



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

KALLEBE DE OLIVEIRA BRITO

**Estudo das propriedades estruturais, ópticas e luminescentes dos vidros PKAI
codopados com Dy^{3+} / Tb^{3+} para dispositivos de iluminação do estado sólido.**

Orientador: Prof. Dr. Alysson Steimacher

Imperatriz – MA
2023



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

KALLEBE DE OLIVEIRA BRITO

**Estudo das propriedades estruturais, ópticas e luminescentes dos vidros PKAI
codopados com Dy^{3+} / Tb^{3+} para dispositivos de iluminação do estado sólido.**

Orientador: Prof. Dr. Alysso Steimacher

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

Área de Concentração: Ciência dos Materiais

Imperatriz – MA

2023



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 mestrado do aluno **Kallebe de Oliveira Brito** apresentada e aprovada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM), em 22/09/2023.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Alysson Steimacher (PPGCM/UFMA) - Presidente e Orientador.

Prof. Dr. Márcio José Barboza (PPGCM/UFMA) - Avaliador interno.

Prof. Dr. Edson Carvalho da Paz (IFMA) - Avaliador externo.

OBS.: Ata de defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se na coordenação do programa da unidade.

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

de Oliveira Brito, Kallebe.

Estudo das propriedades estruturais, ópticas e luminescentes dos vidros PKAl codopados com Dy³⁺ /Tb³⁺ para dispositivos de iluminação do estado sólido / Kallebe de Oliveira Brito. - 2023.

84 f.

Orientador(a): Alysson Steimacher.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais/ccim, Universidade Federal do Maranhão, Imperatriz, 2023.

1. Disprósio. 2. Têrbio. 3. Codopagem. 4. Transferência de Energia. 5. Iluminação de Estado Sólido.
I. Steimacher, Alysson. II. Título.

Dedico este trabalho a
Gerson de Macedo Brito (*in memoriam*)

Tua é, Senhor, a magnificência, e o poder, e a honra, e a vitória, e a majestade; porque teu é tudo quanto há nos céus e na terra; teu é, Senhor, o reino, e tu te exaltaste sobre todos como chefe. E riquezas e glória vêm de diante de ti, e tu dominas sobre tudo, e na tua mão há força e poder; e na tua mão está o engrandecer e dar força a tudo. Agora, pois, ó Deus nosso, graças te damos e louvamos o nome da tua glória.

1 Crônicas 29:11-13

Agradecimentos

Ao Senhor Deus, em quem habita toda a sabedoria e glória, a gratidão do meu coração por todas as oportunidades que tem me dado durante a vida, em especial, pela consolidação desse ciclo formativo tão relevante em minha carreira discente.

Aos meus maravilhosos pais Gerson de Macedo Brito (*in memoriam*) e Ecy de Oliveira Brito por priorizarem minha educação, investindo tempo, esforços e recursos em prol da mesma.

À minha querida esposa, Érica Rebeca, por todo amor, apoio e compreensão a mim concedidos durante todo esse processo.

Aos meus preciosos irmãos, Jordana, Misia, Ana Paula e Gerson Júnior, pelo incentivo incondicional recebido, pelos sábios conselhos e por serem sempre solidários às dificuldades por mim enfrentadas durante essa trajetória. Em nome deles, estendo minha gratidão aos meus cunhados, à minha cunhada e a todos os meus amados sobrinhos.

Ao caro orientador, Prof. Dr. Alysson Steimacher, por ter sido tão receptivo desde meu ingresso no programa, aceitando orientar-me, pelos ensinamentos, direcionamentos, sugestões, instruções, conselhos e pelos oportunos “puxões de orelhas”. Aos demais professores do PPGCM, em especial os professores: Franciana Pedrochi e Márcio Barboza, por toda parcela de ajuda oferecida.

Aos membros do LEOF, em especial, ao amigo que esteve sempre disposto e sempre atento, Otávio, pelas incontáveis ajudas desde a pesagem dos reagentes à síntese dos materiais e por sua admirável postura prestativa e altruísta. À amiga Natacya Dantas, pelos auxílios prestados, em especial na elaboração dos gráficos e na realização de medidas. Ao veterano Glauco, pelos esclarecimentos que contribuíram de forma relevante em parte das discussões apresentadas.

A todos que estiveram envolvidos direta ou indiretamente na realização deste trabalho, muito obrigado.

RESUMO

Neste trabalho são apresentados vidros oxifluorofosfatos denominados PKAl (P_2O_5 -KF- Al_2O_3), dopados com íons Dy^{3+} e codopados com os íons Dy^{3+} e Tb^{3+} . A preparação das amostras ocorreu em fases distintas, as quais são: síntese de uma matriz inédita, dopagem individual com íons Dy^{3+} e Tb^{3+} e codopagem com ambos os íons. A síntese ocorreu pelo método de fusão e resfriamento. As amostras 0,50Dy e 0,50Tb receberam uma concentração fixa de 0,50% em mol de Dy_2O_3 e Tb_4O_7 , respectivamente. Nas amostras codopadas a concentração de Dy_2O_3 foi fixada em 0,50% em mol, enquanto a concentração de Tb_4O_7 variou de 0,25 a 0,75% em mol. A codopagem foi realizada a fim de investigar os possíveis processos de transferência de energia entre os íons Dy^{3+}/Tb^{3+} . Através dos resultados obtidos na difração de raios-X a estrutura amorfa dos vidros foi confirmada. Em consequência da substituição de Al_2O_3 por Dy^{3+} e Tb^{3+} nas amostras dopadas e de P_2O_5 por Tb_4O_7 nas amostras codopadas, verificou-se um aumento na densidade e volume molar dos vidros, o que indica uma modificação na estrutura vítrea. Os resultados para índice de refração revelaram que tanto a dopagem quanto a codopagem não contribuem significativamente para alteração desta propriedade. Os dados de FTIR revelaram as bandas características de vibrações dos grupos fosfatos, AlO_6 e AlO_4 . Mediante o exposto pelo coeficiente de absorção óptica foram identificadas as bandas características dos íons Dy^{3+} e Tb^{3+} e concluiu-se que a absorção dos íons Tb^{3+} nas amostras codopadas obteve uma maior intensidade devido ao aumento na concentração do mesmo. Os espectros de excitação forneceram a região de excitação mais apropriada para os íons Dy^{3+} e Tb^{3+} , sendo elas situadas em 350 nm e 376 nm, respectivamente. Através da escolha da fonte de excitação, detectou-se as emissões características de ambos os íons, sendo 575 nm para Dy^{3+} e 545 nm para Tb^{3+} . Os espectros de luminescência das amostras excitadas 350, 376 e 405 nm revelaram um aumento na emissão das bandas específicas dos íons Tb^{3+} , enquanto para as bandas referentes aos íons Dy^{3+} houve uma diminuição. Através do diagrama de cromaticidade das amostras dopadas e codopadas verificou-se a coloração branco-esverdeada. Os resultados apontam que a série de vidros PKAl dopados e codopados com os íons Dy^{3+} e Tb^{3+} apresentam-se como candidatos promissores para uso no desenvolvimento de dispositivos de iluminação no estado sólido.

Palavras chaves: Disprósio, térbio, codopagem, transferência de energia, iluminação de estado sólido.

ABSTRACT

In this work, oxyfluorophosphate glasses called PKAl (P_2O_5 -KF- Al_2O_3), doped with Dy^{3+} ions and co-doped with Dy^{3+} and Tb^{3+} ions, are presented. Sample preparation took place in different phases, which are: synthesis of an unpublished base, individual doping with Dy^{3+} and Tb^{3+} ions, and co-doping with both ions. The synthesis took place by the technique melting-quenching. Samples doped individually with Dy_2O_3 and Tb_4O_7 both received a fixed concentration of (0.50% mol). For the co-doped samples, the Dy_2O_3 concentration was set at 0.50% in mol, while the Tb_4O_7 from 0.25% to 0.75% in mol. Co-doping was performed in order to investigate possible energy transfer between Dy^{3+}/Tb^{3+} ions. Through the results obtained in X-ray diffraction, the amorphous structure of the glasses was confirmed. As a result of the replacement of Al_2O_3 by Dy^{3+} and Tb^{3+} in the doped samples and of P_2O_5 by Tb_4O_7 in the co-doped samples, there was an increase in the density and molar volume of the glasses, which indicates a change in the glass structure. The results for refractive index revealed that both doping and co-doping do not contribute significantly to change this property. The FTIR data revealed the characteristic bands of vibrations of the phosphate groups, AlO_6 and AlO_4 . Based on what was exposed by the optical absorption coefficient, the characteristic bands of Dy^{3+} and Tb^{3+} ions were identified and it was concluded that the absorption of Tb^{3+} ions in the co-doped samples obtained a greater intensity due to the increase in its concentration. The excitation spectra provided the most appropriate excitation region for Dy^{3+} and Tb^{3+} ions, being located at 350 nm and 376 nm, respectively. By choosing the excitation source, the characteristic emissions of both ions were detected, being 575 nm for Dy^{3+} and 545 nm for Tb^{3+} . The luminescence spectra of the samples excited at 350, 376 and 405 nm revealed an increase in the emission of specific bands of Tb^{3+} ions, while for the bands referring to Dy^{3+} ions there was a decrease. Through the chromaticity diagram of the doped and co-doped samples, the white-green color was verified. The results indicate that the series of PKAl glasses doped and co-doped with Dy^{3+} and Tb^{3+} ions are promising candidates for use in the development of solid-state lighting devices.

Keywords: Dysprosium, terbium, co-doping, energy transfer, solid-state-lighting.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Sítios tetraédricos possíveis em vidros fosfatos [28].	17
Figura 2. Diagrama de energia dos íons Dy^{3+} [61].	21
Figura 3. Espectros de absorção do vidro $MgO-BaO-P_2O_5$ dopado x% mol de Dy^{3+} [65].	22
Figura 4. Diagrama de cromaticidade do vidro fluoroborato dopado com Dy^{3+} [66].	23
Figura 5. Diagrama dos níveis de energia dos íons Tb^{3+} [70].	24
Figura 6. Esquerda: Espectros de emissão do vidro fluorofosfato de zinco dopado com Tb^{3+} . Direita: Variação da intensidade verde e azul em função da concentração de Tb^{3+} [71].	25
Figura 7. Espectros de absorção do vidro TWZ não dopado e com 4,0% em mol de Tb^{3+} [72].	26
Figura 8. Tempos de vida radiativo para o vidro borossilicato com diferentes concentrações de Tb^{3+} .	27
Figura 9. Diagrama de cromaticidade das amostras em função da concentração de Tb^{3+} .	28
Figura 10. Diagrama ternário das amostras PKAl - 44, PKAl - 50 e PKAl - 56.	30
Figura 11. Representação gráfica da luz incidida numa superfície dielétrica sob a condição de Brewster [90].	35
Figura 12. Representação do aparato montado para obtenção do índice de refração dos vidros estudados por meio do método de Brewster [91].	35
Figura 13. Curva de monitoramento da intensidade do feixe refletido na amostra 0,50Dy-0,25Tb.	36
Figura 14. Derivadas primeiras das curvas de monitoramento da amostra 0,50Dy-0,25Tb.	36
Figura 15. Aparato experimental para medida de luminescência em 405 nm [100].	38
Figura 16. Fotografia dos vidros da série PKAl sintetizados.	41
Figura 17. DRX da série de vidros PKAl.	41
Figura 18. Densidade e volume molar das amostras sintetizadas.	42
Figura 19. Espectros de FTIR das amostras: PKAl - Matriz, 0,50Dy e 0,50Tb.	44
Figura 20. Espectros de FTIR das amostras codopadas com íons Dy^{3+} e Tb^{3+} .	45
Figura 21. Valores de T_g , T_x e T_x-T_g para os vidros da série PKAl codopados com Dy^{3+} e Tb^{3+} a partir de DTA.	46
Figura 22. Índice de refração e polarizabilidade eletrônica dos vidros 0,50Dy, 0,50Tb e codopados com Dy^{3+} e Tb^{3+} .	47
Figura 23. Espectros de absorção óptica do vidro PKAl - Matriz.	48
Figura 24. Espectroscopia de absorção óptica das amostras 0,50Dy e 0,50Tb.	49
Figura 25. Espectroscopia de absorção óptica das amostras codopadas com Dy_2O_3 e Tb_4O_7 .	50

Figura 26. Espectros de excitação da amostra 0,50Dy com emissão monitorada em 574 nm.	51
Figura 27. Espectros de excitação da amostra 0,50Tb com emissão monitorada em 545 nm.	51
Figura 28. Esquerda: Espectros de emissão dos íons Dy^{3+} excitados em 350 nm. Direita: Espectros de emissão dos íons Tb^{3+} excitados em 376 nm.	52
Figura 29. Espectros de emissão das amostras codopadas excitadas em 350 nm.	53
Figura 30. Espectros de emissão das amostras codopadas com Dy^{3+} e Tb^{3+} excitadas em 405 nm.	54
Figura 31. Espectros de emissão das amostras codopadas com Dy^{3+} e Tb^{3+} excitadas em 376 nm.	55
Figura 32. Luminescência em função da temperatura para a amostra 0,50Dy.....	56
Figura 33. Luminescência em função da temperatura para a amostra 0,50Dy – 0,50Tb.	57
Figura 34. Luminescência em função da temperatura para a amostra 0,50Dy - 0,75Tb.....	58
Figura 35. Tempo de vida radiativo das amostras 0,50Dy e codopadas.	59
Figura 36. Eficiência de transferência de energia para as amostras codopadas.	60
Figura 37. Rendimento quântico das amostras codopadas.	61
Figura 38. Diagrama de cromaticidade CIE - 1931 para as amostras codopadas excitadas em 350 nm.	62
Figura 39. Diagrama de cromaticidade CIE - 1931 para as amostras 0,50Dy, 0,50Tb e codopadas com Dy^{3+}/Tb^{3+} excitadas em 375nm.	63
Figura 40. Diagrama de cromaticidade CIE - 1931 para as amostras 0,50Dy, 0,50Tb e codopadas com Dy^{3+}/Tb^{3+} excitadas em 405 nm.	64
Figura 41. Espectros de emissão das amostras PKAL: 44, 50 e 56 dopadas com 0,50% em mol Dy_2O_3	83
Figura 42. Espectros de luminescência da amostra 0,50Dy - 2,0Ag sob tratamento térmico de 470° C por um período de até 180 minutos.	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Terras-raras e suas respectivas configurações eletrônicas em estado neutro e estado trivalente. Adaptado de [59]	19
Tabela 2. Códigos das amostras, seu percentual em massa e mol e temperaturas de fusão e tratamento térmico.....	29
Tabela 3. Códigos das amostras PKAl - Matriz, codopadas e seu percentual em massa e mol, respectivamente.	31
Tabela 4. Amostras sintetizadas e suas respectivas densidades volumétricas.....	43
Tabela 5. Valores de Tg, Tx e Tx-Tg para as amostras dopadas individualmente com Dy ³⁺ e Tb ³⁺	45

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
2.1 Vidros oxifluorofosfatos	16
2.2 Íons terras-raras	18
2.2.1 Disprósio	20
2.2.2 Térbio	23
2.3 A codopagem Dy ³⁺ /Tb ³⁺	26
3. MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1 Preparação das amostras	29
3.2 Caracterizações	32
3.2.1 Difração de Raios-X (DRX)	32
3.2.2 Densidade volumétrica (ρ)	32
3.2.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	33
3.2.4 Análise Térmica Diferencial (DTA)	33
3.2.5 Índice de refração	34
3.2.6 Espectroscopia de Absorção Óptica	36
3.2.7 Espectroscopia de Excitação	37
3.2.8 Luminescência	38
3.2.9 Diagrama de Cromaticidade CIE 1931	39
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1 Difractometria de Raios-X - DRX	41
4.2 Densidade Volumétrica e Volume Molar	42
4.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR	44
4.4 Análise Térmica Diferencial - DTA	45
4.4 Índice de Refração e polarizabilidade eletrônica	46
4.5 Coeficiente de Absorção Óptica	48
4.6 Espectroscopia de Excitação	50

4.7 Espectroscopia de luminescência com excitação em 350 nm e 376 nm	52
4.8 Luminescência com excitação em 405 nm	53
4.9 Luminescência com excitação 376 nm	54
4.10 Luminescência em função da temperatura	55
4.11 Tempo de vida radiativo e transferência de energia	58
4.12 Diagrama de Cromaticidade CIE-1931	62
4.12.1 Com excitação em 350 nm	62
4.12.2 Com excitação em 375 nm	63
4.12.3 Com excitação em 405 nm	63
5. CONCLUSÕES	65
6. PERSPECTIVAS	67
7. REFERÊNCIAS	68
APÊNDICE A	83
APÊNDICE B	84

1. INTRODUÇÃO

Os materiais vítreos, amplamente conhecidos pelo homem há pelo menos 7.000 anos e presentes em vastas aplicações, vêm recebendo nas últimas décadas considerável atenção da comunidade científica internacional por suas potenciais aplicações no campo da fotônica, sobretudo para a produção de dispositivos baseados em iluminação no estado sólido, como: diodos emissores de luz branca (WLEDs), que em relação aos seus antecessores, apresentam significativa melhoria, especialmente em desempenho, durabilidade e custo-benefício [1–3]. Os WLEDs possibilitam economizar, por exemplo, enormes quantidades de energia elétrica e reduzir as emissões de carbono em quase 28 milhões de toneladas métricas por ano, globalmente [4].

Entre os possíveis meios para a criação destes dispositivos, está a síntese de matrizes vítreas dopadas com íons terras-raras, que reúne qualidades especiais dos vidros e dos íons terras-raras. Os vidros podem apresentar características como alta transparência, versatilidade nas formas e tamanhos e boa estabilidade térmica, enquanto os íons terras-raras apresentam qualidades fotoluminescentes únicas, devido as transições eletrônicas em grande parte do tipo 4f-4f [5,6].

Íons Dy^{3+} têm sido considerados como centros luminescentes promissores para o desenvolvimento de fontes de luz branca em virtude de apresentarem duas interessantes bandas, sendo uma centrada na região do azul e uma centrada no amarelo, correspondentes às transições $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ e $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ [7–9]. Além disso, os íons Dy^{3+} possuem diferentes picos de absorção e podem atuar como íons sensibilizadores, que atuam absorvendo a radiação eletromagnética e posteriormente transferindo-a para um outro íon denominado ativador [10,11].

Íons Tb^{3+} nos últimos anos receberam grande interesse de pesquisa em função da variedade de aplicações como a construção de lasers, fósforos e tecnologias associadas a luz visível, isso pelo fato de apresentarem algumas interessantes transições, entre as quais está a transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ que corresponde a emissão no verde, centrada em torno 545 nm [12–14]. Embora, os íons Tb^{3+} tenham fraca excitação no UV próximo, estes íons podem ser bem excitados na região do visível. Para potencializar a luminescência de íons Tb^{3+} , diferentes íons são utilizados como sensibilizadores, geralmente incorporados na matriz vítrea, entre os mais conhecidos estão: Dy^{3+} , Sm^{3+} , Ce^{3+} , Yb^{3+} , Eu^{3+} [15,16].

A composição da matriz vítrea é fator primordial na solubilização e na eficiência radiativa dos íons terras-raras. Nessa perspectiva, os vidros oxifluorofosfatos podem apresentar qualidades especiais que os tornam interessantes opções como hospedeiros para íons terras-raras, uma vez que estes vidros apresentam características como: boa estabilidade física e química, menor energia de fônons quando comparados a vidros óxidos, alta transparência no UV-Vis, baixa temperatura de transição vítrea (geralmente abaixo de 450 °C) e alto coeficiente de expansão térmica [17–20].

Neste sentido, o presente trabalho se propõe à síntese e caracterização óptica, estrutural e luminescente dos vidros inéditos da série PKAl, dopados com 0,50% em mol de Dy³⁺, 0,50% em mol de Tb³⁺ e codopados com concentração fixa de 0,50% em mol de Dy³⁺ e variando-se a concentração de Tb³⁺ em 0,25, 0,50 e 0,75% em mol, com o objetivo de analisar suas possíveis aplicações no desenvolvimento de dispositivos de iluminação no estado sólido.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Vidros oxifluorofosfatos

Os vidros oxifluorofosfatos compõem um grupo de vidros que vêm atraindo grande atenção da comunidade científica por apresentarem propriedades térmicas, físicas, ópticas e mecânicas únicas, além da viabilidade econômica para sua síntese, quando comparados a vidros silicatos. Essas propriedades são produto da combinação adequada de qualidades dos vidros óxidos, fluoretos e fosfatos [18,24,25]. Neste trabalho, o vidro PKAl é composto por um formador de rede, sendo este o pentóxido de fósforo (P₂O₅), um intermediário, a saber: óxido de alumina (Al₂O₃) e fluoreto de potássio (KF) atuando como agente modificador, além dos dopantes óxido de disprósio (Dy₂O₃) e óxido de térbio (Tb₄O₇).

Na formação de vidros oxifluorofosfatos estão os presentes componentes óxidos, amplamente conhecidos pela comunidade científica, os quais podem gerar vidros apresentando propriedades como: alta resistência mecânica, boa estabilidade química e térmica [26]. Entre a vasta gama de vidros óxidos existem alguns bastante estudados, os vidros fosfatos, que possuem como formador de rede majoritário o pentóxido de fósforo (P₂O₅), em que a formação da rede vítrea ocorre por meio de um tetraedro PO₄ que é conectado ao restante da estrutura pelo compartilhamento de seus vértices, sendo um destes do tipo ligação dupla e formam uma rede tridimensional [27,28].

Em se tratando de conectividade da rede, a estrutura tetraédrica dos vidros fosfatos é costumeiramente descrita pela notação Q^n , que representa as unidades estruturais básicas formadas pelo tetraedro PO_4 , representadas na Figura 1, onde n ($= 0, 1, 2$ e 3) representam os átomos de oxigênio compartilhando átomos de fósforo por tetraedro (P-O-P) [28–31].

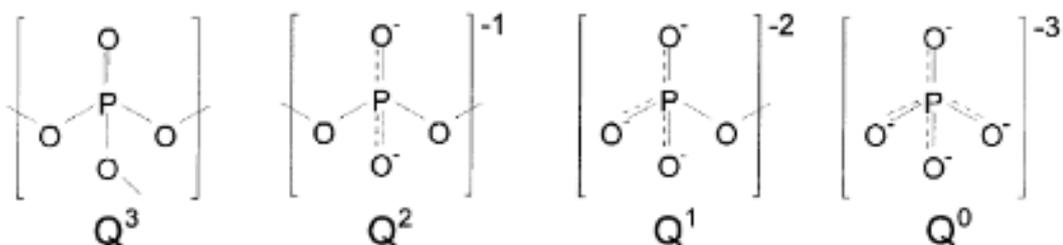


Figura 1. Sítios tetraédricos possíveis em vidros fosfatos [28].

Estes vidros apresentam interessantes propriedades como: alta solubilidade para íons terras-raras, alta faixa de transmissão quando comparados a vidros silicatos, baixa temperatura de transição vítrea, geralmente abaixo de $400\text{ }^\circ\text{C}$, baixo índice de refração e condutividade térmica mais baixa que os vidros de sílica [32–40]. Porém, isso ao custo de apresentarem baixa durabilidade química e maior energia de fônons, de cerca 1155 cm^{-1} [41].

Do mesmo modo, vidros fluoretos têm recebido considerável notoriedade desde a sua descoberta, o vidro fluorozirconato em 1974 [17]. Dentre esses vidros, uma crescente atenção tem sido dedicada de forma particular a vidros fluoretos de metais pesados, em virtude de seu alto potencial para aplicação em dispositivos ópticos [42]. Estes vidros apresentam alta transparência, longa tempo de vida do estado excitado e baixa energia de fônons, porém, apresentam baixa estabilidade térmica e química [18].

Ultimamente, uma expressiva quantidade de estudos foi realizada com a finalidade de investigar a formação de vidros contendo tanto flúor como óxidos [17,43–46]. Recentemente, experimentos demonstraram que a inserção de óxidos, em particular P_2O_5 em alguns tipos de vidros, sobretudo fluoretos, desempenham o papel de componente estabilizador, controlando a tendência de cristalização e separação, além de proporcionarem considerável melhoria na síntese, como uma maior facilidade em verter o fundido [17,47]. O vidro $NaF-Gd_2O_3-P_2O_5$, contendo tanto óxidos como fluoretos, sintetizado por Ravangvong e colaboradores [48], apresentou entre outros resultados, fenômenos de transporte de energia que o torna bom candidato para aplicações em dispositivos ópticos, como um aumento nos espectros de luminescência quando comparado a um vidro óxido [49]. Os autores Melo e colaboradores [50]

concluíram que o vidro de sistema $\text{TeO}_2\text{-BaF}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ apresenta alta solubilidade para íons terras-raras, bem como bandas de absorção mais intensas quando comparados a vidros silicatos, teluretos e fosfatos. Os autores Nardi e colaboradores [51] reportaram que os vidros de sistema $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3\text{-PbF}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ apresentam maior tempo de vida radiativo, bem como as maiores eficiências quânticas em decorrência do aumento de fluoreto de chumbo (PbF_2).

Além de óxidos de fósforo e fluoreto de potássio, um outro agente utilizado nos vidros sintetizados neste trabalho é óxido de alumina (Al_2O_3), que são comumente conhecidos por atuarem como agentes intermediários na rede, elevando de forma relevante a durabilidade e resistência mecânica de uma variedade de sistemas vítreos, entre eles os vidros fosfatos [52]. No estudo realizado por Yue. Y e colaboradores em um sistema vítreo $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ dopado com Nd^{3+} , o aumento de Al_2O_3 dentro da faixa de concentração que varia de 3 a 15% em peso demonstrou melhorar expressivamente as propriedades físicas do vidro como a T_g (temperatura de transição vítrea) em virtude da mudança ocasionada nas unidades de ligações do tipo P-O-P para ligações P-O-Al, formando cadeias ou anéis de fosfato modificadas, que é fator direto de modificação também nas propriedades luminescentes do vidro [53].

2.2 Íons terras-raras

De acordo com o que estabelece a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) os terras-raras compreendem o grupo dos lantanídeos com 17 elementos químicos [54]. Entre os mais conhecidos do grupo, temos o cério (Ce), európio (Eu), térbio (Tb), érbio (Er), itérbio (Yb), neodímio (Nd) e disprósio (Dy). Esses elementos apresentam-se de forma ampla na crosta terrestre e podem ser encontrados sob a forma de íons nos estados bivalente (Ln^{2+}), trivalente (Ln^{3+}) e tetravalente (Ln^{4+}), onde o estado trivalente (Ln^{3+}) é predominante [55]. A tripla ionização (Ln^{3+}) envolve a remoção dos elétrons $6s^2$ e um $4f^n$ que gera cátions com a organização eletrônica $[\text{Xe}] 4f^{(n-1)}$ [56].

Conforme a distribuição eletrônica, os elementos terras-raras possuem o orbital $6s$ ocupado, isto faz com que os orbitais $5d$ e $4f$ se tornem mais estáveis. Associado a isto, a maioria dos terras-raras possuem a camada $4f$ com capacidade para quatorze elétrons apenas parcialmente preenchida, isto possibilita uma diversidade de efeitos espectroscópicos de luminescência [57].

Desta forma, os elétrons da camada $4f$ podem absorver energia e transferi-la para estes níveis incompletos. São através dessas transições que ocorrem o aparecimento de bandas de

absorção e emissão dos íons [57,58] . Estes, quando em contato com matrizes vítreas, podem conferir-lhes ativação de propriedades luminescentes, o que favorece diretamente a formação de um meio ativo para a formação de lasers e diodos emissores de luz branca [58].

Na Tabela 1 é possível observar que os Lantanídeos são caracterizados por um preenchimento progressivo de elétrons no orbital 4f. Ainda sobre esses elementos, é evidenciada a ocorrência do efeito denominado *contração lantanídea*, que ocasiona a diminuição gradativa dos raios atômicos e iônicos com o aumento do número atômico. Esse fenômeno ocorre à medida em que elétrons adicionais vão sendo incorporados aos elementos por meio da subcamada interior parcialmente preenchida [55,59].

A configuração eletrônica dos lantanídeos para o estado fundamental pode ser descrita em função da configuração eletrônica do gás nobre Xenônio (Xe) que é $[\text{Xe}] 4f^N 5s^2 5p^6 6s^2$ com N variando de 0 a 14, sendo a distribuição eletrônica completa do Xenônio [59].

Tabela 1. Terras-raras e suas respectivas configurações eletrônicas em estado neutro e estado trivalente.
Adaptado de [59]

Elemento químico	Número atômico (Z)	Configuração eletrônica	Configuração eletrônica (Ln³⁺)
Cério	58	$[\text{Xe}]4f^1 5s^2 5p^6 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^0 5s^2 5p^6$
Praseodímio	59	$[\text{Xe}]4f^2 5s^2 5p^6 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^1 5s^2 5p^6$
Neodímio	60	$[\text{Xe}]4f^3 5s^2 5p^6 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^2 5s^2 5p^6$
Promécio	61	$[\text{Xe}]4f^4 5s^2 5p^6 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^3 5s^2 5p^6$
Samário	62	$[\text{Xe}]4f^5 5s^2 5p^6 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^4 5s^2 5p^6$
Európio	63	$[\text{Xe}]4f^6 5s^2 5p^6 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^5 5s^2 5p^6$
Gadolínio	64	$[\text{Xe}]4f^7 5s^2 5p^6 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^6 5s^2 5p^6$
Térbio	65	$[\text{Xe}]4f^8 5s^2 5p^6 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^7 5s^2 5p^6$
Disprósio	66	$[\text{Xe}]4f^9 5s^2 5p^6 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^8 5s^2 5p^6$
Hólmio	67	$[\text{Xe}]4f^{10} 5s^2 5p^6 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^9 5s^2 5p^6$
Érbio	68	$[\text{Xe}]4f^{11} 5s^2 5p^6 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{10} 5s^2 5p^6$
Túlio	69	$[\text{Xe}]4f^{12} 5s^2 5p^6 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{11} 5s^2 5p^6$
Itérbio	70	$[\text{Xe}]4f^{13} 5s^2 5p^6 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{12} 5s^2 5p^6$

O campo da luminescência tem tido exponencial crescimento em decorrência da alta demanda por dispositivos ópticos nas últimas décadas. Os terras-raras desempenham papel crucial em aplicações como: guias de ondas planares, amplificadores de fibra óptica e dispositivos de iluminação no estado sólido. Sabe-se há muito tempo que vidros são hospedeiros convenientes para inserção de terras-raras. Vidros dopados com íons terras-raras possuem diversas vantagens, entre as quais estão emissões na região do espectro visível e do infravermelho próximo (NIR) que os tornam excelentes candidatos para a construção de dispositivos ópticos [60].

Neste trabalho, os vidros da série PKAl sintetizados foram dopados e codopados com os íons terras-raras disprósio (Dy^{3+}) e térbio (Tb^{3+}) por meio dos óxidos Dy_2O_3 e Tb_4O_7 , respectivamente.

2.2.1 Disprósio

O elemento químico denominado disprósio, com número atômico 66 foi descoberto no ano de 1886 pelo químico francês Paul-Émile Boisbaudran. Este elemento possui massa atômica de 162,5 g/mol, ponto de fusão 1685 K, ponto de ebulição 2840 K e é predominantemente encontrado no estado de oxidação 3+, podendo ainda apresentar valências 2+ e 4+ [61].

Íons Dy^{3+} têm a configuração eletrônica $[Xe] 4f^{10}6s^2$ e apresentam entre outras, duas fortes transições de emissão, sendo elas ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ correspondente ao dipolo magnético em aproximadamente 485 nm na região do azul e ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ relativa ao dipolo elétrico em aproximadamente 575 nm na região do amarelo [62].

Estes íons apresentam-se como alternativas promissoras para produção de luz branca quando incorporados como dopantes em matrizes vítreas, por apresentarem propriedades ópticas como nítidas linhas de absorção e intensas linhas de emissão de radiação com considerável eficiência em regiões espectrais entre o visível (Vis) e o infravermelho próximo (NIR) sob condições adequadas de excitação. Essas propriedades ocorrem em função da blindagem da camada 4f pelos orbitais $5s^2$ e $6p^2$ [63].

Além disso, a combinação adequada da relação amarelo/azul, que são produto de suas emissões características tornam os íons Dy^{3+} uma alternativa especial para produção de luz branca. Isso é evidenciado no fato de que as linhas que unem as coordenadas CIE-1931 (Commission *Internationale* de l'éclairage) no diagrama de cromaticidade relativos aos

comprimentos de onda do amarelo e azul, geralmente passam pela região de luz branca. Essas coordenadas podem ser sistematicamente aprimoradas variando-se alguns fatores entre os quais podemos citar: concentração do dopante, composição da matriz vítrea e comprimento de onda de excitação [55].

A Figura 2 seguir apresenta o diagrama de energia dos íons Dy^{3+} . Observa-se a presença de 14 transições. Essas transições representam tanto o nível fundamental quanto os níveis mais excitados, sendo elas ${}^6H_{15/2}$ a ${}^6H_{12/2}$, ${}^6H_{11/2}$, ${}^6F_{11/2}$, ${}^6F_{9/2}$, ${}^6F_{7/2}$, ${}^6F_{5/2}$, ${}^6F_{3/2}$, ${}^4F_{9/2}$, ${}^4I_{15/2}$, ${}^4G_{11/2}$, ${}^4G_{11/2}$, ${}^4F_{7/2}$, ${}^4P_{3/2}$, ${}^6P_{7/2}$ e ${}^4M_{17/2}$, respectivamente. São apresentadas ainda algumas das principais linhas de excitação [61].

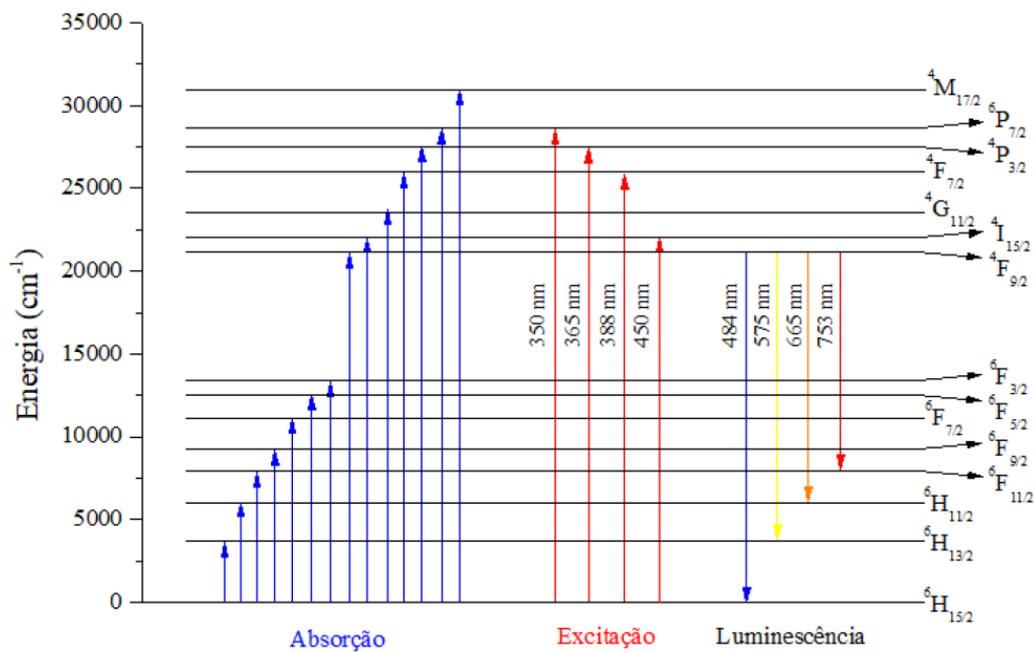


Figura 2. Diagrama de energia dos íons Dy^{3+} [61]

Nas últimas décadas, estudos têm sido realizados a fim de avaliar as propriedades ópticas e espectroscópicas de variados sistemas vítreos dopados com íons Dy^{3+} , com principal objetivo de desenvolvimento de dispositivos de iluminação no estado sólido.

A Figura 3 apresenta os espectros de absorção do vidro $MgO-BaO-P_2O_5$ obtido no estudo realizado por Tariwong e colaboradores [64], onde são apresentadas sete bandas de absorção, centradas em 446, 753, 804, 901, 1092, 1272, 1680 nm, correspondentes às transições ${}^6H_{15/2}$ para ${}^4I_{15/2}$, ${}^6F_{3/2}$, ${}^6F_{5/2}$, ${}^6F_{7/2}$, ${}^6F_{9/2}$, ${}^6F_{11/2}$ + ${}^6H_{9/2}$ e ${}^6H_{11/2}$, respectivamente. Observa-se claramente que a intensidade das bandas de absorção aumenta com o maior teor de concentração de Dy_2O_3 , que varia no intervalo de 0,05% a 2,0% mol [64].

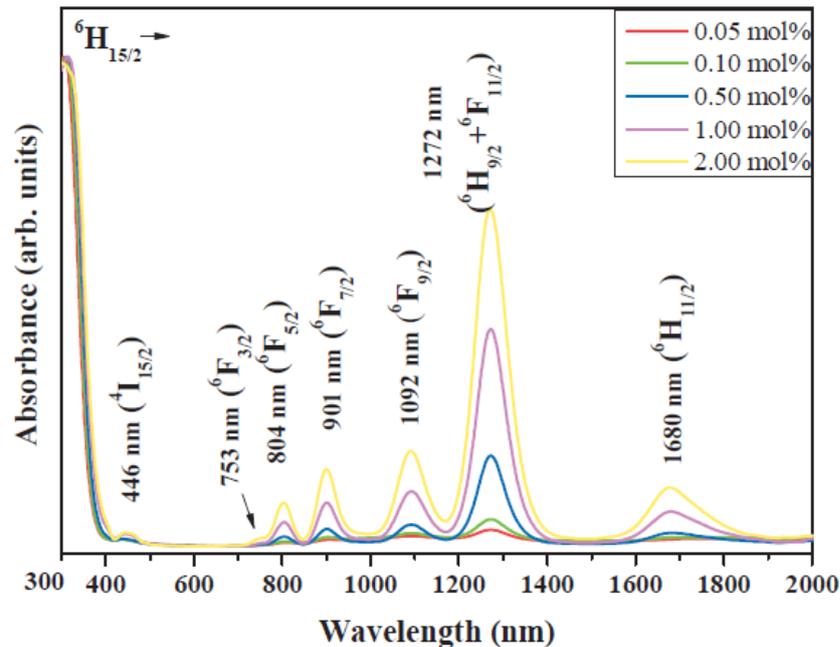


Figura 3. Espectros de absorção do vidro MgO-BaO-P₂O₅ dopado x% mol de Dy³⁺ [65].

O estudo realizado por Lakshinarayana e colaboradores [66] investigou a inserção de Dy³⁺ em seis vidros de sistema fluoroborato, em que a composição variava pela substituição de NaF por LiF. O estudo concluiu que todos os vidros quando excitados em 350 nm apresentaram emissões em 483 nm, 575 nm e 663 nm, características dos íons Dy³⁺ o que comprova a incorporação do dopante pela matriz vítrea. O estudo aponta ainda que as amostras sintetizadas apresentaram temperatura de cor dentro do intervalo de 4466 a 5439 K, apresentando emissões características de branco frio ou branco diurno. Além disso, a amostra L0 apresentou luz branca diurna, com coordenadas (0,345, 0,350), bem próxima do considerado branco ideal (0,33, 0,33).

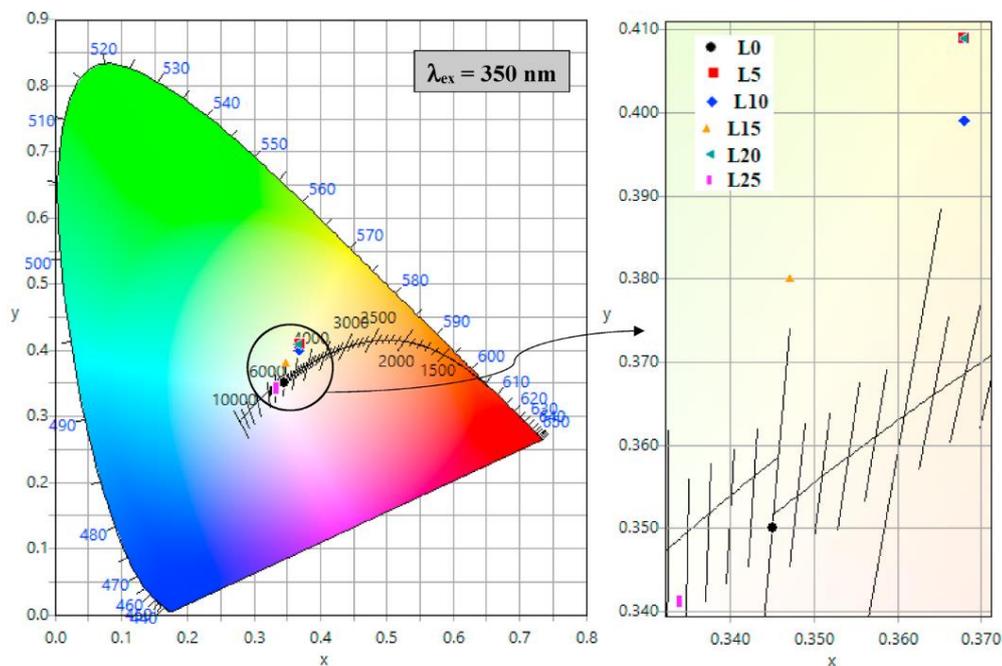


Figura 4. Diagrama de cromaticidade do vidro fluoroborato dopado com Dy^{3+} [66].

Em relação à Figura 4, em que é apresentado o diagrama de cromaticidade CIE-1931 do estudo supracitado, é possível concluir que as emissões de todos os vidros, quando excitados em 350 nm passam pela região da luz branca, o que os torna candidatos promissores para entre outras aplicações, o uso em dispositivos de iluminação no estado sólido como diodos emissores de luz branca sob excitação UV[66].

2.2.2 Térbio

O térbio foi isolado pela primeira vez em 1843 pelo químico sueco Carl Gustav Mosander, em Estocolmo, capital sueca. Este elemento possui número atômico 65, massa atômica 158,9 g/mol, ponto de fusão 1359 °C e ponto de ebulição 3230 °C. Apresenta configuração eletrônica $[Xe] 4f^9 6s^2$ e pode ser encontrado comumente nas valências 3+ e 4+ [56].

Entre os vários íons terras-raras já investigados pelos pesquisadores, íons Tb^{3+} vêm ganhando considerável interesse devido à sua forte luminescência no verde, na qual a intensidade da emissão depende da concentração do dopante, da composição da matriz vítrea hospedeira, do comprimento de onda de excitação e ainda da inserção de outros íons que possam potencializar o espectro de emissão [67].

A emissão característica na cor verde dos íons Tb^{3+} ocorre devido às transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ que estes íons apresentam, habilitando-os para uma série de aplicações entre as quais

estão: LEDs brancos, lasers de estado sólido, fósforos emissores, detectores de nêutrons, dispositivos médicos, fibras amplificadoras, células solares, painéis de exibição de plasma e painéis detectores baseados em silício [13]. Além disso, como o olho humano é mais sensível à cor verde, sinais emitidos nesse comprimento de onda seriam melhor detectados [67].

Estes íons apresentam pelo menos quatro bandas de emissão na região do visível quando excitados em 377 nm. Estas bandas correspondem às emissões em 485 nm (azul), 550 nm (verde), sendo esta a mais intensa, 585 (amarelo) e 623 (vermelho), referentes às transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ e $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$, respectivamente. Devido à sua grande versatilidade em aplicações, grandes esforços vêm sendo concentrados a fim de aumentar sua emissão, que pode ser assim realizada por meio da combinação de outros íons terras-raras atuando como sensibilizadores, entre os quais um bem conhecido e já reportado pela literatura científica é o íon Dy^{3+} que por intermédio de suas bandas de absorção de 350 a 450 nm podem conferir aos íons Tb^{3+} fortes emissões no verde [68,69].

Estes íons apresentam ainda alta eficiência quântica para o nível 5D_4 que é consequência do grande *gap* de energia para o nível 7F_0 , mais baixo, o que evita de forma eficiente um decaimento não radiativo. Na Figura 5 são apresentados, por meio de um diagrama os níveis de energia para íons Tb^{3+} .

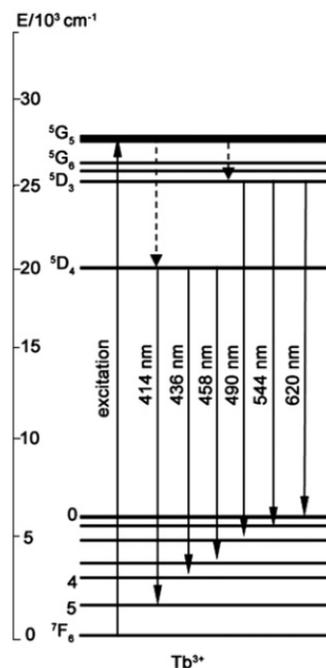


Figura 5. Diagrama dos níveis de energia dos íons Tb^{3+} [70].

Nos últimos anos, diversos trabalhos têm sido realizados com o propósito de analisar as propriedades ópticas dos íons Tb^{3+} . Linganna e colaboradores [71] estudaram o comportamento óptico de um vidro fluorofosfato de zinco variando-se a concentração de Tb^{3+} no intervalo de 0,1%, 0,5%, 1,0% e 2,0% em mol, respectivamente. Por meio da análise da Figura 6, à esquerda, identifica-se que a intensidade dos espectros de emissão aumenta em função da concentração de Tb^{3+} . Os espectros apresentam picos de emissão centrados em 416 nm, 439 nm, e 459 nm, referentes às transições $^5D_3 \rightarrow ^7F_{5,4,3}$ e outros quatro picos centrados em 490 nm, 546 nm, 585 nm e 622 nm, que correspondem às transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6,5,4,3}$, respectivamente.

Na Figura 6, a direita, é possível verificar a variação da intensidade verde e azul, correspondentes às transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ e $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ em função do aumento na concentração de Tb^{3+} na matriz vítrea. Identifica-se que o aumento na concentração de Tb^{3+} afeta a variação no espectro azul, fenômeno que pode ocorrer devido o *quenching* de concentração de 5D_3 , que se torna mais proeminente com a maior concentração de íons Tb^{3+} ocasionando uma diminuição nas distâncias inter-atômicas [71].

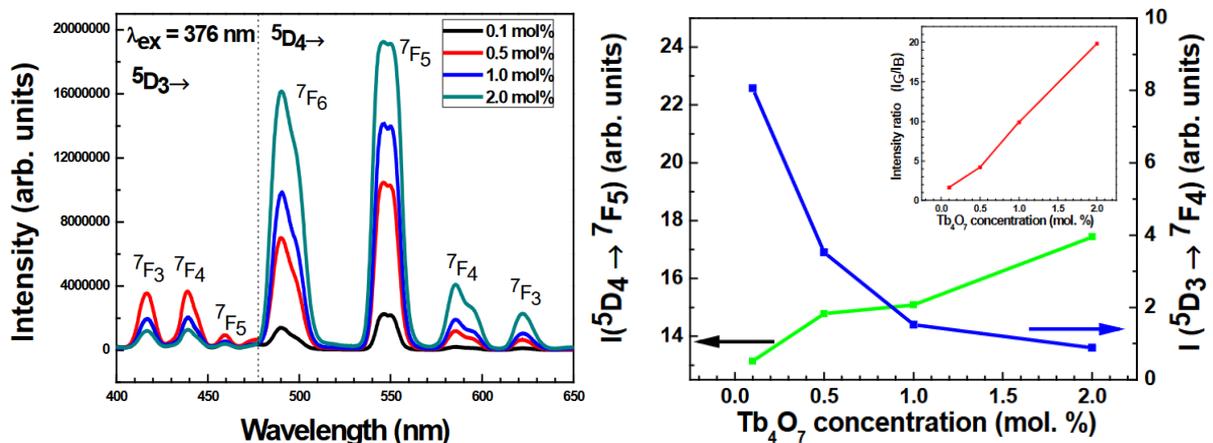


Figura 6. Esquerda: Espectros de emissão do vidro fluorofosfato de zinco dopado com Tb^{3+} . Direita: Variação da intensidade verde e azul em função da concentração de Tb^{3+} [71].

O estudo realizado por Santos e colaboradores [72] avaliou as propriedades espectroscópicas e fototérmicas de íons Tb^{3+} na matriz vítrea. De acordo com o que é proposto pela Figura 7, duas principais bandas de absorção são evidenciadas, sendo uma banda larga em torno de 656 nm, que está diretamente associada à matriz vítrea denominada TWZ e outra banda em 489 nm, concernente às transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$. Verificou-se que para esta região, a absorção aumenta linearmente com a concentração de Tb^{3+} [72].

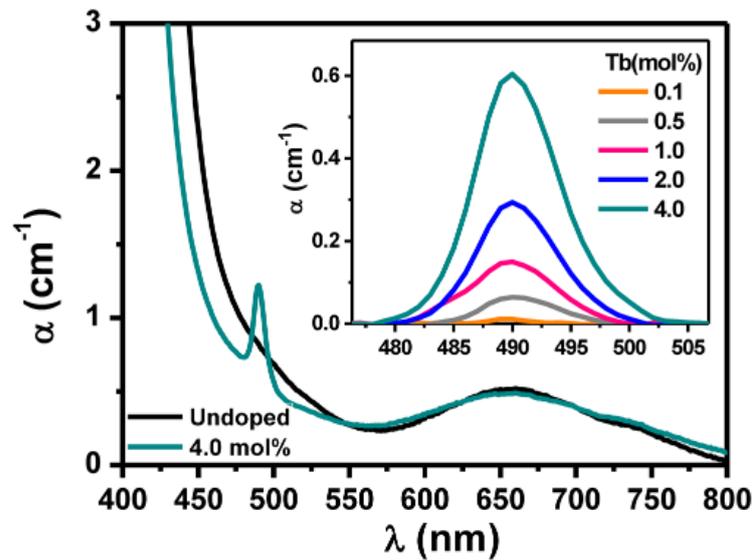


Figura 7. Espectros de absorção do vidro TWZ não dopado e com 4,0% em mol de Tb^{3+} [72].

2.3 A codopagem Dy^{3+}/Tb^{3+}

Já é de conhecimento da comunidade científica, a codopagem com íons Dy^{3+}/Tb^{3+} tanto em alguns sistemas vítreos, quanto em vitrocerâmicas e a evidência de transferência de energia dos íons Dy^{3+} para Tb^{3+} [69,73–76]. Porém, ainda são poucos os estudos que se propuseram a investigar a codopagem em vidros oxifluoretos de sistema fosfato.

Ravita e colaboradores [77] desenvolveram um estudo no qual vidros borossilicatos com Dy^{3+} e Tb^{3+} foram sintetizados, afim da avaliar possíveis processos de transferência de energia dos íons Dy^{3+} para o íons Tb^{3+} . Por meio da Figura 8 é possível observar os tempos de vida radiativo apresentados pelas amostras em função do aumento da concentração de Tb^{3+} .

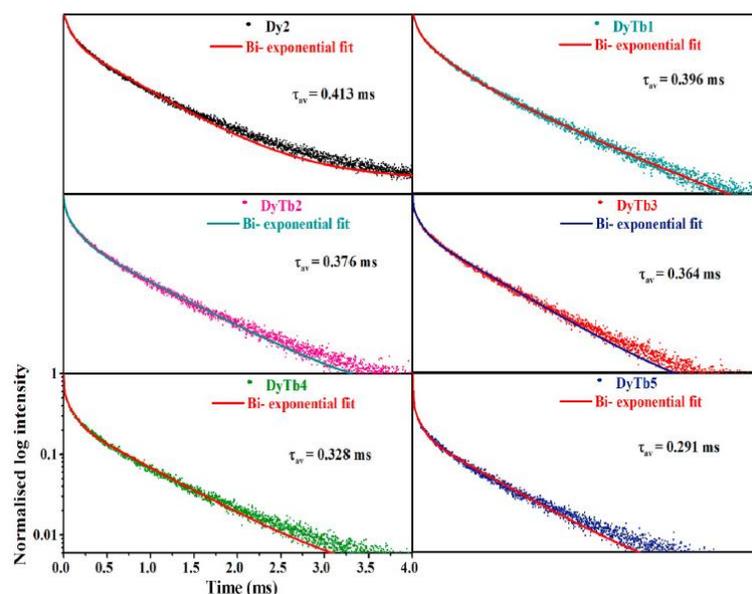


Figura 8. Tempos de vida radiativo para o vidro borossilicato com diferentes concentrações de Tb^{3+} .

A amostra Dy2 refere-se à amostra contendo apenas 0,5% de Dy^{3+} , sem a presença de Tb^{3+} . Enquanto as amostras representadas por DyTb1, DyTb2, DyTb3, DyTb4 e DyTb5, referem-se às amostras dopadas com a concentração fixa de 0,5% em mol de Dy^{3+} e com a variação de 0,25%, 0,50%, 0,75%, 1,0% e 1,25% em mol de Tb^{3+} . Observa-se que em relação à amostra contendo apenas 0,50% em mol de Dy^{3+} e 0,50% em mol de Dy^{3+} codopadas com 1,25% em mol de Tb^{3+} , o tempo de vida teve um decréscimo de 0,413 ms para 0,291 ms, o que representa uma variação de 41,92%, o que comprova a transferência de energia dos íons doador (Dy^{3+}) para o íon aceitador (Tb^{3+}) [77].

Segundo Vijayakumar e colaboradores [78], oito vidros foram preparados com o intuito de avaliar os fenômenos relacionados à codopagem Dy^{3+} e Tb^{3+} . Nestes vidros, a concentração de Dy^{3+} foi fixada em 0,5% em massa, enquanto a concentração de Tb^{3+} assumiu os valores de 0,05%, 0,25%, 0,50%, 1,0% e 2,0% em massa. Por meio do diagrama de cromaticidade do referido estudo, apresentado na Figura 9, observou-se que embora os vidros apresentem emissão característica verde, por ocorrência da dopagem por Tb^{3+} , todos os vidros produzem luz branca esverdeada sendo excitados no comprimento de onda 388 nm.

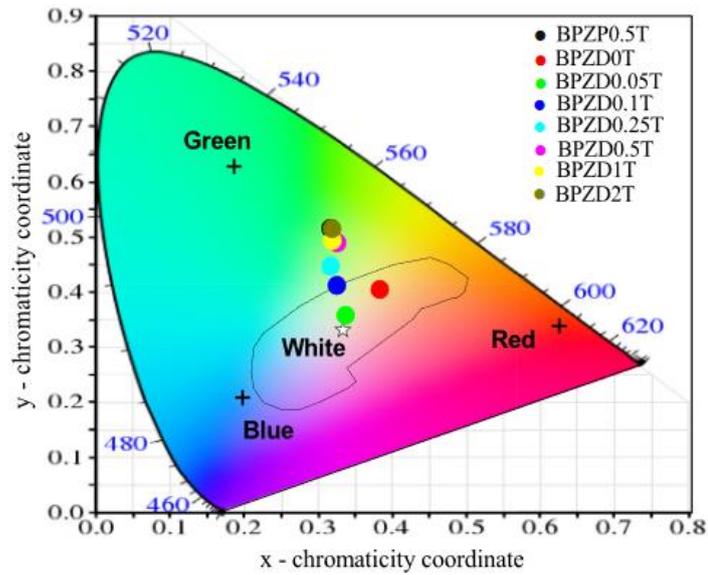


Figura 9. Diagrama de cromaticidade das amostras em função da concentração de Tb^{3+} .

O estudo conclui ainda, tendo em vista o que apresenta o diagrama de cromaticidade CIE-1931, que os vidros contendo 0,50% em massa de Dy^{3+} com 0,25% em massa de Tb^{3+} é o mais adequado para aplicações de luz branca neutra [78].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação das amostras

A síntese dos vidros da série P_2O_3 -KF- Al_2O_3 - Dy_2O_3 - Tb_4O_7 foi realizada na Unidade Preparação e Caracterização de Materiais da Universidade Federal do Maranhão, Campus Imperatriz, Unidade Bom Jesus, nas dependências: Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica e Sala de Preparação de Materiais Vítreos.

Os reagentes utilizados na síntese das amostras foram produzidos pela empresa Sigma-Aldrich, com teor de pureza 99-99,9%, sendo: pentóxido de fósforo (P_2O_5), fluoreto de potássio (KF), trióxido de alumínio (Al_2O_3), trióxido de disprósio (Dy_2O_3) e óxido de térbio (Tb_4O_7).

Na primeira etapa deste trabalho, três vidros inéditos foram produzidos com o intuito, entre outros, de utilizá-los como matrizes hospedeiras para íons terras-raras. Estes vidros foram identificados em função da concentração de fluoreto de potássio, sendo eles: PKAl - 44, PKAl - 50 e PKAl - 56. A composição destes vidros, bem como temperatura de fusão e temperatura de tratamento térmico às quais foram submetidos estão relacionados na Tabela 2.

Tabela 2. Códigos das amostras, seu percentual em massa e mol e temperaturas de fusão e tratamento térmico.

Código da amostra	P_2O_5 (%)		KF (%)		Al_2O_3 (%)		Temperatura de fusão	Temperatura de tratamento térmico
	mol	massa	mol	massa	mol	massa		
PKAl - 44	44	62,30	44	25,50	12	12,20	1300 °C	420 °C
PKAl - 50	38	56,64	50	30,50	12	12,84	1300 °C	420 °C
PKAl - 56	32	50,36	56	36,07	12	13,53	1300 °C	420 °C

A Figura 10 apresenta o diagrama ternário das amostras que foram sintetizadas no presente estudo.

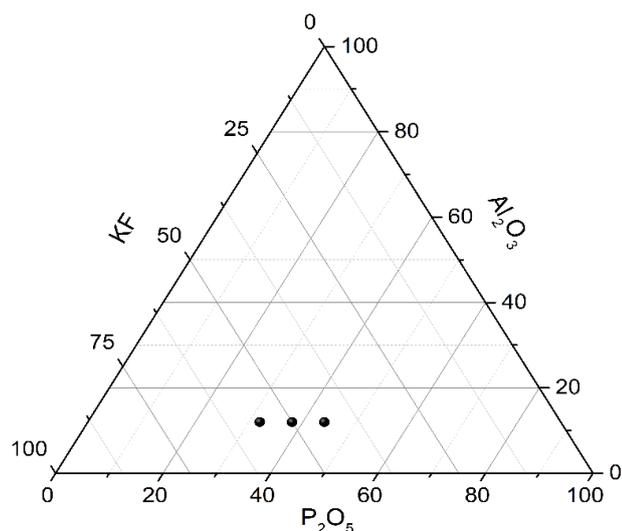


Figura 10. Diagrama ternário das amostras PKA1 - 44, PKA1 - 50 e PKA1 - 56.

Posteriormente, cada uma dessas matrizes vítreas recebeu uma concentração fixa de 0,50% em mol de Dy_2O_3 com o objetivo de avaliar a incorporação de íons terras-raras nestas, e, havendo a incorporação, em qual destas os íons Dy^{3+} apresentariam as maiores intensidades de emissões características.

Desta forma, a matriz escolhida para segunda parte deste trabalho, a dopagem com íons terras-raras Dy^{3+} e Tb^{3+} foi a amostra com a composição $32\text{P}_2\text{O}_5\text{-}56\text{KF}\text{-}12\text{Al}_2\text{O}_3$, a qual será referida a partir daqui apenas como PKA1-Matriz. Em seguida, iniciou-se a etapa de dopagem da matriz vítrea com os íons Dy_2O_3 , Tb_4O_7 e com ambos os íons, respectivamente. As composições referentes às amostras dopadas e codopadas, bem como seus percentuais em massa e mol, estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3. Códigos das amostras PKAl - Matriz, codopadas e seu percentual em massa e mol, respectivamente.

Código da Amostra	P ₂ O ₅ (%)		KF (%)		Al ₂ O ₃ (%)		Dy ₂ O ₃ (%)		Tb ₄ O ₇ (%)	
	mol	massa	mol	massa	mol	massa	mol	massa	mol	massa
PKAl (Matriz)	32,00	50,36	56,00	36,07	12,00	13,57	-	-	-	-
0,50Dy	32,00	49,62	56,00	35,54	11,5	12,81	0,50	2,03	-	-
0,50Tb	32,00	48,63	56,00	34,82	11,5	12,55	-	-	0,50	4,0
0,50Dy - 0,25Tb	31,75	48,42	56,00	34,98	11,5	12,60	0,50	2,00	0,25	2,00
0,50Dy - 0,50Tb	31,50	47,27	56,00	34,42	11,5	12,39	0,50	1,97	0,50	3,93
0,50Dy - 0,75Tb	31,25	46,16	56,00	33,85	11,5	12,20	0,50	1,94	0,75	5,83

Para a síntese dos vidros produzidos neste trabalho, os reagentes foram pesados em uma balança analítica da marca *SHIMADZU*, modelo ATX224, para obtenção de amostras com massa de 7g. Em seguida, os mesmos foram levados a um almofariz de ágata para homogeneização.

Posteriormente, os reagentes já homogeneizados foram transferidos para um cadinho de platina e levados para um forno de atmosfera a ar da marca *JUNG*, onde foram submetidos a uma temperatura de 1300 °C para fusão da mistura. O preparo dos vidros foi realizado pelo método de fusão/resfriamento (*melt-quenching*).

Após a fusão, a massa líquida foi vertida em um molde de aço inoxidável, que havia sido previamente aquecido por um período de 42 minutos, em uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, a uma temperatura abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g), neste caso, 420 °C, para realização do choque térmico.

Posteriormente, a amostra foi removida do molde e levada para tratamento térmico por 300 minutos em um forno da marca *Jung*, a uma temperatura de 420 °C para reduzir as possíveis tensões ou estresse mecânico provocado pelo choque térmico.

Com o intuito de viabilizar as caracterizações, as amostras foram cortadas em formato de fatias, na espessura de ~ 1,2 mm em uma cortadeira de disco diamantado da marca *Nitrocut*. Em seguida, as amostras submetidas à caracterizações ópticas foram polidas em equipamento politriz da marca *Pantec* e modelo *Panlipan U*.

3.2 Caracterizações

3.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios-X caracteriza-se como uma poderosa ferramenta bastante utilizada na pesquisa científica e na indústria para realização de análises quantitativas e qualitativas de fases cristalinas em materiais. Esta técnica é utilizada com a finalidade de determinar a ordem ou periodicidade estrutural de longo alcance dos materiais, o que é fator determinante para caracterizá-los entre materiais amorfos e cristalinos. E, entre os materiais amorfos, estão os vidros, que no padrão de difratometria de raios-X é evidenciado pela ausência de picos agudos ou estreitos [80].

Embora o uso mais comum seja para verificação dos itens citados anteriormente, muitas outras informações podem ser obtidas por meio de configurações específicas de DRX, como: caracterização de soluções sólidas, tamanho e forma de cristalitos, orientações, deformações, etc [80].

Para este trabalho, as medidas foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios-X (LRDX) da Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais (UPCM), na Universidade Federal do Maranhão, campus Avançado, Imperatriz -MA. Para a obtenção dos difratogramas, utilizou-se um difratômetro da marca *Panalytical*, modelo *Empyrean* com intervalo de varredura angular entre 10 e 60° (2 θ) com uma velocidade de 0,02 e tempo de 2 segundos por passo. As amostras foram moídas em um almofariz de ágata e transformadas em pó para a realização das medidas.

3.2.2 Densidade volumétrica (ρ)

Uma das principais propriedades físicas que pode ser obtida de um sólido é a densidade, que se caracteriza como sendo a razão entre a massa e o volume do material. A medida de densidade pode indicar alterações nas estruturas dos materiais, provocadas em virtude da composição, substituição de um componente ou adição de um dopante [81].

A densidade caracteriza-se como um instrumento para verificar mudanças na estrutura dos vidros e pode ser afetada por alguns fatores, como: pela estrutura de amolecimento/compacidade, mudanças na configuração geométrica, número de coordenação e a dimensão dos espaços intersticiais do vidro, etc [82]. A densidade volumétrica ρ é

determinada pela razão entre a massa do corpo pelo seu volume, conforme sugere a equação abaixo [83]:

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

Sendo m_{ar} e $m_{\acute{a}gua}$ as massas das amostras no ar e na água, respectivamente e $\rho_{\acute{a}gua}$ é a densidade da água na temperatura na qual a medida foi realizada. A medida foi executada a uma temperatura de 26 °C, com densidade da água 0,99861 g/cm³, utilizando uma balança analítica *SHIMADZU*, modelo ATX224 com precisão de 0,01 mg.

3.2.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) utiliza o processo matemático (transformada de Fourier) para realizar a conversão de dados brutos (interferograma) no espectro real. O método é utilizado com a finalidade de obter o espectro infravermelho de transmissão ou absorção de uma amostra. O FTIR é capaz de identificar a presença de compostos orgânicos e inorgânicos da amostra, otimizando o processo de identificação e caracterização da mesma [84].

As medidas de FTIR foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica (LEOF), da Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais (UPCM), com auxílio de um espectrômetro da marca *Bruker* modelo Vertex 70v. Para realização da medida, fatias de cada um dos vidros foram moídas e transformadas em pó. Após isso, foram preparadas pastilhas com 1% de KBr do material a ser estudado. A mistura foi inserida em pastilhador e em seguida levada a uma prensa hidráulica, onde foi submetida a uma carga axial de 7 toneladas por um período de 30 segundos e a partir de então foram obtidas pastilhas de 200 mg. A medida foi executada em temperatura ambiente, em uma faixa no intervalo de 400 - 4000cm⁻¹, com resolução de 4 cm.

3.2.4 Análise Térmica Diferencial (DTA)

A Análise Térmica Diferencial - DTA é uma caracterização que permite compreender as propriedades físicas de uma substância em função da temperatura. A técnica consiste em aquecer ou resfriar uma amostra de teste e um material de referência em condições semelhantes

e registrar qualquer diferença de temperatura possível entre a amostra de teste e o material de referência. Essa técnica é muito importante para os vidros pois permite o estudo de fenômenos térmicos como temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_m) e temperatura de cristalização (T_x) [85,86] .

A realização da medida para todas as amostras da série de vidros PKAl foi realizada no Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais Farmacêuticos (LABFARMA) da Universidade Federal do Maranhão, campus Avançado, por meio de um equipamento de DTA *Shimadzu*, modelo DTG-60.

Para realização da medida, os vidros foram cortados em fatias e posteriormente moídos até alcançarem a forma de um pó fino. Feito isso, estes pós com massa de aproximadamente 30 mg foram conformados em um microcadinho de platina e levados ao equipamento para realização da medida, operando em uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e atmosfera inerte de nitrogênio, com vazão igual a $50\text{mL}/\text{min}$.

3.2.5 Índice de refração

O índice de refração é uma das propriedades mais significativas dos sólidos transparentes. Por meio dessa análise, identificam-se fenômenos óptico-elétricos associados à interação entre a matéria e a luz, entre os quais, estão efeito de Faraday, piezoeletricidade, fotoelasticidade, além da possibilidade de monitorar possíveis transições de fase em materiais [87].

Por definição, o índice de refração é a razão entre a velocidade de propagação da luz no vácuo e no material. Desde o início dos anos 1900, vários mecanismos têm sido desenvolvidos para obtenção dessa propriedade, entre os mais conhecidos estão: acoplamento de prisma, ângulo crítico, interferometria e elipsometria [88].

Para realização da medida do índice de refração dos vidros da série PKAl utilizou-se o método de Brewster, que é baseado na Lei de Brewster, que pode ser expressa como a refratividade da luz polarizada que se aproxima de zero enquanto incide no ângulo de Brewster, que é o valor trigonométrico inverso do índice de refração [88]. O ângulo de Brewster existe quando a condição de que a onda refratada (T) forma um ângulo reto, portanto 90° com a onda refletida (R) [89]. Conforme ilustra a Figura 11.

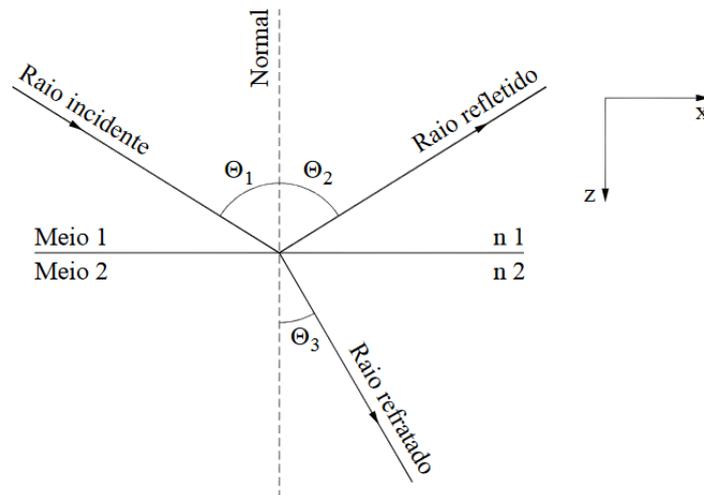


Figura 11. Representação gráfica da luz incidida numa superfície dielétrica sob a condição de Brewster [90].

Para realização da medida um aparato foi montado, sendo composto por: um laser He-Ne não polarizado, com $\lambda = 632,8 \text{ nm}$, um polarizador, um fotodiodo, um microvoltímetro e uma base giratória com um transferidor acoplado, onde a amostra foi fixada, conforme apresenta a Figura 12.

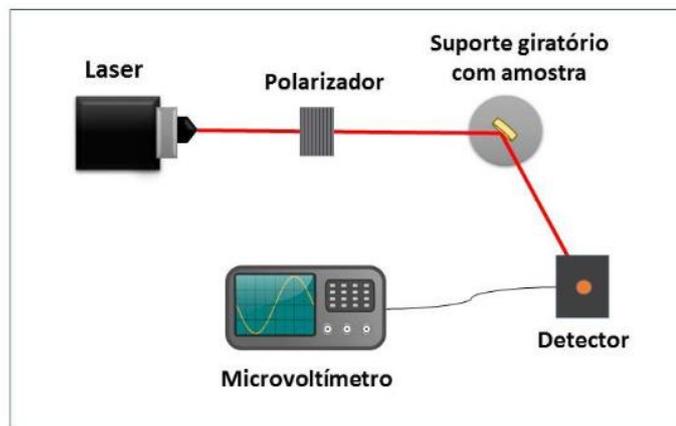


Figura 12. Representação do aparato montado para obtenção do índice de refração dos vidros estudados por meio do método de Brewster [91].

Neste sistema, o feixe de luz paralelo é incidido na amostra que, por sua vez, reflete o feixe para um fotodiodo para obtenção da intensidade, neste caso em mV. Os valores captados pelo microvoltímetro correspondem aos ângulos de incidência que foram obtidos por meio de uma variação na reflexão que varia de um em um grau, para menos e para mais, em relação ao ângulo inicial. Por meio destes valores gera-se uma curva de intensidade, conforme apresentam

as Figuras 13 e 14, onde a derivada primeira desta curva é utilizada para encontrar o ângulo de Brewster. Finalmente, o índice de refração é a tangente do ângulo de Brewster.

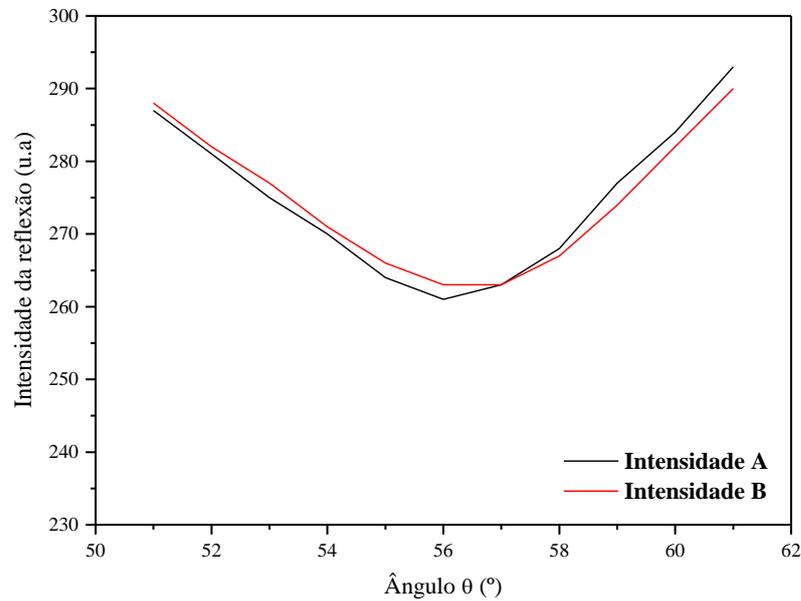


Figura 13. Curva de monitoramento da intensidade do feixe refletido na amostra 0,50Dy-0,25Tb.

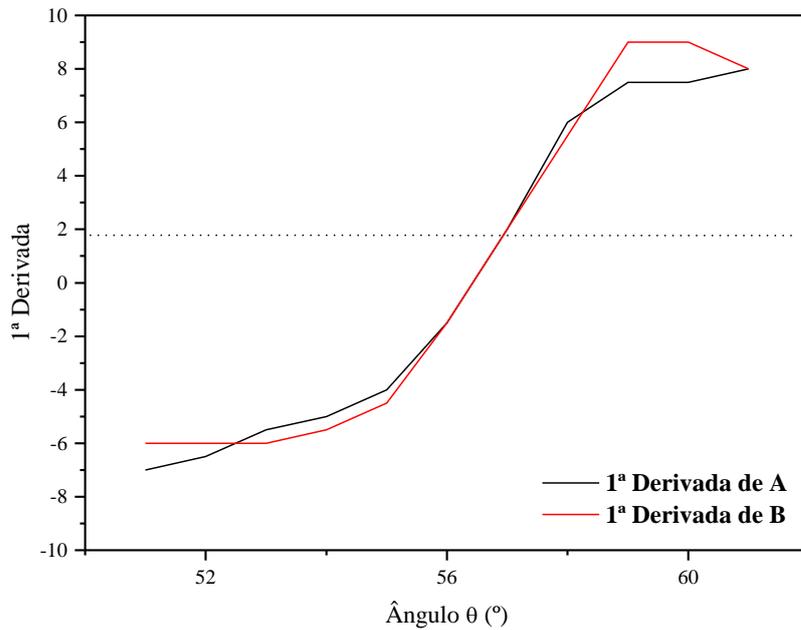


Figura 14. Derivadas primeiras das curvas de monitoramento da amostra 0,50Dy-0,25Tb.

3.2.6 Espectroscopia de Absorção Óptica

A relação entre a luz incidente e a matéria pode revelar comportamentos ópticos de grande interesse para a ciência, especialmente para os materiais vítreos. Ao interagir com a matéria, a luz pode ser refletida, transmitida ou absorvida. Para avaliar as propriedades do

material no que diz respeito à absorção da luz, a técnica denominada espectroscopia de absorção óptica, analisa a dependência da intensidade da onda eletromagnética absorvida pelo material em função do comprimento dessa onda [92].

Por meio da Lei de Lambert-Beer [93], onde I_0 é a radiação incidente sobre o material, I é a radiação por ele transmitida, α é o coeficiente de absorção e l (em cm) é a espessura do material, são detectadas as variações de intensidade de luz transmitida pela amostra em função de entre outros fatores, da distância de propagação da luz dentro do objetivo (caminho óptico) e o coeficiente de absorção do material incidido, neste caso, o vidro.

$$\log \frac{I_0}{I} \alpha l = A \quad (2)$$

Utilizando um espectrofotômetro UV-VIS-NIR da marca *SHIMADZU*, modelo UV-3600, equipamento situado no Laboratório de Espectroscopia de Óptica e Fototérmica (LEOF – II), da Universidade Federal do Maranhão, Campus Bom Jesus, seguindo-se o intervalo de 250 a 3000 nm, foram gerados os gráficos de absorbância por comprimento de onda. Conhecendo-se a absorbância e a espessura do material, foi possível realizar a medida de absorção óptica do material mediante a seguinte equação [94]:

$$\beta = \frac{(A \cdot 2,303)}{l} \quad (3)$$

Em que, β é o coeficiente absorção óptica do material, A é absorbância e l é a espessura da amostra.

3.2.7 Espectroscopia de Excitação

O espectro de excitação de fluorescência de um material tem a finalidade de caracterizar a distribuição de elétrons da molécula no estado excitado. A excitação tem equivalência à absorção, pois é após absorção que a molécula atinge o estado excitado [95]. O espectro de excitação de um fluróforo pode ser obtido monitorando a emissão de fluorescência de maior intensidade, enquanto o fluróforo é excitado por um grupo de comprimentos de onda de excitação consecutivos [96,97]. A excitação é induzida por um monocromador em vários comprimentos de onda de excitação e a intensidade da fluorescência emitida é medida em função do comprimento de onda.

Por meio desta medida, obtêm-se o estado mais excitado do material observando-se onde o mesmo apresenta bandas ou picos mais intensos e por consequência disso, escolher o comprimento de onda ideal.

Os espectros de excitação foram obtidos com um espectrofluorímetro da marca *SHIMADZU*, modelo RF-6000, situado na Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais Farmacêuticos, da Universidade Federal do Maranhão, na Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais. Os espectros foram observados com monitoramento de emissão em 575 nm e variando-se a excitação no intervalo de 300 a 500 nm.

3.2.8 Luminescência

A luminescência é a emissão da radiação eletromagnética na faixa óptica da luz visível, ultravioleta ou infravermelho que um material apresenta após absorver energia de excitação. Absorção de energia de excitação ocorre por meio dos elétrons, e, quando isto ocorre, estes elétrons tendem a adquirir um maior estado energético, e após retornarem para o estado de menor energia, podem decair emitindo radiação [98,99].

As medidas de luminescência com excitação em 350 nm e 376 nm foram realizadas por meio de um espectrofluorímetro da marca *SHIMADZU*, modelo *RF-6000* alocado no Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais Farmacêuticos, da Universidade Federal do Maranhão, na Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais.

As medidas de luminescência em 405 nm foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica I, da Universidade Federal do Maranhão, Campus Imperatriz, com auxílio do aparato experimental apresentado na Figura 15.

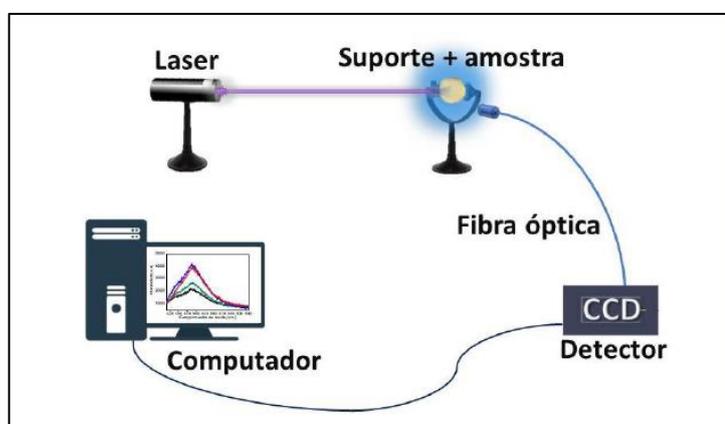


Figura 15. Aparato experimental para medida de luminescência em 405 nm [100].

O aparato é composto por um laser de diodo com potência nominal de 100mW, um suporte para fixação da amostra e um espectrofotômetro da marca *Ocean Optics*, modelo USB 2000 + XR1-ES, conectado a um computador.

3.2.9 Diagrama de Cromaticidade CIE 1931

A visão humana é capaz de detectar radiação eletromagnética no intervalo que varia de 400 a 700 nm. O que é compreendido como cor, é na verdade um conjunto de estímulos eletromagnéticos que chegam à retina por meio de emissões ou reflexões que os corpos produzem. A retina faz a captação desses estímulos com a colaboração de células especializadas, que são sensíveis às frequências do espectro visível, conhecidas como cones [101,102].

Através destes cones, divididos em três tipos distintos, são captados predominantemente os comprimentos de onda centrados em 670 nm, 536 nm e 430 nm, que correspondem à região do vermelho, verde e azul, respectivamente, que combinados, podem formar uma gama cores sensíveis ao olho humano [101,102].

Em 1931 surge o primeiro espaço de cores, universalmente aceito, com a finalidade de ser utilizado como um sistema de referência, padronizado pela *Commission internationale de l'éclairage* (Comissão Internacional de Iluminação). Este espaço surgiu com a finalidade de simular diretamente a sensibilidade dos três tipos de cones encontrados na retina humana [103].

Como era muito difícil representar um espaço tridimensional, um diagrama de duas dimensões foi montado, denominado diagrama de cromaticidade, que são dispostas em função dos valores triestímulos das cores vermelho (X), verde (Y) e azul (Z) [100,103]. As coordenadas de cromaticidade são obtidas por meio das equações [104]:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \qquad y = \frac{Y}{X + Y + Z} \qquad (4)$$

nas quais é possível dispensar a terceira coordenada Z, desde que $Z = 1 - x - y$ [103]. Finalmente, fazendo-se uso das coordenadas (x,y), determina-se a cor.

3.2.10 Tempo de vida radiativo

O tempo de vida radiativo pode ser definido como o período em que elétrons, após serem excitados e conseqüentemente elevados a níveis de maior energia, permanecem nestes níveis até retornarem ao seu estado fundamental [105].

As medidas de tempo de vida radiativo foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia de Materiais Funcionais – LEMAF, do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, campus São Carlos. Para realização destas, um espectrofluorímetro da marca *Horiba*, modelo *Fluorog – 3* foi utilizado, monitorando a banda de emissão centrada em 575 nm com excitação em 350 nm.

3.2.11 Rendimento quântico

O rendimento quântico de luminescência pode ser definido como a razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos pelas amostras [106].

A realização das medidas de rendimento quântico das amostras sintetizadas foi realizada no Laboratório de Espectroscopia de Materiais Funcionais – LEMAF, do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, campus São Carlos. Para realização destas, um espectrofluorímetro da marca *Horiba*, modelo *Fluorog – 3*, com excitação observada no intervalo inicial de 350 e final de 360 nm. Além de analisar as emissões no intervalo de 400 a 690 nm.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 16 são apresentados os vidros da série PKAl após serem cortados no formato de fatias, polidos e com espessura média de 1,2 mm. As amostras apresentam alta transparência, cor levemente amarelada, com intensidade de cor reduzida à medida em que se aumenta a concentração de Tb_4O_7 . Com base ainda na Figura 16, as amostras sintetizadas não apresentam estrias, cristalitos e fissuras visíveis.

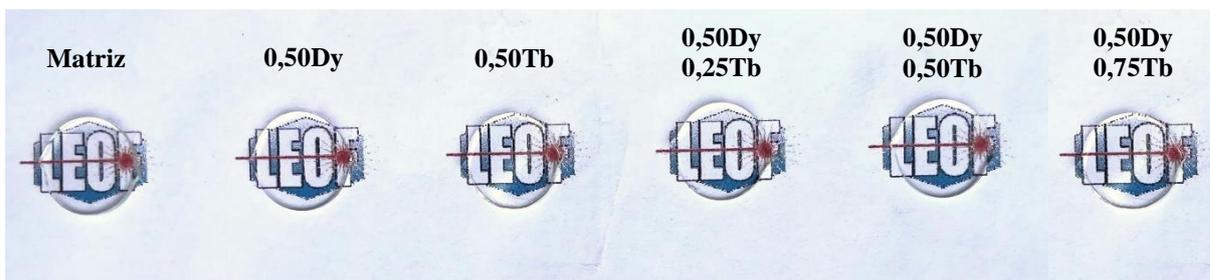


Figura 16. Fotografia dos vidros da série PKAl sintetizados.

4.1 Difratomia de Raios-X - DRX

A Figura 17 apresenta os difratogramas das amostras sintetizadas e conclui-se que não há evidências de qualquer fase cristalina, isto pode ser justificado pela ausência de picos agudos, típicos de desordem estrutural de longo alcance, o que comprova a natureza amorfa das amostras sintetizadas [107].

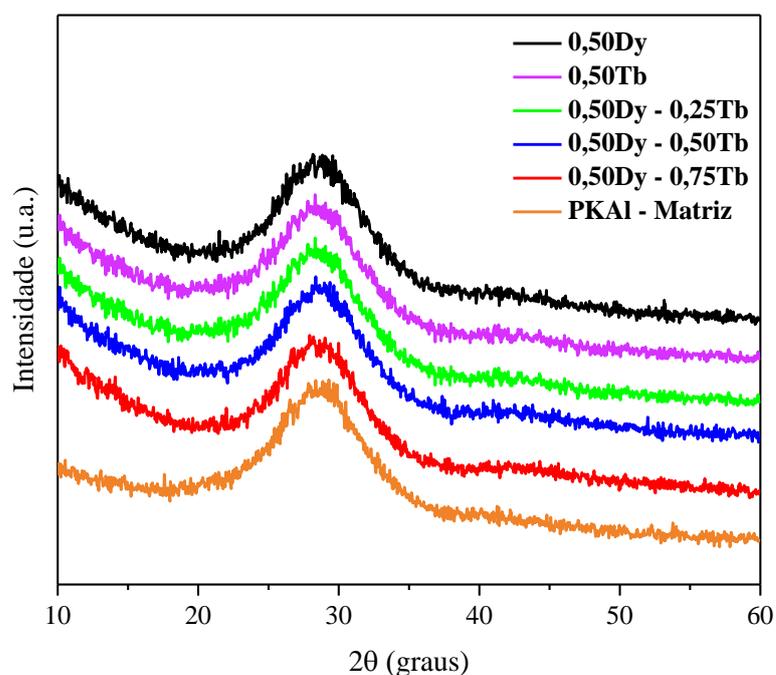


Figura 17. DRX da série de vidros PKAl

Com base no que é apresentado em cada um dos difratogramas acima, a natureza amorfa da estrutura é confirmada mesmo diante da dopagem e codopagem com íons Dy^{3+} e íons Tb^{3+} . Com isto, pode-se afirmar que diante do teor percentual escolhido para a dopagem das amostras, não existem evidências estruturais de cristalização.

Além do mais, a banda larga aparente em torno de 28° , evidenciada em todas as amostras sintetizadas no presente estudo, apresenta comumente este perfil ou semelhante em vidros oxifluoretos reportados em outros trabalhos científicos [108,109].

4.2 Densidade Volumétrica e Volume Molar

São apresentados na Figura 18 os resultados obtidos para a densidade volumétrica e volume molar para as amostras: Matriz e codopadas com $\text{Dy}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$, em que a concentração de Dy_2O_3 foi fixada em 0,50% em mol e a concentração de Tb_4O_7 variou em 0,25, 0,50 e 0,75% em mol.

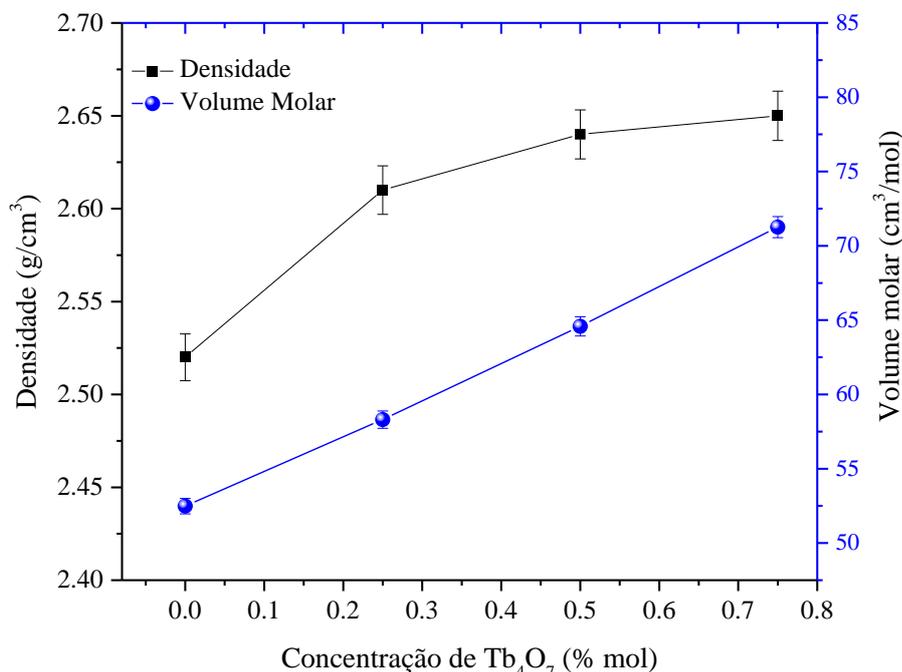


Figura 18. Densidade e volume molar das amostras sintetizadas.

Em vista ao que é apresentado na Figura 18, percebe-se um aumento na densidade dos vidros em função do aumento da incorporação de íons Tb^{3+} . Para uma melhor compreensão desse aumento, são dispostos na Tabela 4 os valores de densidade para cada uma das amostras, incluindo as dopadas individualmente. Vale ressaltar, que a amostra PKA1 - Matriz não contém

a inserção de nenhum elemento terra-rara. Na Tabela 4 são apresentados os valores de densidade volumétrica de todas as amostras sintetizadas.

Tabela 4. Amostras sintetizadas e suas respectivas densidades volumétricas.

AMOSTRA: (Código)	DENSIDADE VOLUMÉTRICA: (g/cm³)	VOLUME MOLAR: (cm³/mol)
PKAl – Matriz	2,5215	48,64
0.50Dy	2,5541	52,56
0,50Tb	2,5823	58,80
0,50Dy – 0,25Tb	2,6107	58,35
0,50Dy – 0,50Tb	2,6405	64,58
0,50Dy – 0,75Tb	2,6502	71,29

Para as amostras codopadas com Dy³⁺/Tb³⁺, a tendência no aumento da densidade ainda é evidenciada, uma vez que nestas, apesar do percentual de Dy₂O₃ manter-se fixo, a inserção de Tb₄O₇ ocorre em função da substituição de P₂O₅. Essa tendência pode ser compreendida comparando as massas molares de P₂O₅ e Tb₄O₇, que são de 283,889 g/mol e 747,69 g/mol, respectivamente, sendo neste caso, o aumento da densidade volumétrica, esperado [110,111].

Outro aspecto a ser considerado é que, tanto nas amostras 0,50Dy e 0,50Tb, em que a inserção de Dy₂O₃ e Tb₄O₇ ocorrem em substituição da concentração de Al₂O₃, quanto nas amostras codopadas com ambos os íons, a densidade de cada um dos elementos é fator determinante. Enquanto a densidade de Al₂O₃ é de 2,39g/cm³, as densidades de Dy₂O₃ e Tb₄O₇ são de 7,8 e 7,3 g/cm³, respectivamente. Para o caso das amostras codopadas, em que P₂O₅ é substituído por Tb₄O₇, deve-se considerar também a densidade de P₂O₅, que é de 3,95 g/cm³.

Ainda que comumente o comportamento do volume molar seja inversamente proporcional ao da densidade, evidencia-se também um aumento no que se diz respeito as amostras dopadas individualmente e codopadas em relação à amostra matriz. Isso pode estar relacionado ao fato de que os íons Dy³⁺ e Tb³⁺ atuam como agentes modificadores de rede, promovendo a formação de oxigênios não ligados, o que ocasiona a eliminação da ligação entre oxigênio e cátion [61]. Isso pode ocasionar um aumento na quantidade de espaços preenchidos

por fração de vidro [112–114]. Esse comportamento é observado também em outros sistemas vítreos [115–117].

4.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR

Na Figura 19 são apresentados os espectros de FTIR para as amostras PKAl – Matriz, 0,50Dy e 0,50Tb. A Figura 20 por sua vez, apresenta os espectros de FTIR para as amostras codopadas com Dy_2O_3 e Tb_4O_7 . O intuito é avaliar possíveis alterações nos grupos funcionais em decorrência da inserção dos íons Dy^{3+} , Tb^{3+} e ambos os íons.

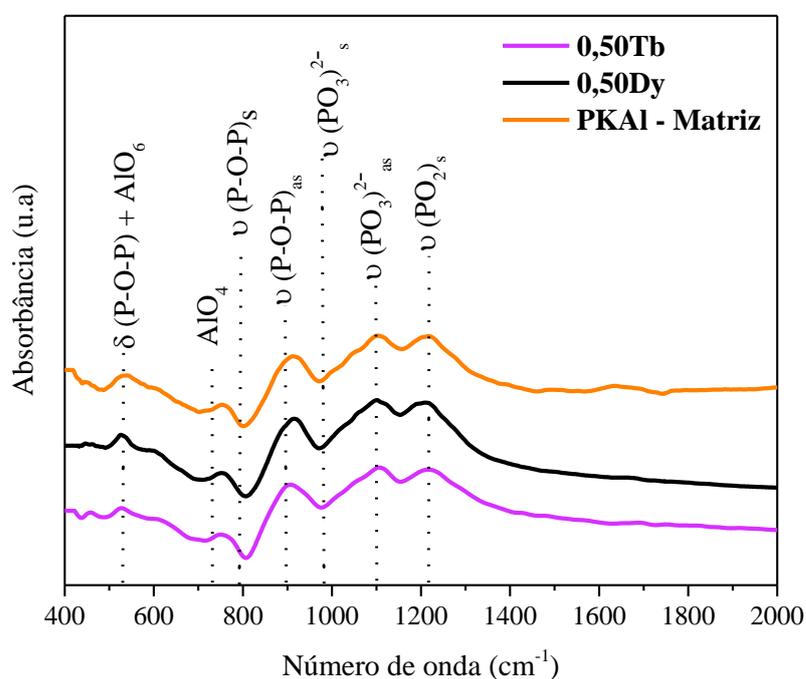


Figura 19. Espectros de FTIR das amostras: PKAl – Matriz, 0,50Dy e 0,50Tb.

Por meio da Figura 19, é possível avaliar que a banda em cerca de 529 cm^{-1} é atribuída como a vibração de flexão das unidades δ (P-O-P) e a vibração do grupo AlO_6 , enquanto que em 723 cm^{-1} é apresentada a vibração para o grupo AlO_4 . As bandas situadas em 789 cm^{-1} , 914 cm^{-1} , 1098 cm^{-1} e 1198 cm^{-1} referem-se respectivamente ao estiramento simétrico das pontes P-O-P, estiramento assimétrico das pontes P-O-P em configurações de metafosfato, estiramento assimétrico as pontes P-O-P em configurações de pirofosfato e estiramento simétrico das bandas P-O-P [118–124].

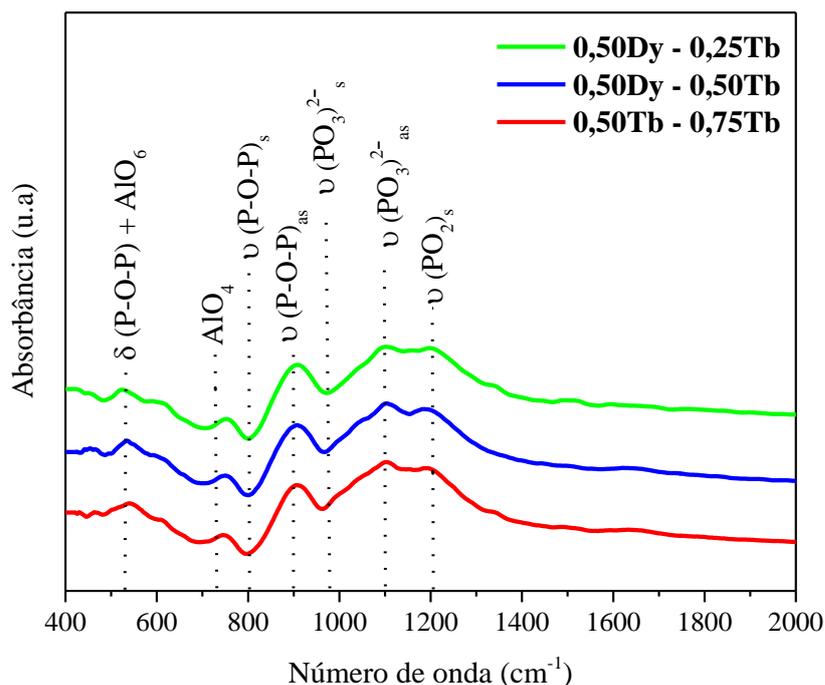


Figura 20. Espectros de FTIR das amostras codopadas com íons Dy^{3+} e Tb^{3+} .

Analisando a Figura 20, percebe-se uma possível mudança na conectividade da rede em função da inserção de Tb^{3+} pode ser evidenciada pela atenuação das bandas que estão presentes nos vidros: PKAl - matriz, 0,50Dy e 0,50Tb no intervalo centrado entre 1150 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} . Uma justificativa para isso é que a inserção progressiva de Tb^{3+} pode levar a uma mudança na conectividade da rede de fosfato pelo surgimento de oxigênios não ligados (NBO's) [125,126].

4.4 Análise Térmica Diferencial – DTA

A Tabela 5 revela os resultados obtidos para as temperaturas de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_x) e estabilidade térmica ($T_x - T_g$) para as amostras dopadas e a Figura 26 para as amostras dopadas individualmente com Dy^{3+} e Tb^{3+} .

Tabela 5. Valores de T_g , T_x e $T_x - T_g$ para as amostras dopadas individualmente com Dy^{3+} e Tb^{3+} .

AMOSTRA: (Código)	T_g (°C) (± 5 °C)	T_x (°C) (± 5 °C)	$T_x - T_g$ (°C) (± 10 °C)
0,50Dy	418	550	132
0,50Tb	412	517	105

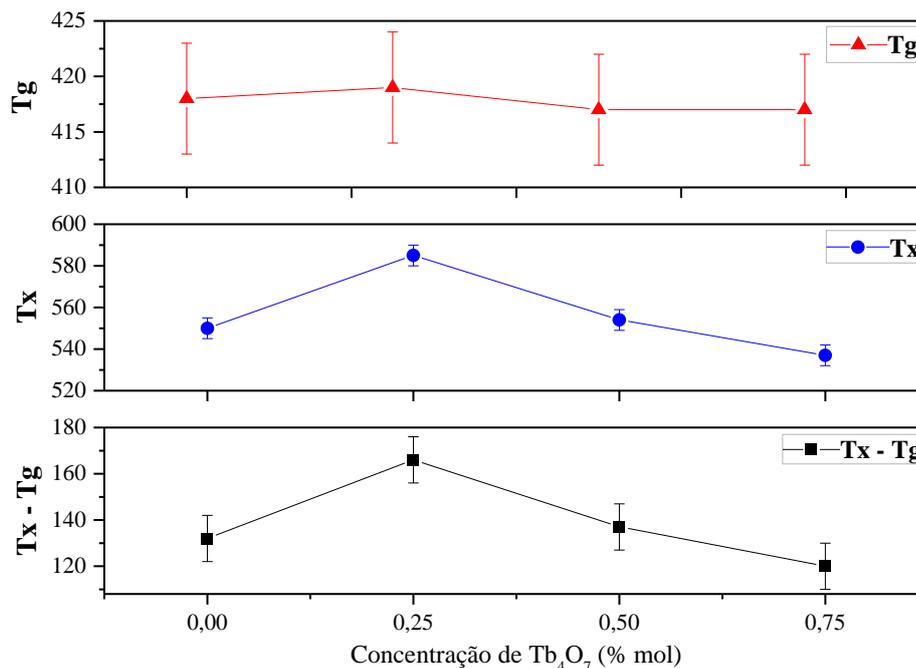


Figura 21. Valores de T_g, T_x e T_x-T_g para os vidros da série PKAl codopados com Dy³⁺ e Tb³⁺ a partir de DTA.

É possível concluir através da Figura 21 que a temperatura de transição vítrea para a série de vidros não varia com o aumento na incorporação de Tb₄O₇. Os valores obtidos em T_x-T_g sugerem que a estabilidade térmica dos vidros varia de forma decrescente com a incorporação de de Tb₄O₇, fenômeno este que está intimamente ligado a alteração na rede vítrea. Mesmo diante disto, os vidros sintetizados neste trabalho apresentam boa estabilidade térmica (>120°C), ligeiramente maior que as apresentadas em vidros boratos [129–131], fluoretos [132] e fosfatos [133].

4.4 Índice de Refração e polarizabilidade eletrônica

A Figura 22 exibe os valores obtidos para o índice de refração e para a polarizabilidade eletrônica das amostras. Em relação ao índice de refração, percebe-se uma leve tendência de aumento, que varia de 1,49 (PKAl – Matriz) para 1,51 (0,50Dy – 0,75Tb). Diante disto, temos que os vidros da série PKAl apresentam baixos índices de refração, quando comparados a vidros borossilicatos [134], germanatos [135] e teluretos [129]. Estes baixos índices de refração são comumente associados a vidros fluorofosfatos e um comportamento semelhante a esse é apresentado no trabalho de Poirier e colaboradores [136], e Stokowski e colaboradores [137].

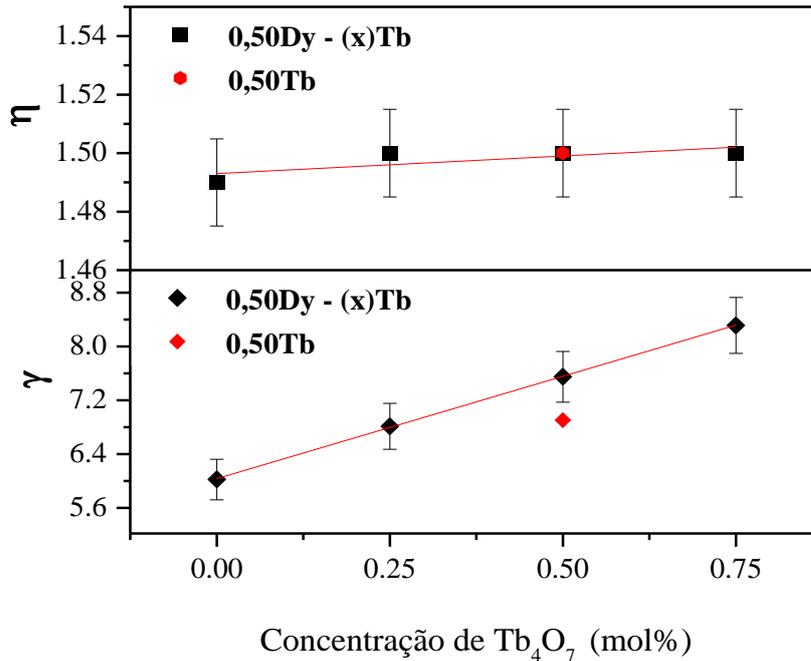


Figura 22. Índice de refração e polarizabilidade eletrônica dos vidros 0,50Dy, 0,50Tb e codopados com Dy³⁺ e Tb³⁺.

Os valores para a polarizabilidade eletrônica dos vidros da série PKAl foram obtidos por meio do modelo de Lorentz-Lorentz [138,139]:

$$\left[\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] \left(\frac{M}{\rho} \right) = \frac{4\pi\gamma N}{3} \quad (5)$$

em que, n é o índice de refração do vidro medido, M é o peso molecular e ρ é a densidade do vidro.

Ainda com base na Figura 22, percebe-se um aumento da polarizabilidade eletrônica dos vidros em função da concentração dos íons Dy³⁺ e Tb³⁺. Este aumento pode estar associado à substituição de espécies químicas de menor polarizabilidade por espécies químicas de maior polarizabilidade. Nas amostras dopadas, ocorre a substituição de Al₂O₃ (1.46 Å³) por Dy₂O₃ (3.22 Å³) e nas amostras codopadas P₂O₅ (1.35 Å³) por Tb₄O₇ (3.35 Å³). Além disto, o aumento da polarizabilidade eletrônica nas amostras dopadas e codopadas pode estar associado ao aumento de oxigênios não ligados, causados pela inserção de íons terras-raras. Comportamentos semelhantes a este são reportados nos trabalhos de Viswanathan e colaboradores [78] e Santos e colaboradores [73].

4.5 Coeficiente de Absorção Óptica

O espectro de absorção apresentado na Figura 23 refere-se ao vidro PKAl – Matriz. Por meio do espectro, pode-se concluir que os vidros apresentam extensa janela de transparência óptica, quando comparado a vidros silicatos preparados nas mesmas condições, por exemplo [17,140,141]. A extensão da janela óptica está situada entre 300 nm e 2500 nm, abrangendo a região do espectro visível, ultravioleta e infravermelho próximo.

Este comportamento é semelhante ao de outros vidros oxifluoretos reportados na literatura, devido ao elevado caráter iônico do flúor inserido na matriz vítrea, neste caso KF, o que implica em uma baixa energia de fônons, resultando em um maior limite de absorção no infravermelho (IR) [17,142,143].

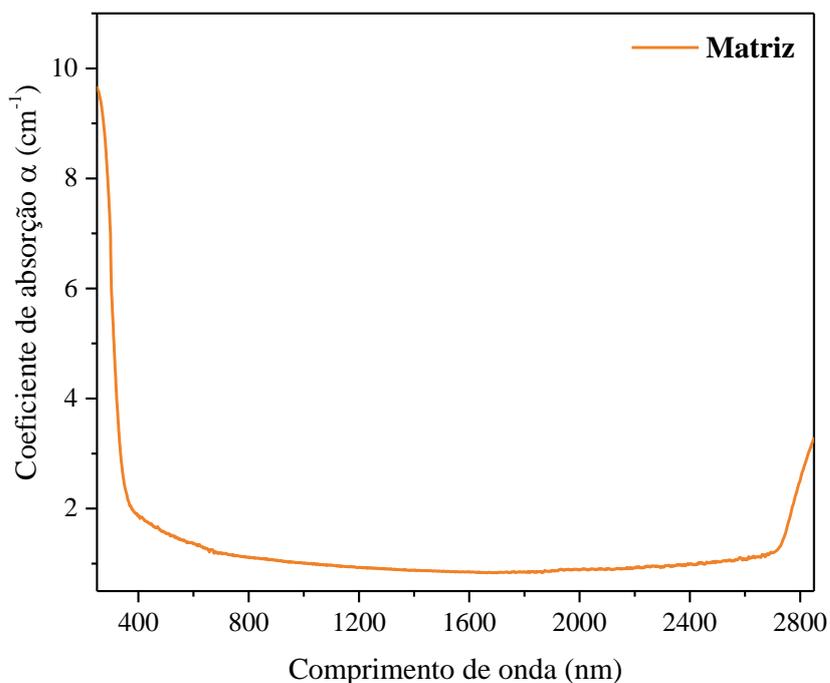


Figura 23. Espectros de absorção óptica do vidro PKAl – Matriz.

Na Figura 24, são apresentados os espectros de absorção óptica dos vidros dopados com Dy_2O_3 e Tb_4O_7 .

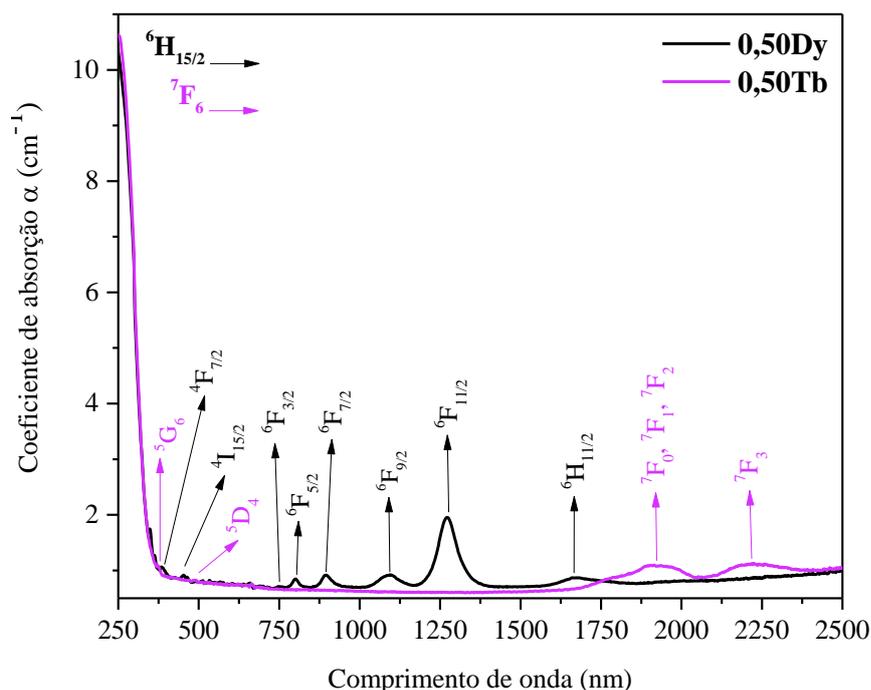


Figura 24. Espectroscopia de absorção óptica das amostras 0,50Dy e 0,50Tb.

Diante disto, observa-se o surgimento de bandas características dos íons Dy^{3+} e Tb^{3+} , comportamento já esperado, haja visto que íons lantanídeos quando inserido em matrizes vítreas em concentrações semelhantes ao do presente estudo, podem se comportar como agente modificadores, com estrutura de níveis de energia que sofre pouca influência dos átomos vizinhos [144].

Apesar de algumas bandas não ficarem completamente nítidas, algumas delas, características dos íons Dy^{3+} são identificadas, através das transições ${}^4\text{F}_{7/2}$, ${}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^6\text{F}_{3/2}$, ${}^6\text{F}_{5/2}$, ${}^6\text{F}_{7/2}$, ${}^6\text{G}_{9/2}$, ${}^6\text{F}_{11/2}$ situadas em 391 nm, 451 nm, 750 nm, 1101 nm, 1271 nm e 1675 nm, respectivamente, conforme mostra a Figura 24.

Ainda com base na Figura 24, os espectros de absorção dos íons Tb^{3+} consistem em um total de quatro bandas 377, 483, 1928 e 2212, que correspondem às transições ${}^5\text{G}_6$, ${}^5\text{D}_4$, ${}^7\text{F}_0$, ${}^7\text{F}_1$, ${}^7\text{F}_2$, ${}^7\text{F}_3$ e são atribuídas de acordo com as posições níveis de energia dos íons Tb^{3+} na literatura [145].

Por meio da Figura 25 percebe-se ainda um aumento nas intensidades das bandas comuns aos íons Tb^{3+} em função do aumento destes, enquanto para a banda centrada em 1271, referente aos íons Dy^{3+} há um leve decréscimo em sua intensidade.

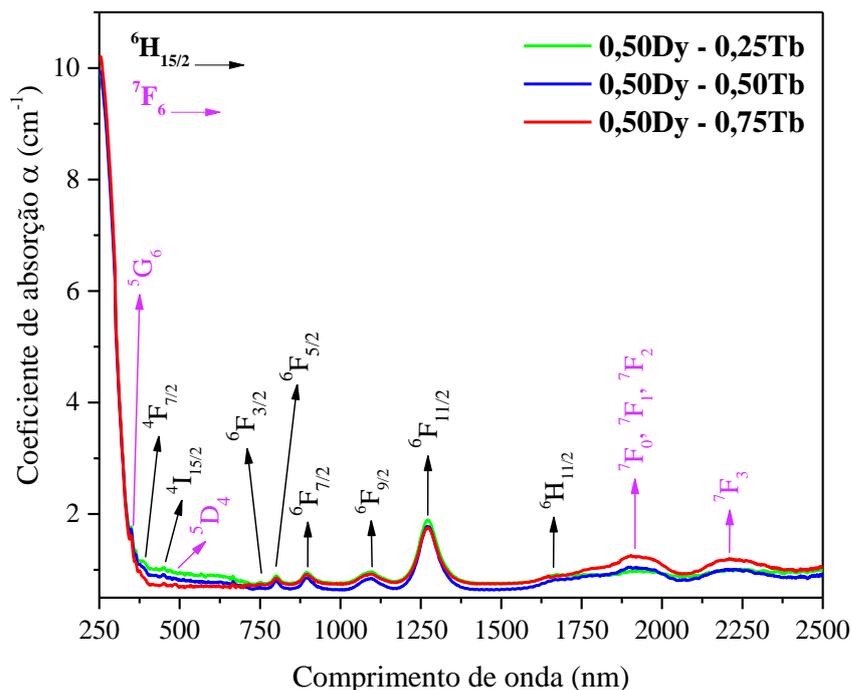


Figura 25. Espectroscopia de absorção óptica das amostras codopadas com Dy_2O_3 e Tb_4O_7 .

Observando a região do infravermelho próximo (NIR), a absorção detectada nas bandas 1928 e 2212 nm surge devido as transições do estado fundamental ${}^7\text{F}_6$ para os estados excitados ${}^7\text{F}_0$, ${}^7\text{F}_1$, ${}^7\text{F}_2$, respectivamente [146,147].

4.6 Espectroscopia de Excitação

Nas Figuras 26 e 27 são apresentados os espectros de excitação das amostras 0,50Dy e 0,50Tb. Os espectros foram obtidos monitorando-se as transições ${}^6\text{H}_{15/6}$ ($\lambda_{\text{emi}} = 575$ nm) para os íons Dy^{3+} e ${}^7\text{F}_5$ ($\lambda_{\text{emi}} = 545$ nm) para os íons Tb^{3+} . É sabido que a banda que apresenta maior intensidade de excitação corresponde ao melhor resultado para obtenção de uma maior intensidade luminescente [148]. Os espectros de excitação reportados nas Figura 26 e 27 indicaram o comprimento de onda ideal para excitação dos íons Dy^{3+} (350 nm) e Tb^{3+} (376 nm).

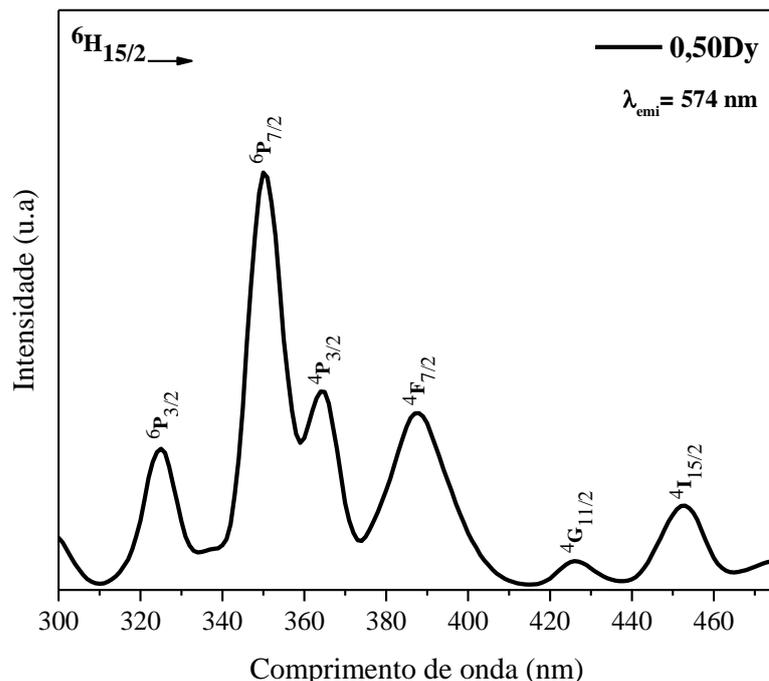


Figura 26. Espectros de excitação da amostra 0,50Dy com emissão monitorada em 574 nm.

Observando-se o espectro de excitação referente à amostra 0,50Dy, identifica-se a presença de seis bandas que são características dos íons Dy^{3+} , centradas em 324 nm, 350 nm, 364 nm, 387 nm, 425 nm e 452 nm, correspondentes às transições ${}^6H_{15/5} \rightarrow {}^4M_{17/2}$, ${}^6H_{15/5} \rightarrow {}^6P_{7/2}$, ${}^6H_{15/5} \rightarrow {}^4P_{3/2}$, ${}^6H_{15/5} \rightarrow {}^4F_{7/2}$, ${}^6H_{15/5} \rightarrow {}^4G_{11/2}$, ${}^6H_{15/5} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ [107,149,150]. A partir deste gráfico é possível verificar que a melhor excitação, para uma emissão em 574 nm, corresponde a banda mais intensa, localizada em 350 nm

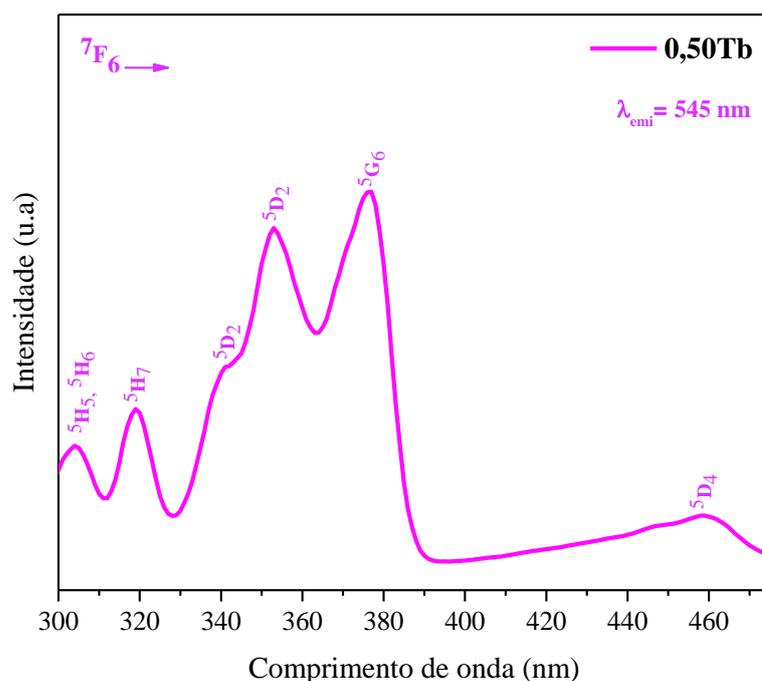


Figura 27. Espectros de excitação da amostra 0,50Tb com emissão monitorada em 545 nm.

Em relação ao espectro de excitação da amostra 0,50Tb são apresentadas seis bandas relacionadas aos íons Tb^{3+} , que correspondem às transições ${}^7F_6 \rightarrow ({}^5H_5, {}^5H_6)$, ${}^7F_6 \rightarrow {}^5H_7$, ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_2$, ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_2$, ${}^7F_6 \rightarrow {}^5G_6$ e ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ sendo estas centradas nos comprimentos de onda 303 nm, 319 nm, 341 nm, 353 nm, 376 nm, 459 nm [72,151,152]. A partir do gráfico acima, é possível concluir que o melhor comprimento de onda de excitação para uma emissão em 545 nm é de 376 nm.

4.7 Espectroscopia de luminescência com excitação em 350 nm e 376 nm

Com base nos resultados apresentados na seção anterior, as amostras foram excitadas nos comprimentos de onda 350 nm (Dy^{3+}) e 376 nm (Tb^{3+}), para obtenção dos espectros de luminescência, conforme exibe a Figura 28.

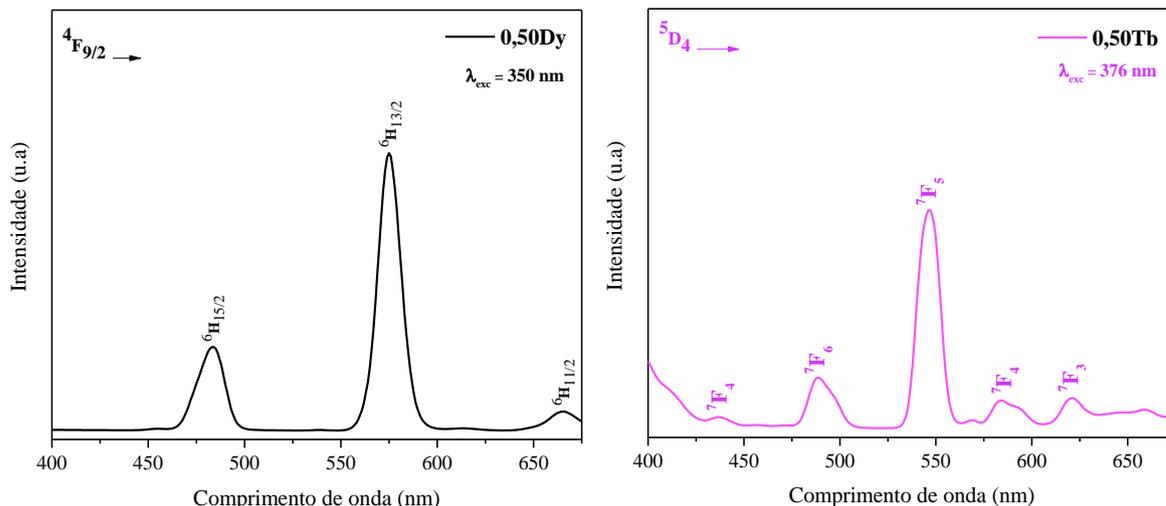


Figura 28. Esquerda: Espectros de emissão dos íons Dy^{3+} excitados em 350 nm. Direita: Espectros de emissão dos íons Tb^{3+} excitados em 376 nm.

Na amostra de 0,50Dy, três emissões características são observadas em 483, 575 e 664 nm, correspondendo às transições ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$, ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ e ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$. Para a amostra de 0,50Tb, são observadas seis bandas centradas em 435, 487, 545, 583 e 620 nm relacionadas às transições ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_4$, ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_6$, ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_5$, ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_4$, ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_3$.

A Figura 29 revela os espectros de emissão das amostras codopadas com excitação em 350 nm. Constata-se a possibilidade da ocorrência de transferência de energia entre os íons Dy^{3+} e Tb^{3+} , uma vez que a emissão centrada em 574 nm, característica dos íons Dy^{3+} , decai em função do aumento na concentração dos íons Tb^{3+} . Esta hipótese será melhor discutida com os resultados do tempo de vida radiativo das amostras.

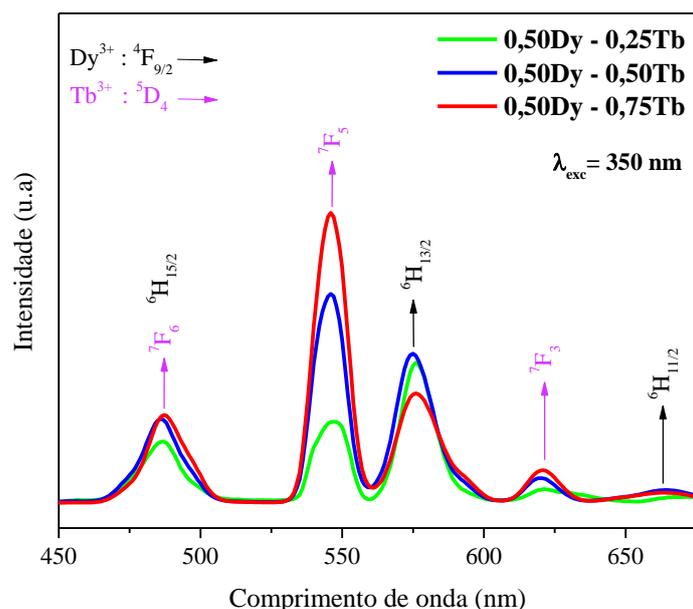


Figura 29. Espectros de emissão das amostras codopadas excitadas em 350 nm.

Ainda com base na Figura 29, percebe-se ainda um aumento na intensidade da banda em 485 nm. Esta banda, na região do azul é comum tanto aos íons Dy^{3+} quanto aos íons Tb^{3+} , conforme sugerem os espectros de emissão apresentados nas Figura 28. Considerando que os íons Tb^{3+} podem ser excitados em 350 nm, conforme apresenta o espectro de excitação mencionado na Figura 28, temos que este aumento está associado, portanto, a um aumento na concentração dos íons Tb^{3+} .

4.8 Luminescência com excitação em 405 nm

A Figura 30 apresenta os espectros de emissão das amostras excitadas em 405 nm. É possível identificar 6 bandas, entre as quais, três delas em 480, 545 e 625 nm pertencem aos íons Tb^{3+} , enquanto as bandas em 575, 666 e 755 nm pertencem aos íons Dy^{3+} .

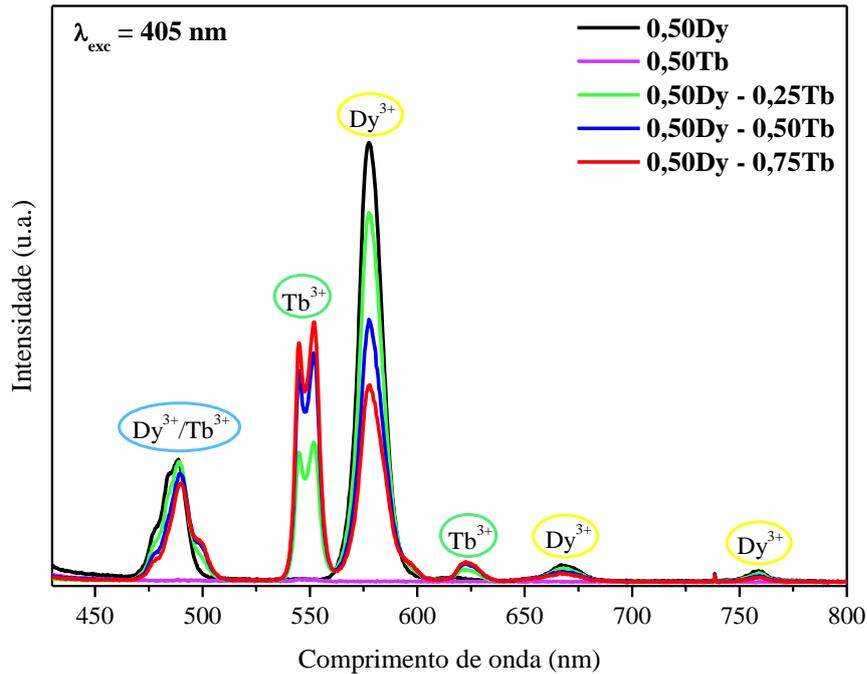


Figura 30. Espectros de emissão das amostras codopadas com Dy^{3+} e Tb^{3+} excitadas em 405 nm.

Ainda com base na Figura 30, é possível notar que, para a amostra 0,50Tb, contendo apenas Tb_4O_7 , não são observados picos de luminescência. Isso pode ser explicado pelo fato que os íons Tb^{3+} tem pouca ou nenhuma faixa de excitação neste comprimento de onda, hipótese essa que pode ser confirmada pelo trabalho de Dousti e colaboradores [12].

4.9 Luminescência com excitação em 376 nm

A Figura 31 apresenta os espectros de luminescência para as amostras 0,50Dy, 0,50Tb e codopadas com Dy^{3+} e Tb^{3+} .

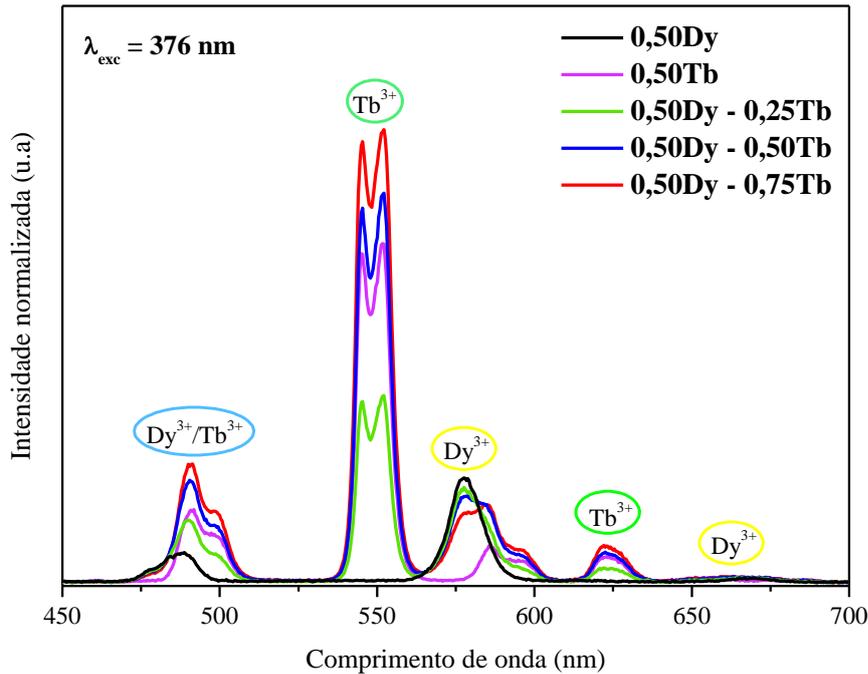


Figura 31. Espectros de emissão das amostras codopadas com Dy^{3+} e Tb^{3+} excitadas em 376 nm.

Seis bandas são identificadas na Figura 31, onde três delas são características dos íons Tb^{3+} e três dos íons Dy^{3+} . Observando-se a banda em 490 nm, percebe-se um aumento em sua intensidade com o aumento de Tb^{3+} por se tratar de uma banda característica desses íons. Entretanto, esta banda pode estar recebendo alguma contribuição dos íons Dy^{3+} , haja visto que estes possuem uma banda em 475 nm previamente identificada tanto nas emissões com excitação em 350 nm quanto em 376 nm. Esse aumento também é identificado em outra banda inerente aos íons Tb^{3+} , a banda em 545 nm. Para as bandas específicas de Dy^{3+} há uma diminuição na intensidade conforme aumenta-se a concentração de Tb^{3+} , comportamento este que pode ser visto nas bandas em 575 nm e 666 nm, o que pode indicar que está ocorrendo transferência de energia entre Dy^{3+}/Tb^{3+} .

4.10 Luminescência em função da temperatura

A luminescência em função da temperatura é um parâmetro importante na aplicação de vidros em W-LED's e LED's.. Alguns dispositivos de iluminação no estado sólido podem apresentar temperaturas de trabalho próximas a 150 °C [153]. Neste trabalho foi investigado o comportamento das emissões dos vidros da série PKA1 em função da temperatura, no intervalo de 300 a 480K, sob excitação 405 nm. A Figura 32 apresenta os espectros de emissão da amostra 0,50Dy.

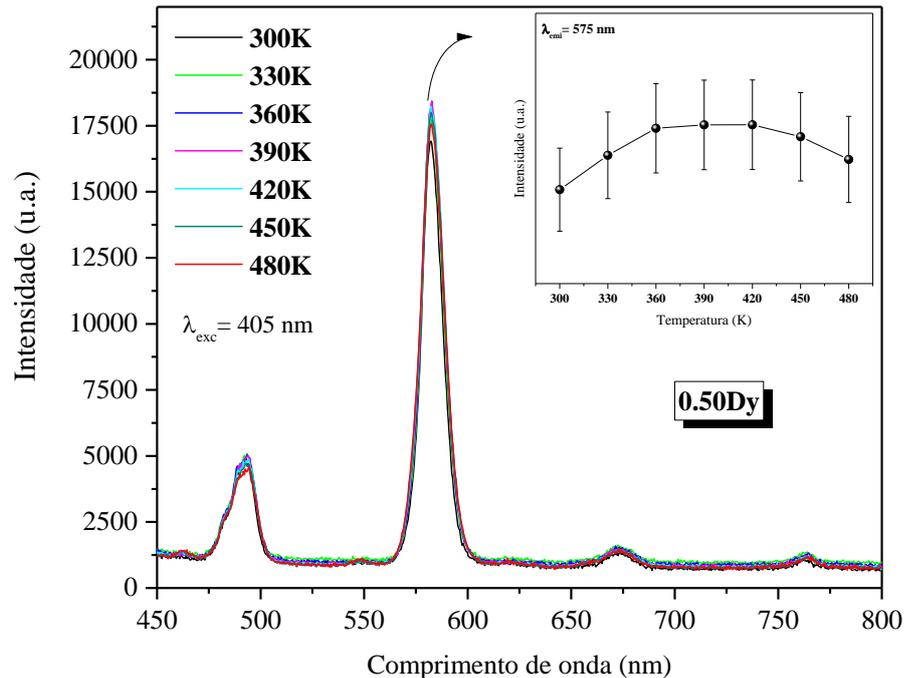


Figura 32. Luminescência em função da temperatura para a amostra 0,50Dy.

No *inset* da Figura 32, temos que a emissão em 575 nm apresenta um aumento em sua emissão diante do aumento da temperatura até 420 K, a partir de então, a emissão começa a diminuir. Este aumento é de aproximadamente 7,74% em relação a amostra em temperatura ambiente. O aumento de intensidade das bandas tanto em 485 nm, mas principalmente a 585 nm pode estar associado à ocorrência de excitação térmica dos íons Dy^{3+} , promovendo-os a estados excitados de maior energia, próximos da condição de ressonância com o nível ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$, o que pode ocasionar um aumento em sua absorção e posteriormente na intensidade das referidas bandas. Um comportamento similar a este foi reportado em um outro sistema vítreo dopado com Dy^{3+} [154].

Nas Figuras 33 e 34 temos os espectros de luminescência em função da temperatura para as amostras 0,50Dy - 0,50Tb e 0,50Dy - 0,75Tb. Com base no *inset* da Figura 33, vemos que com o aumento de temperatura, a banda característica dos íons Tb^{3+} (545 nm) sofre um aumento de intensidade até 390 K, a partir de então, a intensidade começa a decair. Esse decaimento pode estar associado a perda de energia para níveis menos excitados através de processos não-radiativos [155]. Para os íons Dy^{3+} , temos que a intensidade destes aumenta até 420 K e então começa a decair. As causas deste aumento até 420K são similares ao que ocorre na amostra 0,50Dy.

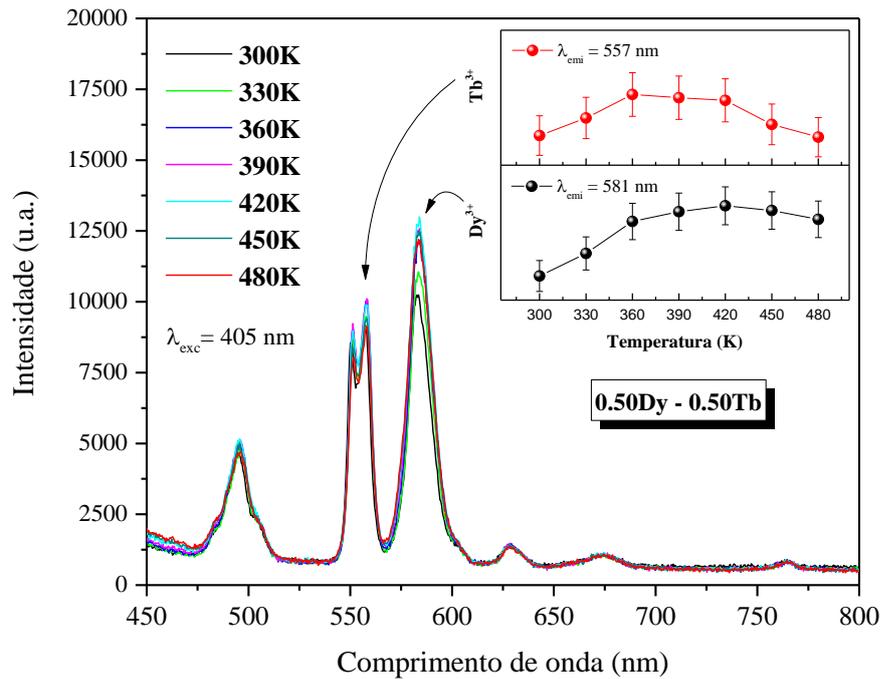


Figura 33. Luminescência em função da temperatura para a amostra 0,50Dy – 0,50Tb.

Na Figura 34, por meio do *inset* percebemos que os íons Tb^{3+} sofrem um aumento principalmente na banda de maior emissão, centrada em 545 nm, até 450 K. O aumento na intensidade da emissão destes íons pode estar associado principalmente a uma maior eficiência na transferência de energia por parte de Dy^{3+} . Percebe-se também um aumento na intensidade dos íons Dy^{3+} , que ocorre até 480 K. Este aumento na intensidade de emissão dos íons Dy^{3+} pode estar relacionado ao processo denominado retro-transferência ou “*back-transfer*”, uma vez que pode ocorrer tanto transferência de energia do íon doador, quanto a transferência de energia oposta, do íon aceitador para o íon doador [77].

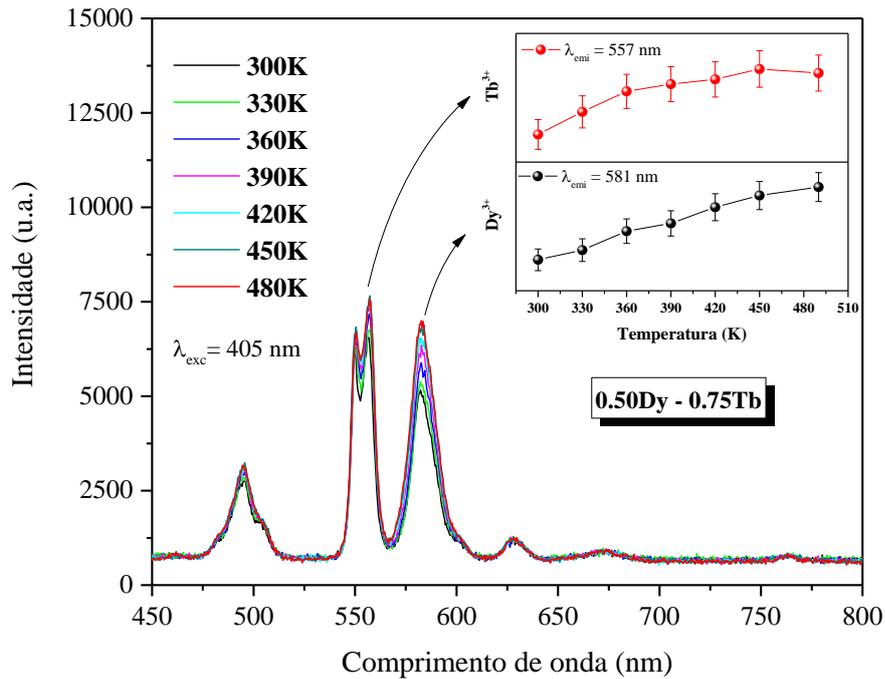


Figura 34. Luminescência em função da temperatura para a amostra 0,50Dy - 0,75Tb.

4.11 Tempo de vida radiativo e transferência de energia

Os tempos de vida radiativo das amostras 0,50Dy e codopadas foram obtidos excitando-as em 350 nm e monitorando o comportamento da transição centrada em 575 nm, dos íons Dy^{3+} , a fim de avaliar possíveis processos de transferência de energia dos íons Dy^{3+} para os íons Tb^{3+} . A Figura 35 apresenta os valores experimentais obtidos para os tempos de vida do estado excitado ${}^4F_{9/2}$.

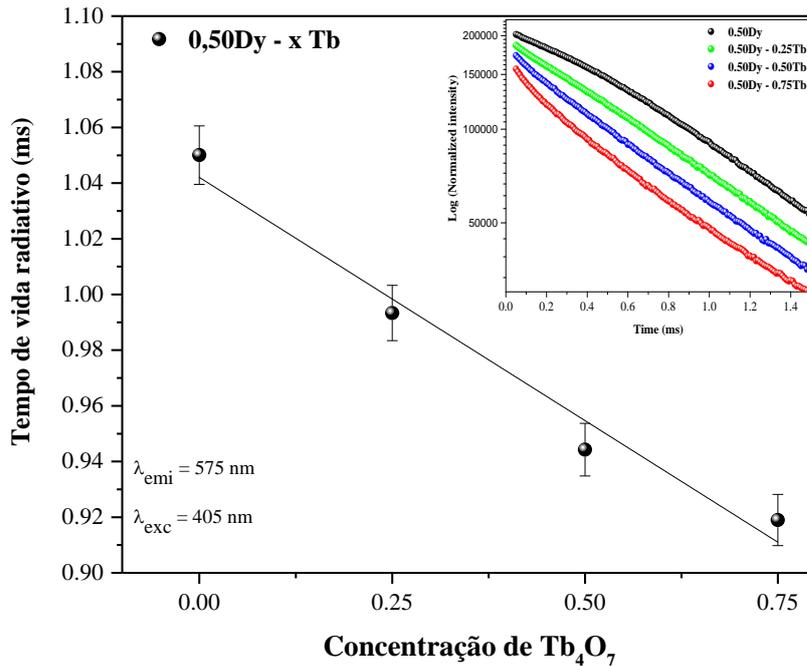


Figura 35. Tempo de vida radiativo das amostras 0,50Dy e codopadas.

Observou-se que o tempo de vida para a transição centrada em 575 nm, atribuída aos íons Dy³⁺ sofreu um decaimento em função do aumento na concentração de Tb³⁺, o que indica o processo de transferência de energia. Os tempos de vida observados para as amostras 0,50Dy, 0,50Dy – 0,25Tb, 0,50Dy – 0,50Tb e 0,50Dy – 0,75Tb foram de 1,05, 0,99, 0,94 e 0,91 ms, respectivamente. Os valores de tempo de vida para as amostras codopadas do presente estudo são superiores quando comparados a vidros alumino-zinco-fosfatos [156] e aluminoboratos [157].

A transferência de energia é constatada, uma vez que os íons Dy³⁺, quando excitados em 350 nm são promovidos do estado fundamental para o estado excitado ⁴F_{9/2}, por meio de um processo de absorção de fótons seguido por relaxação multifônica assistida. Após isso, o íon Dy³⁺ decai diretamente para o estado fundamental ⁶H_{15/2} gerando uma emissão em 485 nm e posteriormente transfere parte da energia restante para o nível ⁵D₄ dos íons Tb³⁺ [73]. Esta transferência ocorre, provavelmente, via interações elétricas dipolo-dipolo assistida por fônons. A fim de calcular a eficiência de transferência de energia dos íons Dy³⁺ para os íons Tb³⁺, a seguinte equação foi utilizada [158]:

$$\eta = 1 - \frac{ID}{ID + IT} \quad (6)$$

Onde, η é a eficiência de transferência de energia, ID é a emissão máxima do íon doador (correspondente ao pico centrado em 575 nm), IT é a emissão máxima do íon aceitador (correspondente ao pico centrado em 545 nm).

Na Figura 36 são dispostos os valores obtidos para a eficiência de transferência de energia para as amostras codopadas, com base no cálculo realizado através da Equação 5.

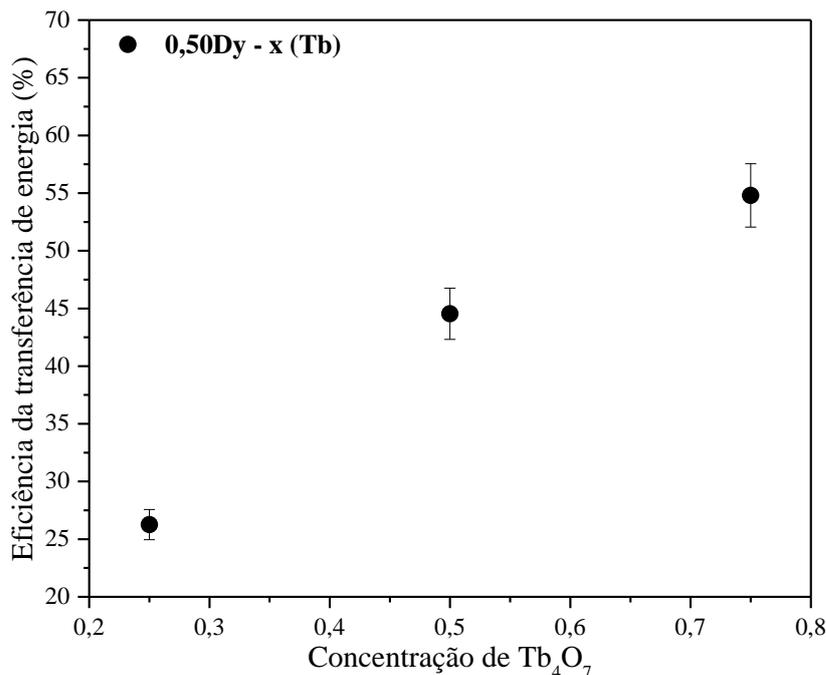


Figura 36. Eficiência de transferência de energia para as amostras codopadas.

Analisando a Figura 36, temos que a eficiência de transferência de energia das amostras codopadas aumenta consideravelmente com a concentração de Tb₄O₇. A amostra 0,50Dy – 0,25Tb apresenta eficiência em percentual de aproximadamente 26,26%, enquanto as amostras 0,50Dy – 0,50Dy e 0,50Dy – 0,75Tb apresentam valores de 44,54 e 54,80%. Comparando a amostra 0,50Dy – 0,25Tb e 0,50Dy – 0,75 Tb, temos que o aumento na eficiência de transferência de energia é pelo menos duas vezes maior. Resultados próximos a este são reportados no estudo denominado “*Effective energy transfer from Dy³⁺ to Tb³⁺ ions in thermally stable KZABS glasses for intense green emitting device applications*” [77], onde a composição de Dy₂O₃ foi fixada em 0,50% e variou-se a concentração de Tb₄O₇ em 0,25, 0,50, 0,75, 1,00 e 1,25. Para a amostra com 0,50% em mol de Dy₂O₃ e 0,25 Tb₄O₇, a eficiência de transferência de energia foi de 43%, enquanto que para as amostras contendo 0,50 e 0,75% em mol de Tb₄O₇ os valores foram de 62 e 68%.

4.12 Rendimento quântico (Quantum Yield)

Na Figura 37 são apresentados os valores obtidos experimentalmente para o rendimento quântico das amostras. O rendimento quântico pode ser definido como sendo a razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos, que quantifica a capacidade de uma partícula liberar radiação eletromagnética absorvida por fótons [159].

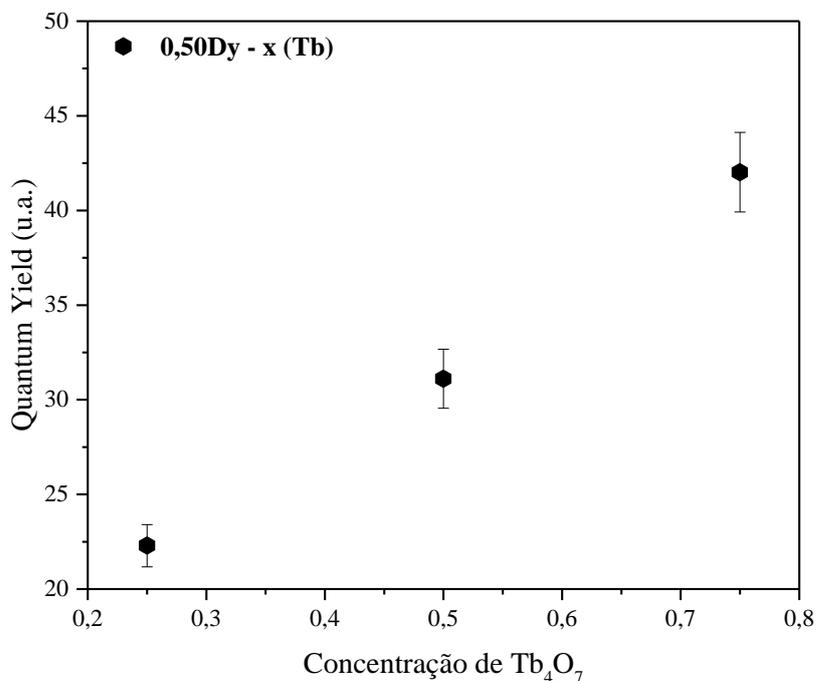


Figura 37. Rendimento quântico das amostras codopadas.

Com base nos dados obtidos experimentalmente, observa-se que o rendimento quântico das amostras aumenta em função da concentração de Tb₄O₇. Para a amostra 0,50Dy – 0,25Tb o valor é de aproximadamente 22,29, enquanto que para as amostras 0,50Dy – 0,50Tb e 0,50Dy – 0,75Tb são 31,11 e 42,05, respectivamente. Este aumento pode estar associado ao fenômeno de transferência de energia dos íons Dy³⁺ para Tb³⁺ e, além disto, os íons Tb³⁺ podem apresentar alta eficiência quântica do nível ⁵D₄, em consequência do grande *gap* de energia que há para o nível ⁷F₀ (mais baixo). Para ambos os casos, estes processos evitam o decaimento de energia por processos não radiativos e consequentemente otimizam o rendimento quântico [69].

4.12 Diagrama de Cromaticidade CIE-1931

Através dos espectros de luminescência, as coordenadas de cromaticidade para as amostras sintetizadas foram obtidas. A seguir, apresentamos os diagramas para diferentes excitações.

4.12.1 Excitação em 350 nm

A Figura 38 apresenta o diagrama de cromaticidade das amostras codopadas sob excitação 350 nm. A amostra 0,50Dy - 0,25Tb possui coordenadas ($x = 0,34$; $y = 0,43$). Para as amostras 0,50Dy - 0,50Tb e 0,50Dy - 0,75Tb as coordenadas são ($x = 0,36$; $y = 0,56$) e ($x = 0,35$; $y = 0,56$). A amostra 0,50Dy-0,25Tb exibe cor na região do amarelo, o que pode estar ocorrendo em virtude dessa região de excitação favorecer a emissão dos íons Dy^{3+} .

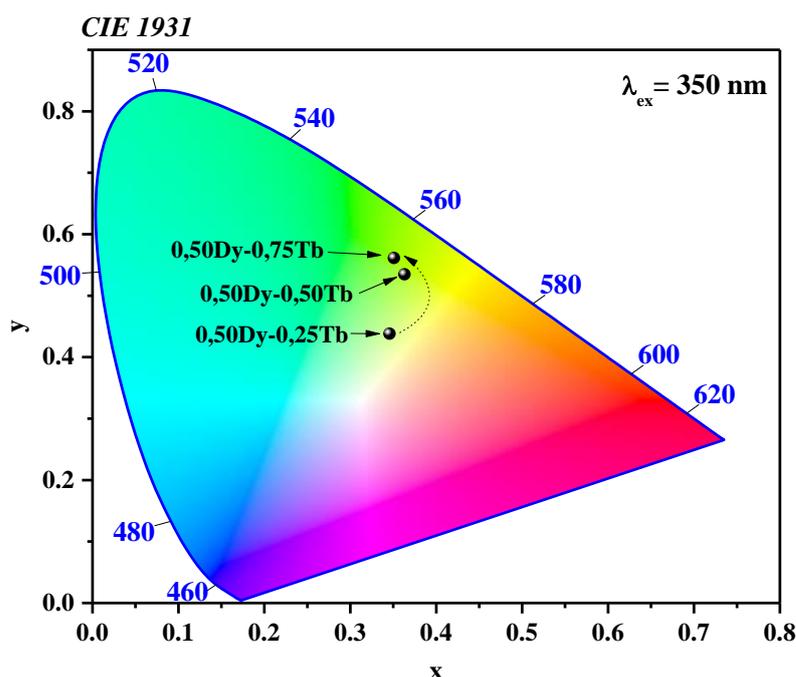


Figura 38. Diagrama de cromaticidade CIE - 1931 para as amostras codopadas excitadas em 350 nm.

Temos que a amostra 0,50Dy - 0,50Tb está situada na interface entre amarelo e verde, o que demonstra o início de um desvio da região de cor por influência dos íons Tb^{3+} . A amostra 0,50Dy - 0,75 Tb apresenta-se mais situada na região do verde, com pouca influência do amarelo, comportamento esperado, em virtude do aumento da concentração de íons Tb^{3+} , uma vez que estes emitem cor na região do verde.

4.12.2 Excitação em 375 nm

Na figura 39 é possível observar a coloração exibida pelas amostras 0,50Dy, 0,50Tb e as amostras codopadas.

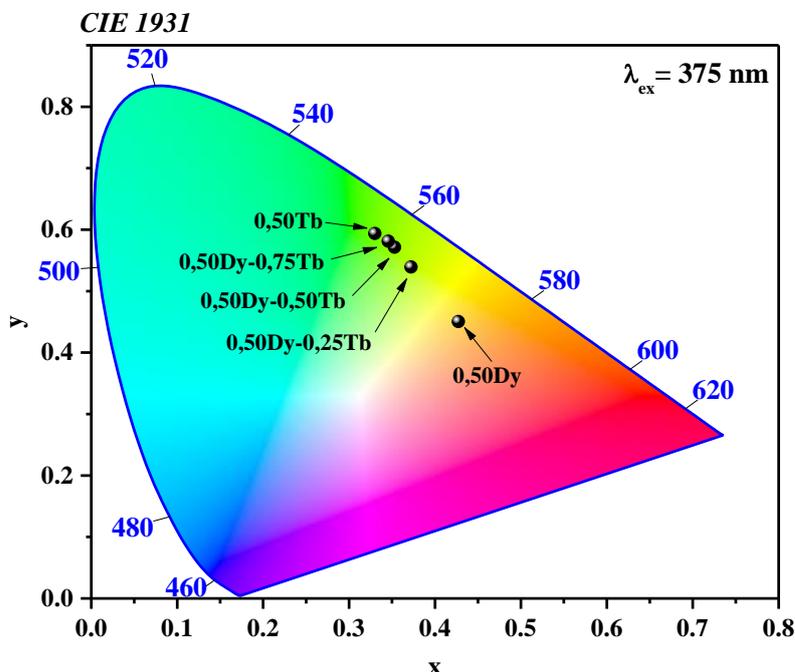


Figura 39. Diagrama de cromaticidade CIE - 1931 para as amostras 0,50Dy, 0,50Tb e codopadas com Dy³⁺/Tb³⁺ excitadas em 375nm.

Com base na Figura 39, observa-se que amostra 0,50Dy encontra-se na região de interface do amarelo com o laranja, enquanto que a amostra 0,50Tb encontra-se na região do verde. Quando comparamos a amostra 0,50Dy – 0,25Tb, apresentada na Figura 38, que apresenta coordenadas ($x = 0,34$ e $y = 0,43$), quando excitada em 350 nm a mesma amostra excitada em 375 nm percebemos um desvio significativo para a região do verde, que pode ser justificado pelo fato de que essa excitação favorece predominantemente os íons Tb³⁺. Essa excitação passa então a conferir a amostra as coordenadas ($x = 0,34$ e $y = 0,46$). Para as demais amostras, há um deslocamento em direção à região do verde, uma vez que tanto a excitação, quanto o aumento na concentração de Tb³⁺ intensifica a emissão destes íons.

4.12.3 Excitação em 405 nm

A Figura 40 exhibe os diagramas de cromaticidade para as amostras 0,50Dy, 0,50Tb e codopadas com Dy³⁺/Tb³⁺ sob excitação de 405 nm.

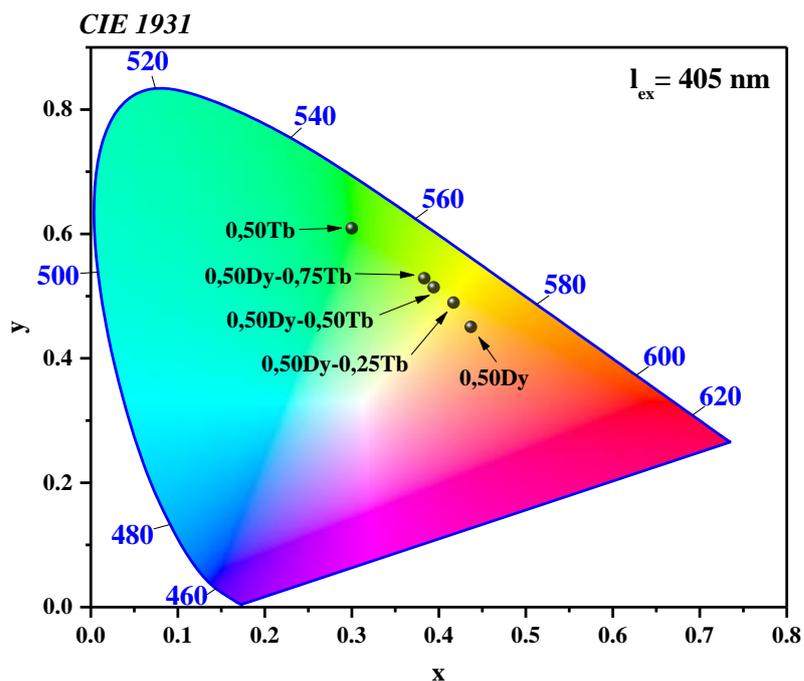


Figura 40. Diagrama de cromaticidade CIE - 1931 para as amostras 0,50Dy, 0,50Tb e codopadas com Dy^{3+}/Tb^{3+} excitadas em 405 nm.

Na Figura 40, é possível observar que as amostras codopadas com Dy^{3+}/Tb^{3+} , quando excitadas em 405 nm, apresentam uma tendência de emitirem cor na região do amarelo. Isso pode estar ocorrendo porque na região de 405 nm os íons Tb^{3+} possuem baixa excitação, conforme demonstrado na Figura 32, o que favorece a predominância dos íons Dy^{3+} para formação de cores na região do branco-amarelo.

5. CONCLUSÕES

O presente trabalho investigou as propriedades estruturais, ópticas e luminescentes de vidros oxifluorofosfatos PKAl, obtidos pela técnica de fusão e resfriamento. Os dados de DRX evidenciaram o caráter amorfo de todas as amostras sintetizadas. Os resultados de densidade volumétrica apresentaram um aumento em função da substituição inicialmente de Al_2O_3 por Dy_2O_3 e Tb_4O_7 e na fase de codopagem, P_2O_5 por Tb_4O_7 , uma vez que os íons terras-raras possuem massa molar consideravelmente maior tanto em relação a Al_2O_3 quanto a P_2O_5 . Em relação ao volume molar, houve também um aumento neste parâmetro, que pode estar associado à formação de oxigênios não-ligados por ocasião da inserção dos íons terras-raras na matriz vítrea.

Os espectros de FTIR, revelaram a presença dos grupos fosfatos, AlO_4 e AlO_6 nos vidros sintetizados da série PKAl.

Os espectros de absorção óptica confirmaram a incorporação dos dopantes pela matriz vítrea por meio do surgimento das bandas de absorção características dos íons Dy^{3+} e Tb^{3+} . Vale ressaltar ainda que as bandas de absorção dos íons Tb^{3+} apresentaram maior intensidade em função do aumento da concentração de Tb_4O_7 .

Os espectros de luminescência mostraram que há um aumento significativo de intensidade na região de 545 nm (região de emissão característica dos íons Tb^{3+}), em função do aumento na concentração de Tb_4O_7 nas amostras codopadas. Todavia, para a região em 575 nm (região de emissão característica de Dy^{3+}), o comportamento é inverso, exibindo um decaimento na intensidade provocado pelo aumento de Tb_4O_7 , comportamento este atribuído à transferência de energia dos íons Dy^{3+} para Tb^{3+} , confirmado por meio do cálculo de transferência de energia a partir dos dados de tempo de vida, onde a eficiência da transferência de energia para as amostras codopadas apresentou valores de 26,26 (0,50Dy – 0,25Tb), 44,54 (0,50Dy – 0,50Tb) e 54,80% (0,50Dy – 0,75Tb)

Os resultados das medidas de luminescência em função da temperatura mostraram um aumento na intensidade de emissão, até 480K. A amostra 0,50Dy – 0,75Tb, em específico, apresentou um aumento significativo em sua emissão para os íons Tb^{3+} até 450K e para os íons Dy^{3+} até a temperatura medida.

A partir dos resultados de rendimento quântico apresentados pelas amostras, temos que o aumento na incorporação dos íons Tb^{3+} favorece a absorção de energia por parte da matriz, inibindo a perda energética por meio de processos não-radiativos e, conseqüentemente,

proporcionando uma melhor emissão. Isso pode ser confirmado por meio dos dados de rendimento quântico obtidos para as amostras codopadas, onde os valores apresentados foram de 22,29, 31,11 e 42,02.

Os diagramas de cromaticidade mostraram que, quando excitados em 350 e 405 nm, estes vidros apresentam emissão de luz na região do amarelo e na interface entre amarelo e verde. Quando excitados em 376 nm, exibem cor predominantemente na região do verde. Esses dados indicam que estes vidros possibilitam uma ampla faixa de sintonização de cor em diferentes comprimentos de excitação.

Os resultados ora apresentados no presente estudo indicam que os vidros oxifluorofosfatos PKAl são candidatos promissores para a utilização em diodos emissores de luz.

6. PERSPECTIVAS

Considerando a boa solubilidade da matriz vítrea sintetizada no presente estudo, um trabalho no qual se investiga a codopagem com concentração de 0,50% em mol de Dy^{3+} e diferentes concentrações de $AgNO_3$ está sendo desenvolvido. Resultados preliminares obtidos, através dos espectros de luminescência apontam que a amostra de composição 0,50% em mol de Dy_2O_3 e 2,0% em mol de $AgNO_3$ após sintetizada, e posteriormente submetida a tratamento térmico por um período de 180 minutos em uma temperatura de 470 °C, teve a sua intensidade de emissão aumentada. Os valores ora citados são exibidos na Figura 42, no Apêndice B.

7. REFERÊNCIAS

- [1] J.E. Shelby, Introduction to Glass Science and Technology, 1999. https://doi.org/10.1524/zpch.1999.208.part_1_2.292.
- [2] K. Richardson, D. Krol, K. Hirao, Glasses for Photonic Applications, *Int. J. Appl. Glas. Sci.* 1 (2010) 74–86. <https://doi.org/10.1111/j.2041-1294.2010.00008.x>.
- [3] Z.. Y. and C.. C. X.Y.Sun, S.M Huan, X.S Gong, Q.C. Cao, No Tit, Non-Cryst Solids. 356 (2010) 98–101.
- [4] A.B. and G.C. and A.R.D. and R.H. Haitz, The Promise and Challenge of Solid-State Lighting, *Phys. Today.* 54 (2001) 42–47.
- [5] C. Zhu, Y. Yang, X. Liang, S. Yuan, G. Chen, Rare earth ions doped full-color luminescence glasses for white LED, *J. Lumin.* 126 (2007) 707–710. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2006.10.028>.
- [6] 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. <https://doi.org/10.1111/jace.12714>.
- [7] P.P. Pawar, S.R. Munishwar, R.S. Gedam, Intense white light luminescent Dy³⁺ doped lithium borate glasses for W-LED: A correlation between physical, thermal, structural and optical properties, *Solid State Sci.* 64 (2017) 41–50. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2016.12.009>.
- [8] Y.H. Li, B.J. Chen, E.Y.B. Pun, H. Lin, Multichannel transition emissions of Dy³⁺ in fiber-adaptive germanium tellurite glasses, *J. Appl. Phys.* 113 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4796185>.
- [9] C. Madhukar Reddy, G.R. Dillip, B. Deva Prasad Raju, Spectroscopic and photoluminescence characteristics of Dy³⁺ ions in lead containing sodium fluoroborate glasses for laser materials, *J. Phys. Chem. Solids.* 72 (2011) 1436–1441. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2011.08.023>.
- [10] and R.S.G. P. P. Pawar, S. R. Munishwar, Intense white light luminescent Dy³⁺ doped lithium borate glasses for W-LED: a correlation between physical, thermal, structural and optical properties, *Solid State Sci.* (2017) 41–50.
- [11] C. Yu, Z. Yang, A. Huang, Z. Chai, J. Qiu, Z. Song, D. Zhou, Photoluminescence properties of tellurite glasses doped Dy³⁺ + and Eu³⁺ + for the UV and blue converted WLEDs, *J. Non. Cryst. Solids.* 457 (2017) 1–8.

- <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.11.025>.
- [12] M.R. Dousti, R.J. Amjad, Enhanced green emission of terbium-ions-doped phosphate glass embedding metallic nanoparticles, *J. Nanophotonics*. 9 (2015) 093068. <https://doi.org/10.1117/1.jnp.9.093068>.
- [13] L. Zur, M. Sołtys, J. Pisarska, W.A. Pisarski, Absorption and luminescence properties of terbium ions in heavy metal glasses, *J. Alloys Compd.* 578 (2013) 512–516. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.07.021>.
- [14] K. Linganna, S. Ju, C. Basavapoornima, V. Venkatramu, C.K. Jayasankar, Luminescence and decay characteristics of Tb³⁺-doped fluorophosphate glasses, *J. Asian Ceram. Soc.* 6 (2018) 82–87. <https://doi.org/10.1080/21870764.2018.1442674>.
- [15] S. Hau, G. Stanciu, D. Avram, L. Gheorghe, C. Gheorghe, Energy transfer and luminescent properties of Tb³⁺ and Tb³⁺, Yb³⁺ doped CNGG phosphors, *J. Rare Earths*. 40 (2022) 1445–1453. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2021.09.008>.
- [16] C. Guo, L. Luan, F.G. Shi, X. Ding, White-Emitting Phosphor Ca₂BO₃Cl:Ce³⁺, Eu²⁺ for UV Light-Emitting Diodes, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) J125. <https://doi.org/10.1149/1.3106039>.
- [17] S.A. Polishchuk, L.N. Ignat'eva, Y. V. Marchenko, V.M. Bouznik, Oxyfluoride glasses (A review), *Glas. Phys. Chem.* 37 (2011) 1–20. <https://doi.org/10.1134/S108765961101010X>.
- [18] V. Nazabal, M. Poulain, M. Olivier, P. Pirasteh, P. Camy, J.L. Doualan, S. Guy, T. Djouama, A. Boutarfaia, J.L. Adam, Fluoride and oxyfluoride glasses for optical applications, *J. Fluor. Chem.* 134 (2012) 18–23. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2011.06.035>.
- [19] B. Johnson, N.R.K. Chand, B.K. Sudhakar, G. Srinivasa Rao, Chemical durability, thermal stability and spectroscopic studies of the influence of Ni²⁺ ions in oxyfluorophosphate glasses, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 27 (2016) 8833–8847. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4909-3>.
- [20] B. Johnson, B.K. Sudhakar, N. Rama Krishna Chand, K. Rayapa Reddy, G. Srinivasa Rao, Structure-property relationships of Fe₂O₃ doped novel oxyfluorophosphate glasses, *J. Non. Cryst. Solids*. 404 (2014) 151–161. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.08.024>.
- [21] N. Ojha, A. Szczodra, N.G. Boetti, J. Massera, L. Petit, Nucleation and growth behavior

- of Er³⁺-doped oxyfluorophosphate glasses, *RSC Adv.* 10 (2020) 25703–25716. <https://doi.org/10.1039/d0ra04681g>.
- [22] N. Ojha, I. Dmitrieva, W. Blanc, L. Petit, Tailoring the glass composition to increase the thermal stability without impacting the crystallization behavior of oxyfluorophosphate glass, *Ceramics*. 4 (2021) 148–159. <https://doi.org/10.3390/ceramics4020013>.
- [23] G. Neelima, V.K. Kummara, N. Ravi, K. Suresh, S.N. Rasool, K. Tyagarajan, T.J. Prasad, Investigation of spectroscopic properties of Sm³⁺-doped oxyfluorophosphate glasses for laser and display applications, *Mater. Res. Bull.* 110 (2019) 223–229. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.10.026>.
- [24] D. Möncke, H. Eckert, Review on the structural analysis of fluoride-phosphate and fluoro-phosphate glasses, *J. Non-Crystalline Solids X*. 3 (2019) 100026. <https://doi.org/10.1016/j.nocx.2019.100026>.
- [25] D. Ehrt, W. Seeber, Glass for high performance optics and laser technology, *J. Non. Cryst. Solids*. 129 (1991) 19–30. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(91\)90076-I](https://doi.org/10.1016/0022-3093(91)90076-I).
- [26] M. Abdel-Baki, F. El-Diasty, Optical properties of oxide glasses containing transition metals: Case of titanium- and chromium-containing glasses, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 10 (2006) 217–229. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2007.08.001>.
- [27] J.R. Orives, Síntese e caracterização de vidros fosfatos contendo nanopartículas magnéticas de CdFe₂O₄, CoPt e Fe_{3-x}O₄ protegidas por uma camada de SiO₂., (2018).
- [28] R.K. Brow, Review: the structure of simple phosphate glasses, *J. Non. Cryst. Solids*. 263 (2000) 1–28. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00620-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00620-1).
- [29] C.L.J. de Lima, Vidros fosfatos de metais de transicao, (2014) 108.
- [30] U. Hoppe, G. Walter, R. Kranold, D. Stachel, Structural specifics of phosphate glasses probed by diffraction methods: A review, *J. Non. Cryst. Solids*. 263–264 (2000) 29–47. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00621-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00621-3).
- [31] M. Karabulut, E. Melnik, R. Stefan, G.K. Marasinghe, C.S. Ray, C.R. Kurkjian, D.E. Day, Mechanical and structural properties of phosphate glasses, *J. Non. Cryst. Solids*. 288 (2001) 8–17. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00615-9](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00615-9).
- [32] C. Young, E. Snitzer, Glass lasers, *IEEE J. Quantum Electron.* 4 (2004) 360–360. <https://doi.org/10.1109/jqe.1968.1075318>.
- [33] V.B. Kravchenko, Y.P. Rudnitskiĭ, Phosphate laser glasses (review), *Sov. J. Quantum*

- Electron. 9 (1979) 399–415. <https://doi.org/10.1070/qe1979v009n04abeh008899>.
- [34] L. Yan, C.H. Lee, Thermal effects in end-pumped Nd:phosphate glasses, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 1286–1292. <https://doi.org/10.1063/1.356405>.
- [35] Y. Ding, Yong ; Jiang, Shibin ; Hwang, Bor-Chyuan ; Luo, Tao ; Peyghambariana, Nasser ; Himei, Yusuke ; Ito, Tomoko ; Miura, Spectral properties of erbium-doped lead halotellurite glasses for 1.5 μm broadband amplification, *Opt. Mater. (Amst)*. 15 (2000) 123–130.
- [36] J.F. Philipps, T. Töpfer, H. Ebendorff-Heidepriem, D. Ehrt, R. Sauerbrey, Spectroscopic and lasing properties of Er³⁺:Yb³⁺-doped fluoride phosphate glasses, *Appl. Phys. B Lasers Opt.* 72 (2001) 399–405. <https://doi.org/10.1007/s003400100515>.
- [37] D.K. Sardar, J.B. Gruber, B. Zandi, J.A. Hutchinson, C. Ward Trussell, Judd-Ofelt analysis of the Er³⁺(4f¹¹) absorption intensities in phosphate glass: Er³⁺, Yb³⁺, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 2041–2046. <https://doi.org/10.1063/1.1536738>.
- [38] L.I. Avakyants, V.I. Molev, A.E. Pozdnyakov, V.F. Surkova, A new phosphate laser glass, *J. Opt. Technol.* 71 (2004) 828. <https://doi.org/10.1364/jot.71.000828>.
- [39] A. Schülzgen, X. Zhu, V.L. Temyanko, N. Peyghambarian, L. Li, L. Li, Microstructured Active Phosphate Glass Fibers for Fiber Lasers, *J. Light. Technol.* 27 (2009) 1734–1740. <https://doi.org/10.1109/JLT.2009.2022476>.
- [40] S. Xu, Z. Yang, W. Zhang, X. Wei, Q. Qian, D. Chen, Q. Zhang, S. Shen, M. Peng, J. Qiu, 400 mW ultrashort cavity low-noise single-frequency Yb³⁺-doped phosphate fiber laser, *Opt. Lett.* 36 (2011) 3708. <https://doi.org/10.1364/ol.36.003708>.
- [41] R. Junnio, M. Silva, Structural characterization of fluorophosphate glasses using NMR methodologies, (2014).
- [42] F. Gan, Optical properties of fluoride glasses: a review, *J. Non. Cryst. Solids*. 184 (1995) 9–20. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)00592-3](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)00592-3).
- [43] J. Chung, H. Inoue, K. Yoshimoto, A. Masuno, Y. Watanabe, Optical properties of novel oxyfluoride glasses on the systems of LaF₃–LaO₃/2–NbO₅/2 and LaF₃–LaO₃/2–NbO₅/2–AlO₃/2, *J. Am. Ceram. Soc.* 104 (2021) 3963–3972. <https://doi.org/10.1111/jace.17795>.
- [44] X. Chen, A. V. Khamenok, S.G. Khusainov, M. V. Shestakov, V. V. Moshchalkov, White Photoluminescence in Dy-Doped Oxyfluoride Glasses, *Optics*. 4 (2023) 66–73. <https://doi.org/10.3390/opt4010006>.

- [45] M. Poulain, M. Poulain, Oxyfluoride Glasses, *Mater. Sci. Forum.* 67–68 (1991) 129–136. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.67-68.129>.
- [46] V.K. Tikhomirov, V.D. Rodríguez, A. Kuznetsov, D. Kirilenko, G. Van Tendeloo, V. V. Moshchalkov, Preparation and luminescence of bulk oxyfluoride glasses doped with Ag nanoclusters, *Opt. Express.* 18 (2010) 22032. <https://doi.org/10.1364/oe.18.022032>.
- [47] J. Pisarska, B. Kaczmarczyk, Z. Mazurak, M. Zelechower, T. Goryczka, W.A. Pisarski, Influence of P₂O₅ concentration on structural, thermal and optical behavior of Pr-activated fluorindate glass, *Phys. B Condens. Matter.* 388 (2007) 331–336. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2006.06.136>.
- [48] S. Ravangvong, N. Chanthima, R. Rajaramakrishna, H.J. Kim, N. Sangwanate, J. Kaewkhao, Dy³⁺ ions doped (Na₂O/NaF)-Gd₂O₃-P₂O₅ glasses for solid state lighting material applications, *Solid State Sci.* 97 (2019) 105972. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.105972>.
- [49] S. Ravangvong, N. Chanthima, R. Rajaramakrishna, H.J. Kim, J. Kaewkhao, Effect of sodium oxide and sodium fluoride in gadolinium phosphate glasses doped with Eu₂O₃ content, *J. Lumin.* 219 (2020) 116950. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116950>.
- [50] R.S. Melo, J.C.S. Filho, N.S. Camilo, T.I. Rubio, D. Manzani, A.A. Andrade, Nd³⁺-doped fluoroborontellurite glass as a near-infrared optical thermometer, *Mater. Res. Bull.* 157 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2022.112031>.
- [51] R.P.R.D. Nardi, C.E. Braz, A.S.S. De Camargo, S.J.L. Ribeiro, L.A. Rocha, F.C. Cassanjes, G. Poirier, Effect of lead fluoride incorporation on the structure and luminescence properties of tungsten sodium phosphate glasses, *Opt. Mater. (Amst).* 49 (2015) 249–254. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.09.008>.
- [52] A. Mogaš-Milanković, A. Gajović, A. Šantić, D.E. Day, Structure of sodium phosphate glasses containing Al₂O₃ and/or Fe₂O₃. Part I, *J. Non. Cryst. Solids.* 289 (2001) 204–213. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00701-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00701-3).
- [53] J. Cho, Y.J. Kim, T. Kim, B. Park, Effect of Al₂O₃-Coated, 8 (2001) 127–132.
- [54] A.M. MISSO, Síntese e caracterização de fósforos à base de silicatos de cálcio e magnésio dopados com Európio e Disprósio, *Dissertação.* (2016) 1–97.
- [55] J. Fonseca de Sousa, Luminescência e transferência de energia Er³⁺ → Dy³⁺ em vidros fluorogermanatos.pdf, (n.d.).
- [56] R.S. of Chemistry, Periodic Table, (2022). <https://www.rsc.org/periodic->

table/element/65/terbium.

- [57] J.A.M. Garcia, Estudo de vidros de telureto dopados com íons de terras raras e nanopartículas de prata aplicados como cobertura em células solares Estudo de vidros de telureto dopados com íons de terras raras e nanopartículas de prata aplicados como cobertura em células, (2019).
- [58] P. Yasaka, J. Kæwkhaio, White emission materials from glass doped with rare Earth ions: A review, *AIP Conf. Proc.* 1719 (2016) 1–12. <https://doi.org/10.1063/1.4943695>.
- [59] M.J.S. Brandão, Transferência e conversão ascendente de energia em vidros tungstato-fluorofosfatos dopados com Tm^{3+} e Nd^{3+} , (2003) 75.
- [60] N.. D. C. Madhukar Reddy, B.Deva Prasada Raju, N. John Sushma, A review on optical and photoluminescence studies of RE^{3+} ($RE=Sm, Dy, Eu, Tb$ and Nd) ions doped LCZSFB glasses, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 51 (2015) 566–584.
- [61] T.A. Lodi, Síntese e caracterização de vidros cálcio boroaluminato dopados com Dy^{2O3} para geração de luz branca, *Univ. Fed. Do Maranhão.* (2018) 114.
- [62] M. Kaur, A. Singh, V. Thakur, L. Singh, Thermal, optical and structural properties of Dy^{3+} doped sodium aluminophosphate glasses, *Opt. Mater. (Amst).* 53 (2016) 181–189. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.01.051>.
- [63] N. Vijaya, K. Upendra Kumar, C.K. Jayasankar, Dy^{3+} -doped zinc fluorophosphate glasses for white luminescence applications, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 113 (2013) 145–153. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.04.036>.
- [64] N.S. Yaowaluk Tariwong, Natthakridta Chanthima, Jakrapong Kaewkhao, Optical Properties and Judd-Ofelt Analysis of Dy^{3+} doped $MgO-BaO-P_2O_5$ Glass Systems, *Int. Conf. Instrumentation, Commun. Inf. Technol. Biomed. Eng.* (2015) 2–3. https://www.researchgate.net/publication/304407369_Optical_properties_and_Judd-Ofelt_analysis_of_Dy3_doped_MgO-BaO-P2O5_glass_systems.
- [65] K.U. Kumar, C.S. Rao, C.K. Jayasankar, S.S. Babu, J.L. Lucio, M.A. Vallejo H., M.A.M. Gamez, Optical properties of Dy^{3+} -doped $P_2O_5 - K_2O - MgO/MgF_2 - Al_2O_3$ glasses, *Phys. Procedia.* 13 (2011) 70–73. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2011.02.017>.
- [66] G. Lakshminarayana, K.R. Vighnesh, N.S. Prabhu, D.E. Lee, J. Yoon, T. Park, S.D. Kamath, Dy^{3+} : $B_2O_3-Al_2O_3-ZnF_2-NaF/LiF$ oxyfluoride glasses for cool white or day white light-emitting applications, *Opt. Mater. (Amst).* 108 (2020) 110186. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110186>.

- [67] K. Swapna, S. Mahamuda, A.S. Rao, M. Jayasimhadri, S. Shakya, G.V. Prakash, Tb³⁺-doped Zinc Alumino Bismuth Borate glasses for green emitting luminescent devices, *J. Lumin.* 156 (2014) 180–187. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.08.019>.
- [68] R. de A. Pinto, Síntese e caracterização de vidros de telureto dopados com íons de Eu³⁺ e Tb³⁺ com nanopartículas metálicas., (2009) 134.
- [69] P. Dharmaiah, C.S.D. Viswanath, C. Basavapoornima, K.V. Krishnaiah, C.K. Jayasankar, S.J. Hong, Luminescence and energy transfer in Dy³⁺/Tb³⁺ co-doped transparent oxyfluorosilicate glass-ceramics for green emitting applications, *Mater. Res. Bull.* 83 (2016) 507–514. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.06.044>.
- [70] D. Valiev, K. Belikov, Spectroscopic investigations of phosphate-borate-fluoride glass doped with Tb³⁺/Eu³⁺, *J. Non. Cryst. Solids.* 457 (2017) 31–35. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.11.016>.
- [71] K. Linganna, V.B. Sreedhar, C.K. Jayasankar, Luminescence properties of Tb³⁺ ions in zinc fluorophosphate glasses for green laser applications, *Mater. Res. Bull.* 67 (2015) 196–200. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.02.062>.
- [72] J.F.M. Dos Santos, V.S. Zanuto, C.R. Kesavulu, G. Venkataiah, C.K. Jayasankar, L.A.O. Nunes, T. Catunda, Photothermal and spectroscopic characterization of Tb³⁺-doped tungsten-zirconium-tellurite glasses, *J. Appl. Phys.* 128 (2020). <https://doi.org/10.1063/5.0020655>.
- [73] R.T. Alves, C.M. Trindade, W.Q. Santos, A.S. Gouveia-Neto, L.A. Bueno, C.F. Mathias, M. Nalin, Dy³⁺/Tb³⁺-codoped tunable warm light-emitting fluorogermanate glass phosphor, *Opt. Eng.* 55 (2016) 117103. <https://doi.org/10.1117/1.oe.55.11.117103>.
- [74] J. Juárez-Batalla, A.N. Meza-Rocha, G. Muñoz H., U. Caldiño, Green to white tunable light emitting phosphors: Dy³⁺/Tb³⁺ in zinc phosphate glasses, *Opt. Mater. (Amst.)* 64 (2017) 33–39. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.11.033>.
- [75] U.C. E.F. Huerta, O. Soriano-Romero, A.N. Meza-Rocha, Multicolor emission in potassium-zinc phosphate glasses activated with Dy³⁺, Tb³⁺ and Dy³⁺/Tb³⁺ for photonic device applications, *J. Lumin.* 257 (2022).
- [76] Z.S. Rujia Chen, Xiliang Jiang, Tianqing Zhang, Zhuang Leng, Weiling Yang, Ce Li, Huisheng Liu, Chun Li, Shasha Li, Lina Liu, Hai Lin, Fanming Zeng, Study on energy transfer mechanism and optical properties of LiLaSiO₄: Dy³⁺, Tb³⁺ phosphors with excellent thermal stability and color tunability., *J. Lumin.* 251 (2022).

- [77] Ravita, A.S. Rao, Effective energy transfer from Dy³⁺ to Tb³⁺ ions in thermally stable KZABS glasses for intense green emitting device applications, *J. Lumin.* 239 (2021) 118325. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118325>.
- [78] M.Vijayakumar, K.Viswanathan, K.Marimuthu, Structural and optical studies on Dy³⁺:Tb³⁺ co-doped zinc leadfluoro-borophosphate glasses for white light applications, *J. Alloys Compd.* 745 (2018) 306–318. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.211>.
- [79] G. Galleani, S.H. Santagneli, Y. Messaddeq, M. De Oliveira, H. Eckert, Rare-earth doped fluoride phosphate glasses: Structural foundations of their luminescence properties, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 21612–21624. <https://doi.org/10.1039/c7cp03927a>.
- [80] M. Gonon, Case Studies in the X-ray Diffraction of Ceramics, *Encycl. Mater. Tech. Ceram. Glas.* 1 (2021) 560–577.
- [81] S. Inaba, S. Fujino, Empirical equation for calculating the density of oxide glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 217–220. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03363.x>.
- [82] S.K. Ahmmad, N. Jabeen, S.T. Uddin Ahmed, S.A. Ahmed, S. Rahman, Artificial intelligence density model for oxide glasses, *Ceram. Int.* 47 (2021) 7946–7956. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.144>.
- [83] S.W. Hughes, Measuring liquid density using Archimedes' principle, *Phys. Educ.* 41 (2006) 445–447. <https://doi.org/10.1088/0031-9120/41/5/011>.
- [84] C. Berthomieu, R. Hienerwadel, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, *Photosynth. Res.* 101 (2009) 157–170. <https://doi.org/10.1007/s11120-009-9439-x>.
- [85] A. Reisman, M. Berkenblit, S.A. Chan, The use of differential thermal analysis for the examination of glasses, *J. Electron. Mater.* 4 (1975) 721–740. <https://doi.org/10.1007/BF02661169>.
- [86] I. Wadowska, Glass transition effect of amorphous borate, *Thermochim. Acta.* 270 (1995) 547–464.
- [87] C.Z. Tan, wavelengths by IR spectroscopy, *Non-Crystalline Solids.* 223 (1998) 158–163.
- [88] Y. Hu, J. Lv, Q. Hao, Refractive index measurement of glass with arbitrary shape based on brewster's law and a focusing probe beam, *Sensors.* 21 (2021). <https://doi.org/10.3390/s21072421>.
- [89] N.F. Dantas, Estudo das propriedades ópticas e luminescentes de vidros Zinco

- Borofosfato (ZnPbAl) codopados com Disprósio (Dy₂O₃) e Samário (Sm₂O₃), Univ. Fed. Do Maranhão. (2021) 88.
- [90] E.L. Malus, Equações de Fresnel e Ângulo de Brewster, (n.d.) 1–14.
- [91] O.C.S. Neto, T.A. Lodi, J.G.O. Neto, A.S.S. de Camargo, F. Pedrochi, A. Steimacher, Tunable Luminescence of Ce³⁺-Doped Calcium Boroaluminat Glasses for Light Emitting Devices, *J. Electron. Mater.* 50 (2021) 2378–2388. <https://doi.org/10.1007/s11664-020-08730-6>.
- [92] I.E. Borissevitch, P.J. Gonçalves, F.A. Schaberle, Fundamentos da Espectroscopia de Absorção Óptica, 2016.
- [93] D.J. J. García Solé, L.E. Bausá, An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids, 2005. <https://doi.org/10.1002/0470016043>.
- [94] Paras N. Prasad, Nanophotonics, John Wiley & Sons, 2004.
- [95] J.R. Albani, Structure and Dynamics of Macromolecules: Absorption and Fluorescence Studies, Laboratory of Molecular Biophysics University of Science and Technology of Lille, Villeneuve d'Ascq, France, 2004.
- [96] S.S. Mukrimaa, Nurdyansyah, E.F. Fahyuni, A. YULIA CITRA, N.D. Schulz, غسان د., T. Taniredja, E.M. Faridli, S. Harmianto, No 主観的健康感を中心とした在宅高齢者における健康関連指標に関する共分散構造分析Title, *J. Penelit. Pendidik. Guru Sekol. Dasar.* 6 (2016) 128.
- [97] Schott, TIE-36 : Fluorescence of optical glass, (2004) 1–10.
- [98] A.J. Sonnessa, M.K. Wilson, BOOKS: Introduction to Molecular Spectroscopy, *Phys. Teach.* 5 (1967) 188–189. <https://doi.org/10.1119/1.2351147>.
- [99] D. Ehrt, Photoluminescence in glasses and glass ceramics, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2 (2009) 1–8. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/2/1/012001>.
- [100] O.C. da S. Neto, Estudo das propriedades estruturais, ópticas e luminescentes de vidros Cálcio Boro-aluminato dopados com Ce³⁺ para dispositivos emissores de luz sintonizável, Univ. Fed. Do Maranhão. (2020) 96.
- [101] N.F. PEREIRA, ANÁLISE DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA EM VIDRO FLUOROGERMANATO CODOPADO COM Tb³⁺+E Sm³⁺, Univ. Fed. Alagoas. (2019) 89.
- [102] A.R. de C. Romaguera, Preparação e espectroscopia de fósforos vítreos dopados com Sm³⁺/Tb³⁺ e Sm³⁺/Er³⁺ para aplicação em LED branco., Univ. Fed. Rural

- Pernambuco. (2014).
- [103] J.E. Agudo, P.J. Pardo, H. Sánchez, Á.L. Pérez, M.I. Suero, A low-cost real color picker based on arduino, *Sensors* (Switzerland). 14 (2014) 11943–11956. <https://doi.org/10.3390/s140711943>.
- [104] K.V. Krishnaiah, K.U. Kumar, C.K. Jayasankar, Spectroscopic properties of Dy³⁺-doped oxyfluoride glasses for white light emitting diodes, *Mater. Express*. 3 (2013) 61–70. <https://doi.org/10.1166/mex.2013.1094>.
- [105] A. Jain, C. Blum, V. Subramaniam, *Fluorescence Lifetime Spectroscopy and Imaging of Visible Fluorescent Proteins*, First Edit, Elsevier, 2008. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53075-2.00004-6>.
- [106] Y. Povrozin, E. Terpetsching, Measurement of Fluorescence Quantum Yields on ISS Instrumentation Using Vinci, *ISS Tech. Notes*. (2011) 1–7.
- [107] H. George, N. Deopa, S. Kaur, A. Prasad, M. Sreenivasulu, M. Jayasimhadri, A.S. Rao, Judd-Ofelt parametrization and radiative analysis of Dy³⁺ ions doped Sodium Bismuth Strontium Phosphate glasses, *J. Lumin.* 215 (2019) 116693. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116693>.
- [108] L.A. Bueno, A.S. Gouveia-Neto, E.B. Da Costa, Y. Messaddeq, S.J.L. Ribeiro, Structural and spectroscopic study of oxyfluoride glasses and glass-ceramics using europium ion as a structural probe, *J. Phys. Condens. Matter*. 20 (2008). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/14/145201>.
- [109] R. Lisiecki, E. Augustyn, W. Ryba-Romanowski, M. Zelechower, Er-doped and Er, Yb co-doped oxyfluoride glasses and glass-ceramics, structural and optical properties, *Opt. Mater. (Amst)*. 33 (2011) 1630–1637. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.04.027>.
- [110] P.P. Pawar, S.R. Munishwar, S. Gautam, R.S. Gedam, Physical, thermal, structural and optical properties of Dy³⁺ doped lithium alumino-borate glasses for bright W-LED, *J. Lumin.* 183 (2017) 79–88. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.11.027>.
- [111] S.N.S. Yaacob, M.R. Sahar, E.S. Sazali, Z.A. Mahraz, K. Sulhadi, Comprehensive study on compositional modification of Tb³⁺ doped zinc phosphate glass, *Solid State Sci.* 81 (2018) 51–57. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2018.05.006>.
- [112] J. Jiusti, E.D. Zanotto, S.A. Feller, H.J. Austin, H.M. Detar, I. Bishop, D. Manzani, Y. Nakatsuka, Y. Watanabe, H. Inoue, Effect of network formers and modifiers on the crystallization resistance of oxide glasses, *J. Non. Cryst. Solids*. 550 (2020).

- <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120359>.
- [113] M. Kuwik, J. Pisarska, W.A. Pisarski, Influence of oxide glass modifiers on the structural and spectroscopic properties of phosphate glasses for visible and near-infrared photonic applications, *Materials (Basel)*. 13 (2020) 1–20. <https://doi.org/10.3390/ma13214746>.
- [114] F.F. Sene, J.R. Martinelli, L. Gomes, Optical and structural characterization of rare earth doped niobium phosphate glasses, *J. Non. Cryst. Solids*. 348 (2004) 63–71. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.127>.
- [115] M.A. Algradee, M. Sultan, O.M. Samir, A.E.B. Alwany, Electronic polarizability, optical basicity and interaction parameter for Nd₂O₃ doped lithium–zinc–phosphate glasses, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process*. 123 (2017). <https://doi.org/10.1007/s00339-017-1136-6>.
- [116] A.A. Alhussan, M.S. Gaafar, M. Alharbi, S.Y. Marzouk, S. Alharbi, H. Elrashidy, M.S. Mabrouk, H.N. Aleisa, N.A. Samee, Prediction of the Judd–Ofelt Parameters of Dy³⁺-Doped Lead Borosilicate Using Artificial Neural Network, *Electron*. 11 (2022). <https://doi.org/10.3390/electronics11071045>.
- [117] P.Ó.S. Graduação, E.M. Ciência, D.O.S. Materiais, Glauco Hebert Almeida de Melo, (2015).
- [118] Y.M. Moustafa, K. El-Egili, Infrared spectra of sodium phosphate glasses, *J. Non. Cryst. Solids*. 240 (1998) 144–153. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(98\)00711-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00711-X).
- [119] S.V.G.V.A. Prasad, M. Srinivasa Reddy, N. Veeraiah, Nickel ion-A structural probe in BaO–Al₂O₃–P₂O₅ glass system by means of dielectric, spectroscopic and magnetic studies, *J. Phys. Chem. Solids*. 67 (2006) 2478–2488. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2006.07.002>.
- [120] P.S. Anantha, K. Hariharan, Structure and ionic transport studies of sodium borophosphate glassy system, *Mater. Chem. Phys*. 89 (2005) 428–437. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.09.029>.
- [121] A. Thipperudra, S. Manjunatha, H.L. Pushpalatha, M. Prashanth Kumar, DSC, FTIR Studies of Borophosphate Glasses doped with SrO, Li₂O, *J. Phys. Conf. Ser.* 1921 (2021) 2–6. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1921/1/012110>.
- [122] R.K. Brow, D.R. Tallant, S.T. Myers, C.C. Phifer, The short-range structure of zinc polyphosphate glass, *J. Non. Cryst. Solids*. 191 (1995) 45–55. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(95\)00289-8](https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00289-8).

- [123] S. V. Pershina, Structural, thermal and electrical properties of Li₂O–Al₂O₃–GeO₂–P₂O₅ glasses, *J. Alloys Compd.* 871 (2021) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159532>.
- [124] O.J. Eddine, M. El Bouchti, O. Cherkaoui, H. Hannache, S. Gmouh, Elaboration and characterization of new phosphate glasses based on natural phosphate and red clay: Influence of the chemical composition on the chemical durability, *Mediterr. J. Chem.* 9 (2019) 222–235. <https://doi.org/10.13171/mjc93191012614sg>.
- [125] B. Qian, X. Liang, S. Yang, S. He, L. Gao, Effects of lanthanum addition on the structure and properties of iron phosphate glasses, *J. Mol. Struct.* 1027 (2012) 31–35. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.05.078>.
- [126] I. Konidakis, C.P.E. Varsamis, E.I. Kamitsos, D. Möncke, D. Ehrt, Structure and properties of mixed strontium-manganese metaphosphate glasses, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 9125–9138. <https://doi.org/10.1021/jp101750t>.
- [127] B. Locardi, E. Guadagnino, Rare earths in glass technology, 31 (1992) 45–49.
- [128] T. Goryczka, M. Sołtys, J. Pisarska, W.A. Pisarski, L. Zur, Structure and spectroscopy of rare earth – Doped lead phosphate glasses, 587 (2014) 90–98. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.10.106>.
- [129] X. Wang, Investigation of thermal stability and spectroscopic properties in Er³⁺/Yb³⁺ co-doped niobic tungsten tellurite glasses, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 70 (2008) 99–103. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2007.07.013>.
- [130] A.A. Soliman, I. Kashif, Copper oxide content dependence of crystallization behavior, glass forming ability, glass stability and fragility of lithium borate glasses, *Phys. B Condens. Matter.* 405 (2010) 247–253. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2009.08.154>.
- [131] M.K. Mahapatra, K. Lu, R.J. Bodnar, Network structure and thermal property of a novel high temperature seal glass, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 95 (2009) 493–500. <https://doi.org/10.1007/s00339-008-4926-z>.
- [132] J.M. Jewell, I.D. Aggarwal, Thermal lensing in heavy metal fluoride glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 142 (1992) 260–268. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(05\)80032-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(05)80032-8).
- [133] M. Lu, F. Wang, Q. Liao, K. Chen, J. Qin, S. Pan, FTIR spectra and thermal properties of TiO₂-doped iron phosphate glasses, *J. Mol. Struct.* 1081 (2015) 187–192. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.10.029>.
- [134] J. Sun, J. Zhang, Y. Luo, S. Lu, X. Ren, B. Chen, X. Wang, Thermal stability and spectral

- properties of Er³⁺-doped gadolinium borosilicate glasses, *Opt. Mater. (Amst)*. 28 (2006) 306–309. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2005.01.001>.
- [135] H. Lin, E.Y.B. Pun, S.Q. Man, X.R. Liu, Optical transitions and frequency upconversion of Er³⁺ ions in Na₂O□Ca₃Al₂Ge₃O₁₂ glasses, *J. Opt. Soc. Am. B*. 18 (2001) 602. <https://doi.org/10.1364/josab.18.000602>.
- [136] G. Poirier, M. Poulain, Y. Messaddeq, S.J.L. Ribeiro, New tungstate fluorophosphate glasses, *J. Non. Cryst. Solids*. 351 (2005) 293–298. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.11.017>.
- [137] *Journal of Non-Crystalline Solids* 40 (1980) 481–487 © North-Holland Publishing Company OPTICAL AND LASING PROPERTIES OF FLUOROPHOSPHATE GLASS S.E. STOKOWSKI, W.E. MARTIN and S.M. YAREMA, 40 (1980) 481–487.
- [138] V. Dimitrov, T. Komatsu, Electronic polarizability, optical basicity and non-linear optical properties of oxide glasses, *J. Non. Cryst. Solids*. 249 (1999) 160–179. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00317-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00317-8).
- [139] I.S. Yahia, K.A. Aly, Y.B. Saddeek, W. Dobrowolski, M. Arciszewska, L. Kilanski, Optical constants and magnetic susceptibility of xLa₂O₃-30PbO-(70 - X) B₂O₃ glasses, *J. Non. Cryst. Solids*. 375 (2013) 69–73. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.05.015>.
- [140] S. Cui, J. Massera, M. Lastusaari, L. Hupa, L. Petit, Novel oxyfluorophosphate glasses and glass-ceramics, *J. Non. Cryst. Solids*. 445–446 (2016) 40–44. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.05.005>.
- [141] S. Babu, V. Reddy Prasad, D. Rajesh, Y.C. Ratnakaram, Luminescence properties of Dy³⁺ doped different fluoro-phosphate glasses for solid state lighting applications, *J. Mol. Struct*. 1080 (2015) 153–161. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.09.080>.
- [142] E.E.C. Taborda, Estudos de vidros fluoroboratos e fluorogermanatos de chumbo, através de técnicas de espectroscopia óptica e de ressonância magnética, (2018) 145.
- [143] T.S. Goncalves, M. de Oliveira, H. Eckert, A.S.S. de Camargo, Oxyfluoride glass and glass ceramics doped with Er³⁺, Yb³⁺ and Nd³⁺ for near-infrared applications, (2016) 1–1. <https://doi.org/10.1109/icton.2016.7550678>.
- [144] P. Toshio Udo, Estudo das luminescências de íons terras raras incorporados na matriz vítrea Aluminosilicato de Cálcio, (2008). <http://repositorio.uem.br:8080/jspui/handle/1/2617>.

- [145] W.T. Carnall, P.R. Fields, K. Rajnak, Electronic Energy Levels of the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. III. Tb³⁺, J. Chem. Phys. 49 (1968) 4447–4449. <https://doi.org/10.1063/1.1669895>.
- [146] G.S. Opelt, Intensities of crystal spectra of rare-earth ions, J. Chem. Phys. 37 (1962) 511–520. <https://doi.org/10.1063/1.1701366>.
- [147] C.R. Kesavulu, A.C. Almeida Silva, M.R. Dousti, N.O. Dantas, A.S.S. De Camargo, T. Catunda, Concentration effect on the spectroscopic behavior of Tb³⁺ ions in zinc phosphate glasses, J. Lumin. 165 (2015) 77–84. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.04.012>.
- [148] P. Babu, V. Chandrappa, N. Vijaya, C.K. Jayasankar, H.J. Seo, Optical and white light emission properties of Dy³⁺ ions doped zinc oxyfluorotellurite glasses, Phys. B Condens. Matter. 614 (2021) 413037. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2021.413037>.
- [149] S. Selvi, G. Venkataiah, S. Arunkumar, G. Muralidharan, K. Marimuthu, Structural and luminescence studies on Dy³⁺ doped lead boro-telluro-phosphate glasses, Phys. B Condens. Matter. 454 (2014) 72–81. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2014.07.018>.
- [150] R.J. Amjad, T.O. Sales, A. Sattar, C. Jacinto, M.R. Dousti, Spectral studies of highly Dy³⁺ doped PbO–ZnO–B₂O₃–P₂O₅ glasses, J. Lumin. 231 (2021) 2–6. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117839>.
- [151] G. Anjaiah, S.K. Nayab Rasool, P. Kistaiah, Spectroscopic and visible luminescence properties of rare earth ions in lead fluoroborate glasses, J. Lumin. 159 (2015) 110–118. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.10.068>.
- [152] C. Parthasaradhi Reddy, V. Naresh, R. Ramaraghavulu, B.H. Rudramadevi, K.T. Ramakrishna Reddy, S. Buddhudu, Energy transfer based emission analysis of (Tb³⁺, Sm³⁺): Lithium zinc phosphate glasses, Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 144 (2015) 68–75. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.02.090>.
- [153] Y. Zhao, Y. Zhong, H. Chang, W. Liu, Z. Xiao, Y. Zhong, J. Song, L. Zhang, L. Han, W. You, Luminescent properties of Tm³⁺-Dy³⁺ co-doped P₂O₅-SrO-BaO-B₂O₃-ZnO glasses for white LED applications, J. Non. Cryst. Solids. 573 (2021) 121121. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.121121>.
- [154] A.S.R. Anu, Nisha Deopa, Structural and luminescence characteristics of thermally stable Dy³⁺ doped oxyfluoride strontium zinc borosilicate glasses for photonic device applications, Opt. Laser Technol. (2022).

- [155] D.R.N. Brito, M.N. Queiroz, M.J. Barboza, A. Steimacher, F. Pedrochi, Investigation of optical and spectroscopic properties of Sm³⁺ ions in CaBAI glasses, *Opt. Mater. (Amst)*. 64 (2017) 114–120. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.11.050>.
- [156] A.N. Meza-Rocha, R. Lozada-Morales, A. Speghini, M. Bettinelli, U. Caldiño, White light generation in Tb³⁺/Eu³⁺/Dy³⁺ triply-doped Zn(PO₃)₂ glass, *Opt. Mater. (Amst)*. 51 (2016) 128–132. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.11.032>.
- [157] X. Wan, Y.Q. Lin, S.L. Tie, J.Y. Shen, Luminescence and energy transfer in Dy³⁺/Tb³⁺ co-doped CaO-Al₂O₃-B₂O₃-RE₂O₃ glass, *J. Non. Cryst. Solids*. 357 (2011) 3424–3429. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.06.011>.
- [158] D. Ramachari, L.R. Moorthy, C.K. Jayasankar, Energy transfer and photoluminescence properties of Dy³⁺/Tb³⁺ co-doped oxyfluorosilicate glass-ceramics for solid-state white lighting, *Ceram. Int.* 40 (2014) 11115–11121. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.03.136>.
- [159] V.N.M. Juhi B. Raval, Suresh Kumar Kailasa, Chapter 3 - An overview of optical, physical, biological, and catalytic properties of carbon dots, *Carbon Dots Anal. Chem.* (2023) 31–41. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-323-98350-1.00026-8>.

APÊNDICE A

Na Figura 41 são apresentados os espectros de emissão das amostras PKAl – 44, PKAl – 50 e PKAl – 56, ambas dopadas com 0,50% em mol de Dy_2O_3 . Como já mencionado, o objetivo de sintetizar cada uma dessas amostras era verificar em qual destas os íons Dy^{3+} apresentariam as maiores intensidades de emissões características.

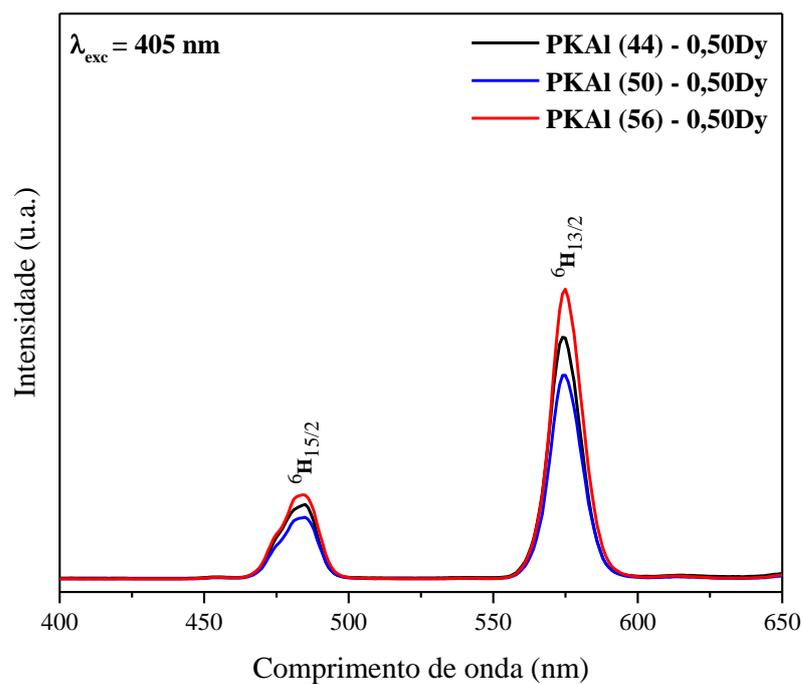


Figura 41. Espectros de emissão das amostras PKAL: 44, 50 e 56 dopadas com 0,50% em mol Dy_2O_3

Com base nos espectros, podemos notar claramente que na matriz vítrea PKAl – 56, os íons Dy^{3+} apresentaram as maiores intensidades das transições características e, portanto, esta matriz foi escolhida como referência para a síntese dos demais vidros produzidos.

APÊNDICE B

Na Figura 42 são apresentados os espectros de luminescência da amostra 0,50Dy – 2,0Ag submetidas a tratamento térmico de 0, 2 e 3 horas a 470 °C.

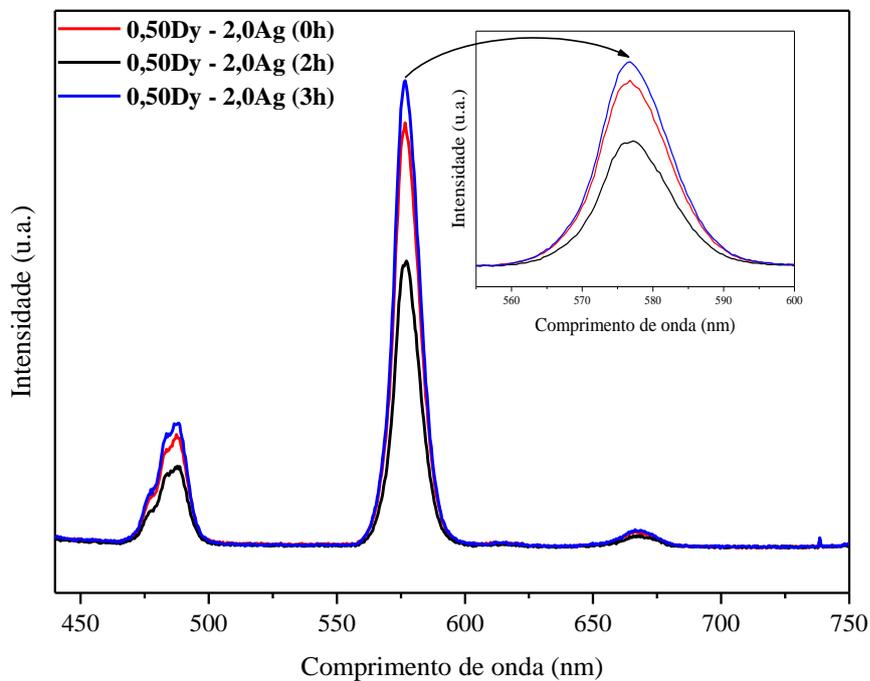


Figura 42. Espectros de luminescência da amostra 0,50Dy - 2,0Ag sob tratamento térmico de 470° C por um período de até 180 minutos.

Através do tratamento térmico no qual a amostra com a determinada concentração foi submetida, temos que as duas principais emissões dos íons Dy^{3+} são favorecidas, a saber em 485 nm e 575 nm, centradas na região do azul e do amarelo, respectivamente.