155.
- [68] Q. Jiao, X. Yu, X. Xu, D. Zhou, J. Qiu, Q. Jiao, X. Yu, X. Xu, D. Zhou, J. Qiu, Phenomenon of Eu³⁺ self-reduction induced by B₂O₃ configuration structure in sodiumborate glasses Phenomenon of Eu³⁺ self-reduction induced by B₂O₃ configuration structure in sodiumborate glasses, 043107 (2013). doi:10.1063/1.4816445.
- [69] Z. Lian, J. Wang, Y. Lv, S. Wang, Q. Su, The reduction of Eu³⁺ to Eu²⁺ in air and luminescence properties of Eu²⁺ activated ZnO – B₂O₃ – P₂O₅ glasses, 430 (2007) 257–261. doi:10.1016/j.jallcom.2006.05.002.
- [70] C. Zhu, J. Wang, M. Zhang, X. Ren, J. Shen, Y. Yue, Eu-, Tb-, and Dy-doped oxyfluoride silicate glasses for LED applications, *J. Am. Ceram. Soc.* 97 (2014) 854–861. doi:10.1111/jace.12714.
- [71] S. Liu, G. Zhao, W. Ruan, Z. Yao, T. Xie, J. Jin, H. Ying, Reduction of Eu³⁺ to Eu²⁺ in Aluminoborosilicate Glasses Prepared in Air, 2742 (2008) 2740–2742. doi:10.1111/j.1551-2916.2008.02496.x.
- [72] S. Hun, S. Bae, Y. Gyu, W. Jin, Eu²⁺ / Eu³⁺ -doped oxyfluoride glass ceramics with LaF₃ for white LED color conversion, 41 (2015) 71–74.
- [73] S.M. Lima, L.H.C. Andrade, A.C.P. Rocha, J.R. Silva, A.M. Farias, A.N. Medina, M.L. Baesso, L.A.O. Nunes, Y. Guyot, G. Boulon, Eu²⁺ -doped OH – free calcium aluminosilicate glass : A phosphor for smart lighting, 143 (2013) 600–604.
- [74] H. Bouchouicha, G. Panczer, D. De Ligny, Y. Guyot, M.L. Baesso, L.H.C. Andrade, S.M. Lima, R. Ternane, Synthesis and luminescent properties of Eu³⁺/Eu²⁺-co-doped calcium aluminosilicate glass-ceramics, *J. Lumin.* 169 (2016) 528–533. doi:10.1016/j.jlumin.2014.11.054.



- [75] V.S. Vinila, R. Jacob, A. Mony, H.G. Nair, S. Issac, S. Rajan, A.S. Nair, D.J. Satheesh, J. Isac, X-Ray Diffraction Analysis of Nano Crystalline Ceramic PbBaTiO₃, (2014) 57–65.
- [76] R. JENKINS, R.L. SNYDER, Introduction to X-ray Powder Diffractometry, 1996.
- [77] H.P.. Klug, L.E. Alexander, X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials, (1956) 1956.
- [78] D.A. Skoog, F.J. Holler, R.S. Crouch, Principles of Instrumental Analysis, (1983) 1983. doi:10.1016/S0003-2670(00)84936-3.
- [79] 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, (2008) 424–428. doi:10.1007/s10854-007-9359-5.
- [80] J.C. Maxwell, L.D. Edin, Theory of heat, London: Longmans, 1872.
- [81] A.N. Medina, Thermal relaxation method to determine the specific heat of optical glasses, 304 (2002) 299–305.
- [82] M.A. Ramos, S. Vieira, Low-temperature specific heat of amorphous , orientational glass , and crystal phases of ethanol, (2002) 1–4. doi:10.1103/PhysRevB.66.012201.
- [83] C.Z. Tan, J. Arndt, The mean polarizability and density of glasses, 229 (1997) 217–224.
- [84] M.A.X. Born, Principles of optics, 2003.
- [85] Y. Taki, K. Shinozaki, T. Honma, V. Dimitrov, Journal of Solid State Chemistry Electronic polarizability and interaction parameter of gadolinium tungsten borate glasses with high WO₃ content, J. Solid State Chem. 220 (2014) 191–197. doi:10.1016/j.jssc.2014.08.035.
- [86] X. Zhao, X. Wang, H. Lin, Z. Wang, A new approach to estimate refractive index , electronic polarizability, and optical basicity of binary oxide glasses, 403 (2008) 2450–2460. doi:10.1016/j.physb.2008.01.009.
- [87] D. Jaque, J. García Solé, An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids, 2005.
- [88] D.L. Macadam, Specification of Small Chromaticity Differences, (1943) 18–26.
- [89] E.F. Schubert, Light-Emitting Diodes, Ed. 2, Cambridge-UK: Cambridge Press, 2006.
- [90] Y.A. Ono, Electroluminescent Displays, in: World Sci. Publ. Co. Re. Ltd., 1995.



- [91] 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.
- [92] C. Fan, C. Lin, S. Han, J. Chen, L. Li, Structure, conductive mechanism and doped with Mg²⁺, Cr³⁺ and Ti⁴⁺ by a carbothermal reduction method, 2 (2014) 795–801. doi:10.1039/c3nj01285a.
- [93] 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.
- [94] 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.
- [95] N. Kaur, A. Khanna, Structural characterization of borotellurite and alumino-borotellurite glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 404 (2014) 116–123. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2014.08.002.
- [96] R. Saeif, E. Said, S. Hashim, Y. Saleh, 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.
- [97] J.D.M. Dias, G.H.A. Melo, T.A. Lodi, J.O. Carvalho, P.F.F. Filho, M.J. Barboza, Thermal and structural properties of Nd²⁺/O³⁻-doped calcium boroaluminate glasses, *J. Rare Earths.* 34 (2016) 521–528. doi:10.1016/S1002-0721(16)60057-1.
- [98] 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.
- [99] S. Balaji, P.A. Azeem, R.R. Reddy, Absorption and emission properties of Eu³⁺ ions in Sodium fluoroborate glasses, 394 (2007) 62–68. doi:10.1016/j.physb.2007.02.009.
- [100] K. Biswas, S. Balaji, D. Ghosh, A.D. Sontakke, K. Annapurna, Near-infrared frequency down-conversion and cross-relaxation in Eu²⁺/Eu³⁺-Yb³⁺ doped transparent oxyfluoride glass and glass-ceramics, *J. Alloys Compd.* 608 (2014) 266–271. doi:10.1016/j.jallcom.2014.04.126.
- [101] C. Zhu, D. Wu, J. Liu, M. Zhang, Y. Zhang, Color-tunable luminescence in Ce-, Dy-, and Eu-doped oxyfluoride aluminoborosilicate glasses, *J. Lumin.* 183 (2017) 32–38. doi:10.1016/j.jlumin.2016.11.004.
- [102] A. Cabral, J.M. Rebordão, M.A. Abreu, Edição especial : Lasers e aplicações Os 50 anos do laser em Portugal, VOL. 34 (2011).



- [103] L. Wondraczek, Heavily Eu_2O_3 -doped yttria-aluminoborate glasses for red photoconversion with a high quantum yield: luminescence quenching and statistics of cluster formation, *J. Mater. Chem. C Mater. Opt. Electron. Devices*. 2 (2014) 8678–8682. doi:10.1039/C4TC01447B.
- [104] M.M. Smedskjaer, Y. Yue, Tunable Photoluminescence Induced by Thermal Reduction in Rare Earth Tunable photoluminescence induced by thermal reduction in rare earth doped, (2011). doi:10.1039/C1JM10472A.
- [105] A.M. Farias, M. Sandrini, J.R.M. Viana, M.L. Baesso, A.C. Bento, J.H. Rohling, Y. Guyot, D. De Ligny, L.A.O. Nunes, F.G. Gandra, J. a. Sampaio, S.M. Lima, L.H.C. Andrade, A.N. Medina, Emission tunability and local environment in europium-doped OH--free calcium aluminosilicate glasses for artificial lighting applications, *Mater. Chem. Phys.* 156 (2015) 214–219. doi:10.1016/j.matchemphys.2015.03.002.
- [106] E. Malchukova, B. Boizot, E. Malchukova, B. Boizot, Reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in aluminoborosilicate glasses under ionizing radiation, (2010).
- [107] Y. Ohno, Color rendering and luminous efficacy of white LED spectra, (2004). doi:10.1117/12.565757.
- [108] W. Davis, Y. Ohno, Toward an improved color rendering metric, (2005). doi:10.1117/12.615388.
- [109] Y. Ohno, Spectral design considerations for white LED color rendering, 44 (2005) 1–9. doi:10.1117/1.2130694.
- [110] F. Szabo, P. Bodrogi, J. Schanda, A colour harmony rendering index based on predictions of colour harmony impression, *Light. Res. Technol.* (2009) 165–182. doi:10.1177/1477153509103067.
- [111] B. Kumar, V. Rao, K. Jang, S. Kim, D. Shin, Y. Lee, J. Lim, T. Song, Reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in NaCaPO_4 : Eu phosphors prepared in a non-reducing atmosphere, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 7937–7942. doi:10.1016/j.jallcom.2011.05.044.
- [112] D. Chen, M. Xu, S. Liu, X. Li, $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ dual-emitting glass ceramic for self-calibrated optical thermometry, *Sensors Actuators B. Chem.* 246 (2017) 756–760. doi:10.1016/j.snb.2017.02.159.
- [113] J. Li, B. Lei, J. Qin, Y. Liu, X. Liu, Jinfang Li, ‡ Bingfu Lei, § , † Jinlan Qin, ‡ Yingliang Liu, § , † and Xiaotang Liu § ‡ §, 878 (2013) 873–878. doi:10.1111/jace.12171.
- [114] R. Xie, N. Hirotsaki, N. Kimura, K. Sakuma, M. Mitomo, 2-phosphor-converted white light-emitting diodes using oxynitride / nitride phosphors, 191101 (2007) 1–4. doi:10.1063/1.2737375.



- [115] C.R. Kesavulu, K.K. Kumar, N. Vijaya, K. Lim, C.K. Jayasankar, Thermal , vibrational and optical properties of Eu ³⁺ -doped lead fluorophosphate glasses for red laser applications, Mater. Chem. Phys. 141 (2013) 903–911. doi:10.1016/j.matchemphys.2013.06.021.
- [116] J. Zhang, Y. Long, H. Zhang, B. Sun, phosphors synthesized in air atmosphere for potential white light-emitting deep UV LEDs, J. Alloys Compd. 573 (2014) 312–318. doi:10.1039/c3tc31798f.
- [117] S. Cotton, Lanthanide and Actinide Chemistry, 2006.

Apêndice A

Para a realização das medidas de calor específico foi utilizado um calorímetro de relaxação térmica. O sistema consiste em um reservatório térmico de cobre acoplado em um substrato de prata. A amostra é fixada no substrato de prata por meio de uma pasta térmica. Para evitar a troca de calor com o ambiente são utilizados dois *Shields*, um de cobre que envolve o substrato e outro de aço inox isolando o calorímetro. Ambos os *Shields* possuem um orifício para a entrada do feixe do laser. A ilustração do calorímetro utilizado é mostrada na Figura 46.

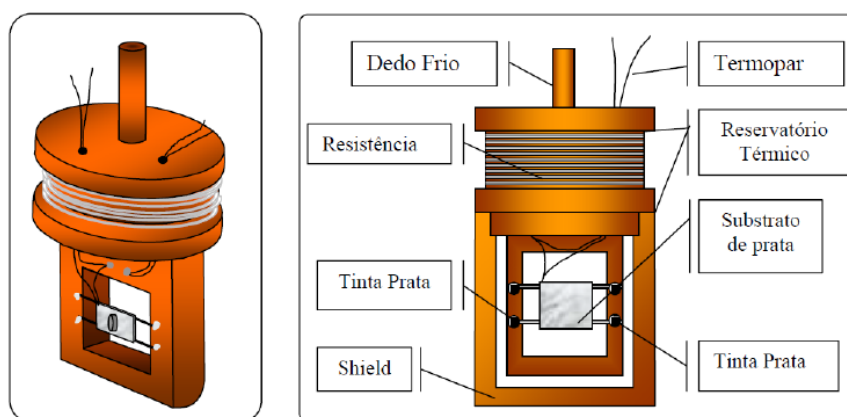


Figura 46. Desenho e detalhamento do calorímetro de relaxação térmica.

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

$$P = C * \left(\frac{d\Delta T}{dT} \right) + K\Delta T \quad \text{Eq. 20}$$

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

$$P = K\Delta T_{Max} \quad \text{Eq. 21}$$



nesse momento, ao interromper a incidência do laser, a energia acumulada no sistema será dissipada. Assim, resolvendo a (Eq. 20) com $P = 0$, o tempo de relaxação é dado por:

$$\tau = \frac{C}{K} \quad \text{Eq. 22}$$

Utilizando-se as Eq.21 e Eq.22 pode-se determinar a capacidade térmica do substrato (C), que é dada por:

$$P = \tau * K = \frac{\tau P}{\Delta T_{Max}} \quad \text{Eq. 23}$$

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

$$C_{amostra} = \frac{C_{sistema} - C_{substrato}}{Massa_{amostra}} = \frac{\frac{P\tau_{sistema}}{\Delta T_{sistema}} - \frac{P\tau_{substrato}}{\Delta T_{substrato}}}{Massa_{amostra}} \quad \text{Eq. 24}$$

Onde $C_{Sistema}$ é a capacidade térmica do sistema medida com o conjunto (substrato + amostra) e $C_{Substrato}$ é a capacidade térmica medida sem a amostra, apenas com o substrato de prata.