



**UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ**

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ALINE MILAN FARIAS

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES LUMINESCENTES DOS
ÍONS Eu^{2+} E Eu^{3+} INCORPORADOS EM VIDROS
ALUMINOSILICATOS DE CÁLCIO**

Orientador: Prof. Dr. Antonio Medina Neto

Tese de doutorado apresentada à Universidade Estadual de Maringá para a obtenção do título de doutor em Física.

Maringá, Abril/2013

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

F224e Farias, Aline Milan
Estudo das propriedades luminescentes dos íons
Eu²⁺ e Eu³⁺ incorporados em vidros aluminosilicatos
de cálcio / Aline Milan Farias. -- Maringá, 2013.
80 f. : il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Medina Neto.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Maringá, Programa de Pós-Graduação em Física, 2013.

1. Luminescência. 2. Vidros aluminosilicatos de
cálcio. 3. Európio I. Medina Neto, Antonio, orient.
II. Universidade Estadual de Maringá. Programa de
Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDD 21.ed.535.3

ECSL-001269

Agradecimentos

- *Primeiramente ao prof. Dr. Antonio Medina Neto pela sua orientação, atenção, paciência e por todo o conhecimento passado em todos estes anos.*
- *À minha família pelo apoio e por sempre me incentivar nos estudos.*
- *Ao meu esposo Otávio Augusto Protzek pelo carinho, por ser paciente, mesmo nas horas mais difíceis, pela parceria, cumplicidade e dedicação em todos estes anos.*
- *Aos professores do LPCML Yannick Guyot, Dominique de Ligny e Georges Boulon, entre outros, pela ajuda e disponibilidade que foram essenciais para o desenvolvimento deste trabalho.*
- *Aos professores do GEFF, em especial aos profs. Drs. Mauro L. Baesso e Antonio C. Bento por proporcionarem a cooperação entre o GEFF e o LPCML e pela participação ativa no desenvolvimento deste trabalho, ao prof. Dr. Jurandir H. Rohling por ajudar sempre que precisei e à prof^a. Dr^a. Francielle Sato pela ajuda e pelo bom humor.*
- *Aos professores Luis Humberto da Cunha Andrade e Sandro M. Lima pela participação neste trabalho e pela ajuda em Lyon.*
- *Aos “co-workers” José Renato Marque Viana, Marcelo Sandrini, Robson Ferrari Muniz e Rogério Pezarini por toda a ajuda, pela amizade e pelos momentos de descontração, é muito bom poder trabalhar com vocês.*
- *A todos os amigos do GEFF, em especial à Ana, Denise, Giselly, Gutierrez, Leandro, Otávio e Taiana pelas discussões e pelas boas risadas, o GEFF não seria o mesmo sem vocês.*
- *Aos amigos que passaram pelo GEFF e seguiram seus caminhos, mas nem por isso deixam de estar presentes, Alysson Steimacher, Franciana Pedrochí, Andressa Novatski e Márcio José Barboza.*
- *Aos funcionários do DFI, em especial à Akiko e à Mônica da secretaria da pós-graduação e ao Márcio da oficina por toda a ajuda.*
- *À Capes, ao CNPq e à Fundação Araucária pelo apoio financeiro.*
- *A todos que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho.*

Sumário

Resumo	VIII
Abstract	IX
Introdução	1
Considerações gerais	5
Evolução dos vidros	5
Definição de vidro	7
Princípios de formação dos vidros	9
Teorias estruturais.....	9
Teorias cinéticas.....	13
O vidro aluminossilicato de cálcio.....	14
Terras-raras	20
Európio em vidros	25
Colorimetria.....	27
Combinação de cores e diagrama de cromaticidade.....	27
Relação entre cromaticidade e cor	29
Materiais e métodos	30
Preparação das amostras	30
Métodos experimentais	34
Absorção óptica	34
Luminescência.....	34
Mapas de excitação/emissão óptica	35
Luminescência resolvida no tempo.....	36
Decaimento e tempo de vida	38
Resultados e discussão	39
Vidros com diferentes concentrações de sílica, dopados com 2,5% de európio....	39
Absorção óptica	39
Luminescência.....	40
Mapas de excitação/emissão óptica	46
Luminescência resolvida no tempo.....	48
Decaimento e tempo de vida	56
Vidros dopados com diferentes concentrações de európio.....	63

Absorção óptica	63
Luminescência.....	64
Conclusões	73
Referências bibliográficas.....	75

Índice de tabelas e figuras

TABELA 1: PRINCIPAIS ESTUDOS E DESENVOLVIMENTOS DOS VIDROS ENTRE OS SÉCULOS XVIII E XX [25].	6
TABELA 2: ALGUMAS DAS PRINCIPAIS DEFINIÇÕES DE VIDRO DA DÉCADA DE 90 [25].....	8
FIGURA 1: REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA BI-DIMENSIONAL: (A) DO CRISTAL DE A_2O_3 E (B) DA FORMA VÍTREA DO MESMO COMPOSTO [28].	10
TABELA 3: CLASSIFICAÇÃO DOS ÓXIDOS DE ACORDO COM AS FUNÇÕES EM REDES VÍTREAS [28].....	11
FIGURA 2: CLASSIFICAÇÃO DOS SÓLIDOS AMORFOS QUANTO À SUAS TOPOLOGIAS. (A) TOPOLOGIA ORDENADA E (B) TOPOLOGIA DESORDENADA [31].	12
FIGURA 3: DIAGRAMA DE ENTALPIA VERSUS TEMPERATURA NO QUAL É MOSTRADA A DIFERENÇA ENTRE A FORMAÇÃO DE UM VIDRO E DE UM CRISTAL [27].....	13
FIGURA 4: DIAGRAMA DE FASE DO SISTEMA TERNÁRIO $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ APRESENTADO POR SHELBY [36]. AS LINHAS ESCURAS INDICAM A REGIÃO ONDE A TEMPERATURA DE FUSÃO É DE $1600^{\circ}C$, ENQUANTO AS LINHAS CLARAS E RETAS INDICAM AS SÉRIES ESTUDADAS.	16
FIGURA 5: DIAGRAMA DE FASE DO SISTEMA $CaO-Al_2O_3-SiO_2 - 4,1\text{ WT\% MgO}$. OS CÍRCULOS ABERTOS REPRESENTAM AS AMOSTRAS VÍTREAS ENQUANTO OS CÍRCULOS CHEIOS REPRESENTAM AS AMOSTRAS CRISTALIZADAS. O SÍMBOLO ◀ REPRESENTA AMOSTRAS VÍTREAS COM PEQUENAS PORÇÕES CERÂMICAS E ▶ REPRESENTA AMOSTRAS CERÂMICAS COM PEQUENAS PORÇÕES VÍTREAS [41].	18
TABELA 4: CONFIGURAÇÃO ELETRÔNICA NORMAL DOS ÁTOMOS E ÍONS LANTANÍDEOS NO TERCEIRO ESTÁGIOS DE IONIZAÇÃO [48].....	21
FIGURA 6: DIAGRAMA DE ENERGIA QUE DEMONSTRA O EFEITO DAS DIFERENTES HAMILTONIANAS SOBRE A SEPARAÇÃO DOS NÍVEIS DE ENERGIA PARA O NÍVEL $4F^N$ [52].	22
FIGURA 7: REPRESENTAÇÃO DO POSICIONAMENTO DOS LIGANTES EM UMA ESTRUTURA COM SIMETRIA OCTAÉDRICA [15].....	23
FIGURA 8: DISTRIBUIÇÃO ANGULAR DOS ORBITAIS D [14].....	23
FIGURA 9: REPRESENTAÇÃO DA DEGENERESCÊNCIA DO NÍVEL D, DEVIDO À UM CAMPO CRISTALINO COM SIMETRIA OCTAÉDRICA [14].	24
FIGURA 10: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA QUEBRA DA DEGENERESCÊNCIA DOS NÍVEIS DE ENERGIA ASSOCIADOS À CONFIGURAÇÃO $4F^6$ DO Eu^{3+} , ONDE ESTÃO APRESENTADAS OS DESDOBRAMENTOS DEVIDO À REPULSÕES ELETRÔNICAS, ACOPLAMENTO SPIN-ÓRBITA E EFEITOS DO CAMPO CRISTALINO, RESPECTIVAMENTE [15].	26
FIGURA 11: DIAGRAMA COM OS NÍVEIS DE ENERGIA DOS ÍONS Eu^{2+} E Eu^{3+} [15].	26
FIGURA 12: DIAGRAMA DE CROMATICIDADE ESTABELECIDO PELA CIE EM 1931 [55].	28
FIGURA 13: FUNÇÕES DE COMBINAÇÃO DE CORES EM TERMOS DE $X(\lambda)$, $Y(\lambda)$ E $Z(\lambda)$ CIE1931 [55].	28
FIGURA 14: À ESQUERDA TEMOS A FOTO DO FORNO UTILIZADO NA PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E À DIREITA TEMOS UM DESENHO ESQUEMÁTICO COM OS DETALHES DO FORNO [22].	30
TABELA 5: COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS DO CONJUNTO DE VIDROS ALUMINOSILICATOS DE CÁLCIO DOPADAS COM 2,5% DE Eu_2O_3 , COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE SÍLICA, EM PORCENTAGEM DE MASSA.	32
TABELA 6: RELAÇÃO DAS QUANTIDADES DE CADA AMOSTRA PRECURSORA PARA A PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS COM CONCENTRAÇÕES CRÍTICAS DE SÍLICA [15].	32
TABELA 7: COMPOSIÇÕES DOS VIDROS CAS COM 7, 34, 50 E 65% DE SÍLICA, DOPADOS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE EURÓPIO. NESTA TABELA $x=0,1; 0,5; 1$ E 2,5% DE PESO.	33
FIGURA 15: FOTOS DAS AMOSTRAS DE VIDROS LSCAS, CAS10, CAS15, CAS20, CAS34, CAS50E CAS65 DOPADOS COM 2,5% DE EURÓPIO [14,15].	33
FIGURA 16: ARRANJO EXPERIMENTAL UTILIZADO PARA OBTENÇÃO DOS ESPECTROS DE LUMINESCÊNCIA [15].	34
FIGURA 17: ARRANJO EXPERIMENTAL UTILIZADO NA OBTENÇÃO DOS MAPAS DE EXCITAÇÃO/EMIÇÃO ÓPTICA [7].....	35
FIGURA 18: MONTAGEM EXPERIMENTAL UTILIZADAS PARA AS MEDIDAS DE LUMINESCÊNCIA RESOLVIDA NO TEMPO [7].	37

FIGURA 19: PRINCÍPIOS DA DETECÇÃO DE LUMINESCÊNCIA RESOLVIDA NO TEMPO, NESTA FIGURA D REPRESENTA O ATRASO ENTRE O PULSO E O INÍCIO DA DETECÇÃO E P REPRESENTA A LARGURA DE JANELA, OU SEJA, O TEMPO DE AQUISIÇÃO [7].....	37
FIGURA 20: MONTAGEM EXPERIMENTAL UTILIZADA PARA AS MEDIDAS DE TEMPO DE VIDA [7].....	38
FIGURA 21: ESPECTROS DE ABSORBÂNCIA PARA AS AMOSTRAS COM 34, 45 E 60% DE SÍLICA. NO DETALHE, A CURVA REFERENTE À AMOSTRA CAS60 DECONVOLUÍDA EM DUAS GAUSSIANAS.....	39
FIGURA 22: ESPECTROS DE EMISSÃO PARA OS VIDROS CAS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE SÍLICA E 2,5% DE EURÓPIO. EXCITAÇÃO EM 350NM.	40
FIGURA 23: ESPECTROS DE EMISSÃO, NORMALIZADOS PELAS RESPECTIVAS MAIORES INTENSIDADES, PARA OS VIDROS CAS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE SÍLICA E 2,5% DE EURÓPIO. EXCITAÇÃO EM 350NM. OS NÚMEROS 0, 1, 2, 3, 4 E 5 INDICAM O VALOR DE J PARA AS TRANSIÇÕES $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$	42
FIGURA 24: NÍVEIS DE ENERGIA DO Eu^{3+} COM AS INDICAÇÕES DE EXCITAÇÃO E FLUORESCÊNCIA.....	43
FIGURA 25: GRÁFICO DE LUMINESCÊNCIA PARA AS AMOSTRAS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE SÍLICA E 2,5% DE EURÓPIO. $\lambda_{exc}=465nm$. NO DETALHE TEMOS OS MESMOS ESPECTROS DE LUMINESCÊNCIA, NORMALIZADOS NO PICO DE EMISSÃO MAIS INTENSO DO Eu^{3+}	44
FIGURA 26: ESPECTROS DE LUMINESCÊNCIA COM EXCITAÇÃO LED COM PICO EM 399NM. AMOSTRAS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE SÍLICA DOPADAS COM 2,5% DE Eu_2O_3	45
FIGURA 27: POSIÇÃO DAS AMOSTRAS CAS DOPADAS COM 2,5% DE Eu_2O_3 NO DIAGRAMA DE CROMATICIDADE.	46
FIGURA 28: MAPAS DE EXCITAÇÃO/EMISSÃO ÓPTICA PARA AS AMOSTRAS (A) LSCAS, (B) CAS34, (C) CAS50 E (D) CAS65. AS LINHAS SÃO GUIAS PARA UMA MELHOR VISUALIZAÇÃO DOS DESLOCAMENTOS.....	47
FIGURA 29: ESPECTROS DE LUMINESCÊNCIA PARA AS AMOSTRAS (A) LSCAS, (B) CAS34, (C) CAS50 E (D) CAS65 COM TEMPOS DE AQUISIÇÃO DE 0 A $1\mu s$, 0 A 5MS E DE $20\mu s$ A 5MS, COM EXCEÇÃO DO TEMPO DE 0 A $1\mu s$ PARA A AMOSTRA LSCAS, COM $\lambda_{exc}=265nm$	48
FIGURA 30: LUMINESCÊNCIA EM TEMPERATURA AMBIENTE, $\lambda_{exc}=265nm$ E JANELA DE AQUISIÇÃO ENTRE 0 E 5MS PARA AS AMOSTRAS LSCAS, CAS34, CAS50 E CAS65.	49
FIGURA 31: ESPECTROS DE LUMINESCÊNCIA PARA AS AMOSTRAS (A) LSCAS, (B) CAS34, (C) CAS50 E (D) CAS65, COM TEMPOS DE AQUISIÇÃO DE 0 A $1\mu s$, 0 A 5MS E DE $20\mu s$ A 5MS, COM EXCEÇÃO DO TEMPO DE 0 A $1\mu s$ PARA A AMOSTRA LSCAS, COM $\lambda_{exc}=394nm$	50
FIGURA 32: ESPECTROS DE LUMINESCÊNCIA DAS AMOSTRAS LSCAS (A), CAS34 (B), CAS50 (C) E CAS65 (D) COM TEMPOS DE AQUISIÇÃO DE 0 A $1\mu s$, 0 A 5MS E DE $20\mu s$ A 5MS E $\lambda_{exc}=465nm$	51
FIGURA 33: ESPECTROS DE LUMINESCÊNCIA EM BAIXA TEMPERATURA (20K) PARA AS AMOSTRAS COM 7 (A), 34 (B), 50 (C) E 65% (D) DE SÍLICA COM TEMPOS DE AQUISIÇÃO DE 0 A $3\mu s$, 0 A 3MS E DE $10\mu s$ A 3MS E $\lambda_{exc}=265nm$	52
FIGURA 34: ESPECTROS DE LUMINESCÊNCIA EM BAIXA TEMPERATURA (20K) PARA AS AMOSTRAS COM 34 (A), 50 (B) E 65% (C) DE SÍLICA COM TEMPOS DE AQUISIÇÃO DE 0 A $3\mu s$, 0 A 3MS E DE $10\mu s$ A 3MS E $\lambda_{exc}=394nm$	52
FIGURA 35: GRÁFICOS DE LUMINESCÊNCIA EM TEMPERATURAS AMBIENTE E 20K PARA A AMOSTRA CAS50 COM EXCITAÇÃO EM 265NM E LARGURA DE JANELA DE $1\mu s$ (A) E EXCITAÇÃO EM 394NM COM JANELAS DE $3\mu s$ (B) E 3MS (C). NOS DETALHES OS MESMOS ESPECTROS DE CADA GRÁFICO ESTÃO NORMALIZADOS.	53
FIGURA 36: GRÁFICOS DE LUMINESCÊNCIA EM TEMPERATURAS AMBIENTE E 20K PARA A AMOSTRA CAS65 COM EXCITAÇÃO EM 265NM E LARGURAS DE JANELA DE $3\mu s$ (A) E 3MS (B) E EXCITAÇÃO EM 394NM COM JANELAS DE $1\mu s$ (C). NOS DETALHES, OS ESPECTROS DE CADA GRÁFICO ESTÃO NORMALIZADOS.	54
FIGURA 37: LUMINESCÊNCIA RESOLVIDA NO TEMPO EM BAIXA TEMPERATURA (20K) PARA AS AMOSTRAS CAS34 (A), CAS50 (B) E CAS65 (C) COM EXCITAÇÃO EM 265NM. CONFIGURAÇÕES: ATRASO=0, PASSO E TEMPO DE AQUISIÇÃO 500NS.	55
FIGURA 38: LUMINESCÊNCIA RESOLVIDA NO TEMPO EM BAIXA TEMPERATURA PARA AS AMOSTRAS CAS34 (A), CAS50 (B) E CAS65 (C) COM EXCITAÇÃO EM 394NM. CONFIGURAÇÕES: ATRASO=0, PASSO E TEMPO DE AQUISIÇÃO 500NS.	55
FIGURA 39: CURVAS DE DECAIMENTO DA TRANSIÇÃO. $\lambda_{exc}=265nm$, $\lambda_{em}=520nm$	57
FIGURA 40: CURVAS DE DECAIMENTO DA TRANSIÇÃO. $\lambda_{exc}=394nm$, $\lambda_{em}=520nm$	57

FIGURA 41: CURVAS DE DECAIMENTO PARA A AMOSTRA CAS65 COM $\lambda_{exc}=265\text{NM}$, EM TEMPERATURA AMBIENTE, PARA DIFERENTES COMPRIMENTOS DE ONDA PERTENCENTES À BANDA DE EMISSÃO DO EURÓPIO DIVALENTE.....	58
FIGURA 42: TEMPO DE VIDA PARA AS AMOSTRAS CAS34, CAS50 E CAS65, COM $\lambda_{exc}=265\text{NM}$ E $\lambda_{em}=450, 480, 520$ E 550NM , EM TEMPERATURA AMBIENTE.....	59
FIGURA 43: CURVAS DE DECAIMENTO PARA A AMOSTRA CAS65 COM $\lambda_{exc}=394\text{NM}$, EM TEMPERATURA AMBIENTE, PARA DIFERENTES COMPRIMENTOS DE ONDA PERTENCENTES À BANDA DE EMISSÃO DO EURÓPIO DIVALENTE.....	59
FIGURA 44: TEMPO DE VIDA PARA AS AMOSTRAS CAS34, CAS50 E CAS65, COM $\lambda_{exc}=394\text{NM}$ E $\lambda_{em}=460, 480, 520$ E 560NM , EM TEMPERATURA AMBIENTE.....	60
FIGURA 45: CURVAS DE DECAIMENTO DA TRANSIÇÃO. $\lambda_{exc}=265\text{NM}$, $\lambda_{em}=520\text{NM}$, EM BAIXA TEMPERATURA. ...	61
FIGURA 46: CURVAS DE DECAIMENTO DA TRANSIÇÃO. $\lambda_{exc}=394\text{NM}$, $\lambda_{em}=520\text{NM}$, EM BAIXA TEMPERATURA. ...	61
FIGURA 47: GRÁFICOS COM AS CURVAS DE DECAIMENTO PARA A AMOSTRA CAS65 COM $\lambda_{exc}=265\text{NM}$, EM BAIXA TEMPERATURA, PARA DIFERENTES COMPRIMENTOS DE ONDA DA MESMA BANDA DE EMISSÃO DO Eu^{2+}	62
FIGURA 48: GRÁFICOS COM AS CURVAS DE DECAIMENTO PARA A AMOSTRA CAS65 COM $\lambda_{exc}=394\text{NM}$, EM BAIXA TEMPERATURA, PARA DIFERENTES COMPRIMENTOS DE ONDA DA MESMA BANDA DE EMISSÃO DO Eu^{2+}	62
FIGURA 49: GRÁFICO COM OS ESPECTROS DE ABSORBÂNCIA DAS AMOSTRAS LSCAS DOPADAS COM 0; 0,1; 0,5; 1,0 E 2,5% DE Eu_2O_3 . NO DETALHE AS CURVAS OBTIDAS DESCONTANDO A ABSORBÂNCIA DA MATRIZ.	63
FIGURA 50: GRÁFICO COM OS ESPECTROS DE ABSORBÂNCIA AS AMOSTRAS CAS34 DOPADAS COM 0,1; 0,5 E 1,0% DE EURÓPIO.	64
FIGURA 51: ESPECTROS DE LUMINESCÊNCIA PARA AS AMOSTRAS LSCAS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE EURÓPIO. NO DETALHE OS MESMOS ESPECTROS NORMALIZADOS NO PICO MAIS INTENSO DO Eu^{3+}	65
FIGURA 52: ESPECTROS DE LUMINESCÊNCIA PARA AS AMOSTRAS CAS34 COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE EURÓPIO. NO DETALHE OS MESMOS ESPECTROS NORMALIZADOS NO PICO MAIS INTENSO DO Eu^{2+}	65
FIGURA 53: ESPECTROS DE LUMINESCÊNCIA PARA AS AMOSTRAS CAS50 COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE EURÓPIO. NO DETALHE OS MESMOS ESPECTROS NORMALIZADOS NO PICO MAIS INTENSO DO Eu^{2+}	66
FIGURA 54: ESPECTROS DE LUMINESCÊNCIA PARA AS AMOSTRAS CAS65 COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE EURÓPIO. NO DETALHE OS MESMOS ESPECTROS NORMALIZADOS NO PICO MAIS INTENSO DO Eu^{2+}	66
FIGURA 55: DEPENDÊNCIA DA INTENSIDADE DA EMISSÃO COM A COM A CONCENTRAÇÃO DO DOPANTE NOS VIDROS LSCAS, CAS34, CAS50 E CAS65.	67
FIGURA 56: GRÁFICO DE $\text{LG}(I/x_{\text{Eu}^{+2}})$ VERSUS $\text{LG}(x_{\text{Eu}^{+2}})$ PARA AS AMOSTRAS CAS34, CAS50 E CAS65, COMPRIMENTO DE ONDA DE EXCITAÇÃO DE 350NM.	69
FIGURA 57: ESPECTROS DE LUMINESCÊNCIA PARA AS AMOSTRAS LSCAS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE EURÓPIO. NO DETALHE OS MESMOS ESPECTROS NORMALIZADOS NO PICO MAIS INTENSO DO Eu^{3+}	69
FIGURA 58: ESPECTROS DE LUMINESCÊNCIA PARA AS AMOSTRAS CAS34 COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE EURÓPIO. NO DETALHE OS MESMOS ESPECTROS NORMALIZADOS NO PICO MAIS INTENSO DO Eu^{3+}	70
FIGURA 59: ESPECTROS DE LUMINESCÊNCIA PARA AS AMOSTRAS CAS50 COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE EURÓPIO. NO DETALHE OS MESMOS ESPECTROS NORMALIZADOS NO PICO MAIS INTENSO DO Eu^{3+}	70
FIGURA 60: ESPECTROS DE LUMINESCÊNCIA PARA AS AMOSTRAS CAS65 COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE EURÓPIO.....	71
FIGURA 61: GRÁFICOS COM OS ESPECTROS DE EMISSÃO DAS AMOSTRAS LSCAS (A), CAS34 (B), CAS50 (C) E CAS65 (D) COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE EURÓPIO, EXCITADAS COM LED COM PICO EM 399NM.	72
FIGURA 62: DIAGRAMA DE CROMATICIDADE COM OS PONTOS QUE INDICAM A COR DA EMISSÃO PARA AS AMOSTRAS LSCAS, CAS34, CAS50 E CAS65 COM CONCENTRAÇÕES DE EURÓPIO DE 0,1; 0,5; 1,0 E 2,5%.	73

Resumo

Neste trabalho estudamos as propriedades espectroscópicas de vidros aluminossilicatos de cálcio dopados com európio com diversas composições e concentrações de európio. Foram preparadas duas séries de amostras. Para a primeira variamos a concentração de sílica entre 7 e 65%, em peso, mantendo a razão $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e a quantidade de dopante de 2,5% constantes, para a segunda escolhemos quatro matrizes e as dopamos com concentrações de európio de 0,1; 0,5; 1,0 e 2,5%. As amostras foram estudadas por meio de análises espectroscópicas como absorção óptica, luminescência, luminescência resolvida no tempo, mapas de excitação/emissão e tempo de vida. Os resultados mostraram que com o aumento da concentração de sílica ocorre um deslocamento da banda de absorção atribuída ao nível e_g do Eu^{2+} para menores comprimentos de onda, e que a intensidade da luminescência do Eu^{2+} aumenta significativamente, sugerindo um aumento da razão $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$, e também se desloca para menores comprimentos de onda. Estes resultados foram associados à diminuição da basicidade óptica dos vidros que ocorre com o incremento de sílica, o que afeta a interação entre a matriz e os íons de európio. As medidas de luminescência resolvida no tempo mostram que a emissão do Eu^{2+} desaparece em poucos microssegundos, enquanto a do Eu^{3+} desaparece em alguns milissegundos. O tempo de vida do európio divalente é da ordem de $1\mu\text{s}$, aumentando com a concentração de sílica. Para as amostras dopadas com diferentes concentrações de európio não observamos deslocamentos das bandas de absorção. Verificamos que a emissão do európio trivalente aumenta de forma monotônica com o aumento da concentração do íon, já o európio divalente apresenta comportamentos diferentes para excitações diferentes, com a excitação em 350nm a intensidade da emissão diminui com o aumento de európio e para a excitação em 465nm a emissão aumenta e depois volta a diminuir. Com o aumento da concentração do európio verificamos um deslocamento da banda de emissão para maiores comprimentos de onda, este deslocamento foi atribuído ao aumento de processos de transferência de energia que ocorrem devido a interações do tipo dipolo-dipolo elétrico entre íons de európio divalente. Nossos resultados mostram que estes vidros são excelentes candidatos a geradores sintonizáveis de luz visível e até de luz branca.

Abstract

In this work we have studied the spectroscopic properties of calcium aluminosilicate glass at different compositions doped with europium and also doped with different concentrations of Eu_2O_3 . We have prepared two sets of samples, in the first one the silica content was varied from 7 to 65 wt%, keeping the ratio $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ constant and the amount of Eu_2O_3 at 2.5 wt%. For the second set, four different compositions of the calcium aluminosilicate glass were doped 0.1, 0.5, 1.0 and 2.5 wt% of Eu_2O_3 . The samples were studied using spectroscopic techniques such as transmittance, luminescence, time resolved luminescence, excitation/emission contour plot and lifetime. The results showed that, with increasing of the silica content the absorption band assigned to the Eu^{2+} e_g energy level shifts to lower wavelength, and the intensity of the luminescence band assigned to the Eu^{2+} increase substantially, suggesting an increment in the $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ ratio, and also this luminescence band shifts to lower wavelength. These behaviours were attributed to decrement of the glass optical basicity as the silica content increase, which affects the interaction between the glass matrix and the europium ions. The time resolved luminescence showed that the Eu^{2+} emission disappears after a few microseconds; however the Eu^{3+} emission disappears after a couple milliseconds. The Eu^{2+} luminescence lifetime is in the order of 1 μs , increasing with the silica content. For the samples doped with different Eu_2O_3 concentrations, no shifts on the absorption band were observed. It was observed that the Eu^{3+} luminescence intensity increases monotonically with the increment of the ion concentration, however for the Eu^{2+} ion the luminescence intensity presents different behaviours for different excitations, for the excitation at 350 nm the luminescence intensity decreases with the increment of the Eu_2O_3 content and for the excitation at 465 nm first the luminescence intensity increases and then decreases. With the increment of the Eu_2O_3 content, it was observed a shift of the luminescence band to higher wavelength; this shift was attributed to the increment in the energy transfer process that occurs because of the electric dipole-dipole interaction between the Eu^{2+} ions. Our results shown that, these glasses are excellent candidates to tunable visible light even also white light generators.

1 - Introdução

A utilização de vidros para as mais diversas aplicações cotidianas, como pratos, copos, garrafas e janelas, é tão comum que muitas vezes não nos damos conta de sua importância. Além disso, esses materiais também vêm sendo aplicados na tecnologia com as mais diversas funções, como por exemplo, lentes, lâmpadas, fibras ópticas, meio ativo em *lasers* de estado sólido [1–3] e amplificadores ópticos [4,5].

O desenvolvimento de novos materiais para utilização como fontes de luz branca, como meios ativos de lasers de estado sólido e dispositivos fotônicos, tais como amplificadores e chaves ópticas, tem atraído grande atenção da comunidade científica. Em particular materiais com largas bandas de emissão no visível têm sido estudados com o objetivo de gerar luz branca [6,7] e outros que apresentam luminescência na região espectral entre 1,2 a 1,8 μm , são de grande interesse para aplicações na área de comunicações ópticas [8,9]. A utilização de materiais vítreos dopados com terras-raras e metais de transição para as finalidades já citadas tem se mostrado uma alternativa promissora, pois os vidros podem ser produzidos em larga escala e com baixo custo.

Neste contexto, o Grupo de Estudos dos Fenômenos Fototérmicos (GEFF), há vários anos, tem trabalhado no desenvolvimento de vidros aluminosilicato de cálcio (CAS) livres de radicais OH^- buscando o aperfeiçoamento desses materiais para obter a melhor combinação de suas propriedades, necessárias para cada tipo de aplicação.

Em sua tese de doutorado, J. A. Sampaio [10], em uma parceria do GEFF com o Instituto de Física de São Carlos, preparou e caracterizou, em termos de propriedades ópticas, mecânicas e termo-ópticas, amostras de vidros CAS dopados com Nd_2O_3 e Er_2O_3 . Neste trabalho, Sampaio faz uma detalhada descrição dos processos de produção e preparação desses vidros. Após este trabalho, muitos outros foram feitos, tanto com outros terras-raras como com metais de transição, alguns exemplos são as teses de doutorado de J. H. Rohling [11], A. Steimacher [12], A. Novatski [7], M. J. Barboza [13] e as dissertações de mestrado de J. R. M. Viana [14] e M. Sandrini [15]. Dentre os resultados obtidos para o vidro LSCAS (Low Silica Calcium Aluminosilicate) nos estudos realizados no GEFF podemos destacar: emissão laser em 1077nm quando dopado com Nd^{3+} [16], a larga banda de emissão,

entre 500 e 800nm, com tempo de vida de fluorescência da ordem de milissegundos na dopagem com Ti^{3+} [17], a obtenção de luz branca utilizando a dopagem com Ce^{3+} [18]; a emissão em 1,5 e em 2,8 μm na co-dopagem de Er^{3+} e Yb^{3+} [19,20], sendo que se obteve emissão laser em 1,5 μm [21] e a coexistência das valências 2+ e 3+ do európio [14,15].

Apesar dos bons resultados alcançados, o vidro LSCAS apresenta algumas propriedades indesejáveis para aplicação em lasers, como os altos valores de dS/dT e espalhamento óptico. Com o objetivo de melhorar estas propriedades, mantendo as boas propriedades do LSCAS, A. Steimacher [12] produziu e caracterizou vidros CAS fundidos em vácuo dopados com Nd^{3+} com concentrações de sílica variando entre 7 e 40%, em massa. Neste trabalho ele descreveu a habilidade de formação vítrea dessa série, e observou que as amostras com concentrações de sílica entre 10 e 27% não vitrificavam. Já a amostra com 30% de sílica apresenta propriedades térmicas e mecânicas semelhantes à de 7% (LSCAS), com uma diminuição de 25% do dS/dT e uma melhor qualidade óptica. Steimacher também observou que a adição de neodímio não alterava significativamente estas propriedades.

Em meu trabalho de mestrado [22] analisamos propriedades termo-ópticas e espectroscópicas de vidros CAS co-dopados com érbio e itérbio para matrizes com diferentes concentrações de sílica. As alterações na composição das matrizes acarretaram um aumento na energia de fônons com o aumento da concentração de sílica, o que causou um aumento na emissão em 1,5 μm , região de interesse nas telecomunicações. Também observamos uma larga banda de absorção óptica para as amostras CAS, que foi atribuída aos íons Yb^{2+} , assim verificamos a coexistência dos íons de itérbio 2+ e 3+ para as amostras com maiores concentrações de sílica.

J. R. M. Viana [14] investigou a influência da composição do vidro CAS na formação de diferentes estados de oxidação do európio e do titânio. Ele preparou matrizes com 7, 34, 50 e 65% de sílica, mantendo a razão Al_2O_3/CaO , dopadas com 2,5% de európio. Viana observou a redução da valência 3+ para 2+ com o aumento da concentração de sílica e a relacionou com a basicidade óptica destas matrizes. Esses resultados foram confirmados pelos resultados obtidos por meio das técnicas de XANES e ressonância paramagnética eletrônica.

Em seu trabalho de mestrado, M. Sandrini [15] tentou sintetizar amostras de vidros CAS com concentrações de 10, 15, 20 e 25% de sílica. Para isso ele usou

uma combinação das quantidades adequadas das fritas das amostras LSCAS e CAS com 34% de sílica, e fundiu esta combinação de forma similar à tradicional. As amostras com 10, 15 e 20% de sílica vitrificaram e apresentaram qualidade óptica relativamente boa, sendo que a amostra com 20% apresenta cristalitos visíveis a olho nu. A amostra com 25% não vitrificou, mesmo depois de repetidas fusões, o interior da amostra permaneceu em pó. Além de sintetizar estas amostras na região entre 7 e 30% de sílica, verificou, por meio das técnicas de análise térmica diferencial (DTA) e espectroscopia Raman, a formação de uma única fase para cada amostra neste intervalo, e que essas fases são intermediárias e coerentes com o que se espera para a sequência de amostras. Sandrini também analisou propriedades térmicas, ópticas e termo-ópticas destas amostras e verificou que o aumento da quantidade de sílica influencia diretamente no número de oxigênios não-ligados na rede, como visto em outros trabalhos [22]. Utilizando as técnicas absorção óptica, luminescência, XANES e EPR, comparou seus resultados aos obtidos por Viana [14] e observou a coexistência das valências 2+ e 3+ em todas as amostras e o aumento da eficiência na redução do európio trivalente para o divalente com o aumento da sílica.

Há alguns anos o GEFf tem estudado vidros aluminosilicatos de cálcio com diferentes dopantes com o objetivo de gerar uma luz branca mais próxima da luz solar, com a qual estamos habituados há milhares de anos [6,18]. Existem basicamente dois modos de gerar luz branca com LED, o primeiro é combinar as cores emitidas por partes de diferentes LEDs, o segundo é usando luz azul ou ultravioleta para excitar um material luminescente que tenha uma larga banda de emissão na região do amarelo. O último tem atraído muita atenção dos pesquisadores pela fabricação ser mais simples, pelo baixo custo e pela possibilidade de obter alto brilho [6]. O WLED (white LED) mais comumente usado é uma combinação de um LED azul com Ce:YAG ($Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$) no interior de uma resina orgânica, pois o Ce^{3+} possui uma larga banda de emissão centrada no amarelo, a combinação da luz azul transmitida com a amarela emitida faz com que a luz observada pareça branca [23].

Em seu trabalho de doutorado, A. Novatski [7] estudou amostras de vidros LSCAS dopados com cério com o objetivo de averiguar suas propriedades luminescentes em função da concentração de CeO_2 , utilizando técnicas de

caracterização como absorção óptica, mapas de excitação/emissão e luminescência resolvida no tempo, e posteriormente combinar as emissões destas amostras com as de LEDs em 365 e 410nm para geração de luz branca inteligente. Os resultados mostraram que esse vidro tem grande potencial para ser usado na produção de luz branca sendo excitados por LEDs comerciais [18]. Desde então vários esforços estão sendo feitos para maximizar a geração de luz branca com os vidros CAS.

O Eu^{3+} é conhecido por sua emissão no vermelho, necessária para complementar a falta da mesma observada no Ce:YAG e é utilizado em lâmpadas fluorescentes pelo mesmo motivo, assim amostras de vidros CAS co-dopados com cério e európio também foram produzidas. Os resultados mostraram que a co-dopagem deslocou o espectro de emissão, quando excitado em 415nm, para uma posição muito próxima da ideal para a produção de WLED [6].

Os trabalhos com vidros aluminossilicatos de cálcio dopados com európio [14,15,24] demonstraram a coexistência dos íons divalentes e trivalentes em vidros LSCAS e CAS com diferentes concentrações de sílica, mostrando que para diferentes concentrações de sílica o espectro de emissão se deslocava.

Nesta direção surge a motivação deste trabalho, que é estudar as alterações na luminescência dos vidros CAS dopados com európio, com concentrações de sílica variando entre 7 e 65% em massa, e variando a concentração de európio entre 0,1 e 2,5%, também em massa.

2 - Considerações Gerais

2.1 – Evolução dos vidros

Materiais vítreos são utilizados para as mais diversas aplicações, que vão desde objetos domésticos até dispositivos de alta tecnologia.

Historicamente, a humanidade conhece o vidro há milhares de anos. Habitantes das cavernas utilizavam lascas de vidro vulcânico como ferramentas e armas, tais como facas, machados e pontas de flecha. Plínio, naturalista romano nascido no ano 23 da nossa era, em sua enciclopédia *Naturalis Historia*, atribui a obtenção dos vidros aos fenícios há cerca de 7000 anos a.C [25]. Os antigos egípcios consideravam o vidro um material precioso, como evidenciado pelas contas de vidro encontradas nas tumbas e nas máscaras de ouro dos antigos faraós. Posteriormente, a arte vidreira teria sido difundida através do Egito e Mesopotâmia, sendo desenvolvida e consolidada em todos os continentes. [25]. Por volta do ano 200 a.C. artesãos sírios das regiões da Babilônia e Sidon desenvolveram a técnica de sopragem para fazer objetos de vidro. Também nesta época foram utilizados moldes de madeira para a produção de peças de vidro padronizadas. Os primeiros vidros incolores foram obtidos por volta do ano 100 em Alexandria, graças à introdução de óxido de manganês nas composições e de melhoramentos nos fornos, como a produção de altas temperaturas e o controle da atmosfera de combustão [25]. As técnicas de produção dos vidros eram guardadas como segredos de família e eram passadas de geração em geração. O método para produzir vidros vermelhos pela adição de ouro na fusão, por exemplo, foi descoberta, e então se perdeu, sendo redescoberta somente centenas de anos mais tarde.

A idade de luxo do vidro foi o período do Império Romano, nesta época além da utilização em vasos e utensílios de decoração, também era utilizado como imitação de pedras preciosas. No século XV vidros coloridos foram utilizados na produção de vitrais, encontrados em catedrais, palácios e igrejas européias. A arte da fabricação de vidros foi resumida por Neri em 1612, em uma famosa publicação denominada *L'Arte Vetraria* [26]. Os séculos XVIII, XIX e XX marcaram um importante desenvolvimento na fabricação e aplicação dos vidros, sendo que a revolução industrial e o desenvolvimento da química e da física foram essenciais

para isso [25]. Este desenvolvimento dos vidros ao longo dos últimos 300 anos do século XX está apresentado, de forma sucinta na tabela 1 [25].

Tabela 1: Principais estudos e desenvolvimentos dos vidros entre os séculos XVIII e XX [25].

Data	Estudos e Desenvolvimentos
1765	Início da produção do vidro cristal (Silicato de chumbo)
1787	Utilização de aparelhos de vidro para o estudo das propriedades físicas dos gases: Lei de Boyle e Charles
1800	Revolução industrial abre nova era na fabricação de vidros. Matérias-primas sintéticas são usadas pela primeira vez. Vidros com propriedades controladas são disponíveis
1840	Siemens desenvolve o forno do tipo tanque, para a produção de vidro em grande escala; produção de recipientes e vidro plano
1863	Processo "Solvay" reduz dramaticamente o preço da principal matéria-prima para fabricação de vidros: óxido de sódio Vidros especiais são desenvolvidos na Alemanha por Abbe, Schott e Carl Zeiss. A Universidade de Jena, na Alemanha, torna-se o maior centro de ciência e engenharia do vidro. A química do vidro está em sua infância
1876	Bauch & Lomb Optical Company é fundada em Rochester, Nova York. Tem início a fabricação de lentes e outros componentes ópticos
1881	Primeiros estudos sobre propriedade-composição de vidros para a construção de instrumentos ópticos, tais como o microscópio
1886	Desenvolvida por Ashley a primeira máquina para soprar vidro
1915	A Universidade de Sheffield, na Inglaterra, funda o Departamento de Tecnologia do Vidro, hoje chamado Centro para a Pesquisa do Vidro
1920	Griggith propõe a teoria que permite compreender a resistência dos bulbos de vidro, o que levou ao entendimento e aperfeiçoamento da resistência dos vidros
1926	Wood e Gray desenvolveram uma máquina que permitiu a fabricação de bulbos e invólucros de vidro em grande escala (1000 peças/minuto)
1932	Zachariassen publica seu famoso trabalho sobre a hipótese da rede aleatória e as regras para a formação de vidros no Journal of American Chemical Society
1950-1960	A companhia americana Ford Motor Co. funda o principal centro de pesquisa em vidro. A ciência do vidro torna-se sua maior área de pesquisa
1960	Turnbull e Cohen propõem modelo para a formação de vidros, baseado no controle da cristalização através da taxa de resfriamento
1961	Snitzer verifica a primeira emissão laser utilizando um vidro dopado com Nd^{3+} como meio ativo
1970	A Corning Glass americana produz a primeira fibra óptica de sílica, usando técnicas de deposição de vapor químico para reduzir a atenuação e aumentar o sinal da transmissão
1984	Marcel e Michel Poulain e Jacques Lucas descobrem os primeiros vidros fluoretos em Rennes, na França

Após todos estes anos ainda utilizamos vidros em utensílios domésticos, bijuterias e decoração, e mesmo com o desenvolvimento tecnológico o vidro não foi suprimido, mas sim incorporado nos produtos resultantes deste desenvolvimento,

como em lâmpadas, automóveis e na construção civil. Os vidros evoluíram junto com a ciência, e as pesquisas sobre novas composições e novos métodos de preparação não param. O desenvolvimento de fibras ópticas amplificadoras de vidro tem revolucionado a indústria das telecomunicações, com fibras substituindo fios de cobre e expandindo radicalmente a habilidade de transmitir informação livre de falhas para todo o mundo.

2.2 – Definição de vidro

Mesmo sendo um dos materiais mais comuns no nosso dia-a-dia, podemos nos perguntar, qual a definição de vidro? Para responder esta questão, com o passar dos séculos, várias definições foram formuladas, baseadas em diferentes teorias estruturais e propriedades físicas e químicas. Do ponto de vista básico, os primeiros estudos sobre vidros foram realizados por Michael Faraday, em 1830, [25] o qual definiu vidros como sendo materiais “mais aparentados a uma solução de diferentes substâncias do que um composto em si”. Num período em que os vidros podiam ser preparados unicamente por fusão/resfriamento, muitas tentativas de se definir o termo vidro foram feitas levando em consideração as propriedades de viscosidade. Assim, definiu-se vidro como “um material formado pelo líquido normal (ou fundido), o qual exhibe mudanças contínuas em qualquer temperatura, tornando-se mais ou menos rígido através de um progressivo aumento da viscosidade, acompanhado da redução da temperatura do fundido”.

Em 1921, na tentativa de explicar a estrutura dos vidros, Lebedev propôs a Hipótese do Cristalito, que considerava os vidros como “um fundido comum consistindo de cristais altamente dispersos”. Tal hipótese levava em conta a inter-relação entre as propriedades e a estrutura interna dos vidros [7]. Após o advento da difração de raios X, esta hipótese do cristalito ficou apenas como uma curiosidade histórica.

Uma das definições mais completas encontradas na literatura [7,12] é a proposta pelo comitê do U. S. National Research Council: “O vidro é, por difração de raios X, um material amorfo que exhibe uma temperatura de transição vítrea. Esta é definida como o fenômeno pelo qual uma fase amorfa sólida exhibe, devido à mudança de temperatura, uma variação repentina na derivada das propriedades

termodinâmicas, tais como calor específico e coeficiente de expansão, em relação a suas respectivas fases cristalina e líquida”.

Outras definições de vidro surgiram na literatura, a tabela 2 mostra algumas delas [25].

Tabela 2: Algumas das principais definições de vidro da década de 90 [25].

Autor	Ano	Definição
Elliott	1990	“Vidros são materiais amorfos que não possuem ordem translacional a longo alcance (periodicidade), característica de um cristal. Os termos amorfo e sólido não-cristalino são sinônimos nesta definição. Um vidro é um sólido amorfo que exibe uma transição vítrea.”
Zarzycki	1991	“Um vidro é um sólido não-cristalino exibindo o fenômeno de transição vítrea.”
Doremus	1994	“Vidro é um sólido amorfo. Um material é amorfo quando não tem ordem a longa distância, isto é, quando não há uma regularidade no arranjo dos constituintes moleculares, em uma escala maior do que algumas vezes o tamanho desses grupos”. Não é feita distinção entre as palavras vítreo e amorfo.”
Varshneya	1994	“Vidro é um sólido que tem a estrutura do tipo de um líquido, um sólido “não-cristalino” ou simplesmente um sólido amorfo, considerando a característica de amorfo como uma descrição da desordem atômica, evidenciada pela técnica de difração de raios-X.”

No livro *Introduction to Glass Science and Technology*, Shelby [27] propõe algumas questões cujas respostas nos dão um importante quadro da evolução científica das definições de vidro:

- A sílica é um componente necessário para a formação de um vidro?
- Vidros são obtidos somente a partir de compostos inorgânicos?
- A fusão dos componentes é necessária para a formação de um vidro?

Hoje podemos afirmar que a resposta para todas as perguntas é: não!

Tradicionalmente, a maioria dos vidros é formada por compostos inorgânicos, porém, atualmente, vidros metálicos e os vidros orgânicos são bastante conhecidos. É importante salientar que a natureza química do material não pode ser usada como critério para definir vidro [12]. Além disso, são conhecidos outros processos de produção que não por meio de fusão, como por exemplo, por deposição de vapor, pirólise e processo sol-gel, entre outros [15].

A definição de vidro adotada neste trabalho é a proposta por Shelby [27]: “Vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e

periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material, inorgânico, orgânico ou metal, formado por qualquer técnica, que exibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro.”

2.2 – Princípios de formação dos vidros

As tentativas de explicar como ocorre a formação vítrea podem ser divididas em duas categorias: teorias estruturais como as que se baseiam na geometria dos compostos, nas forças de ligação etc., e teorias cinéticas que envolvem tempo e temperatura.

Devido à grande diversidade de substâncias formadoras de vidro, é difícil encontrar critérios que possam ser aplicados igualmente aos diferentes casos. Abordaremos apenas os vidros óxidos, que são de interesse deste trabalho.

2.2.1 – Teorias estruturais

As primeiras teorias estruturais foram desenvolvidas no início do século XX, na tentativa de explicar a formação dos vidros conhecidos na época, estes vidros tinham como componente principal a sílica e eram produzidos tradicionalmente através do método de fusão/resfriamento.

Um das primeiras e mais simples teorias sobre a formação de vidros foi baseada nas observações de Goldschmidt [27], que verificou que vidros com a fórmula R_nO_m , formavam-se mais facilmente quando a razão entre o raio iônico do cátion, R , e o íon oxigênio se encontra na faixa entre 0,2 e 0,4. Uma vez que as razões nesta faixa tendem a produzir cátions circundados por quatro átomos de oxigênio, em uma configuração tetraédrica, Goldschmidt acreditava que apenas vidros com esta configuração pudessem ser formados durante o resfriamento ou choque térmico.

Em 1932, Zachariasen [28] publicou um trabalho no qual estendia as idéias de Goldschmidt e tentou explicar porque o número de oxigênios ao redor do cátion R favorecia a formação de vidros. Zachariasen assumiu que os átomos nos vidros são mantidos juntos pelas mesmas forças que em um cristal, oscilando em torno de posições de equilíbrio, que se estendem numa estrutura de rede tridimensional, porém com ausência de periodicidade e simetria.

Na Figura 1 temos uma representação esquemática de um cristal “ A_2O_3 ” e sua representação na forma vítrea [28].

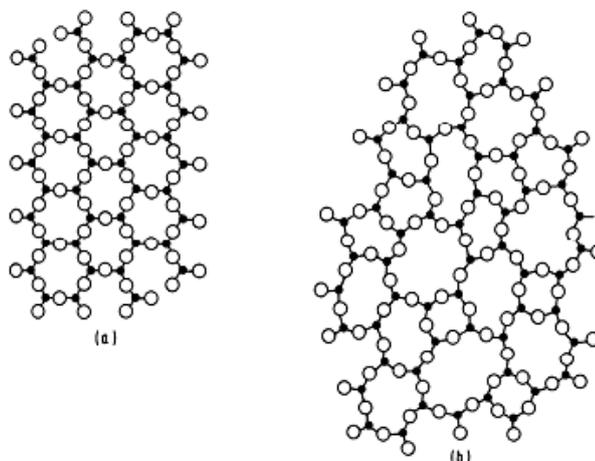


Figura 1: Representação da estrutura bi-dimensional: (a) do cristal de A_2O_3 e (b) da forma vítrea do mesmo composto [28].

Depois de considerar que é necessária uma rede aleatória para a formação dos vidros óxidos simples, Zachariasen estabeleceu os arranjos estruturais que poderiam produzir tal rede, estes arranjos são descritos abaixo [28]:

1. Um átomo de oxigênio está ligado a não mais do que dois cátions;
2. O número de átomos de oxigênio ao redor dos cátions deve ser pequeno;
3. O poliedro de oxigênios compartilha vértices, mas não faces e arestas;
4. Pelo menos três vértices em cada poliedro devem ser compartilhados (tornando a rede tridimensional).

Para descrever vidro óxidos em geral, Zachariasen adicionou novas regras às estabelecidas para vidros óxidos simples, assim, segundo ele um vidro óxido pode ser formado se [28]:

5. A amostra tiver alta porcentagem de cátions rodeados por oxigênios formando tetraedros ou triângulos;
6. Estes tetraedros ou triângulos compartilhem apenas vértices entre si;
7. Alguns átomos de oxigênio forem ligados à apenas dois cátions da rede e não formarem ligações com quaisquer outros cátions.

Isso significa que os vidros óxidos devem conter uma quantidade apreciável de cátions susceptíveis a formar óxidos que vitrificam por eles mesmos, ou outros cátions que possam substituí-los isomorficamente. Zachariasen os denominou

“cátions formadores de vidro”. Estes cátions, associados a oxigênios, formam a rede vítrea, portanto também são chamados de formadores de rede [28,29].

Outros tipos de cátions, quando inseridos na rede, tendem a romper algumas ligações, por exemplo, quando introduzidas moléculas de Na₂O na matriz, para cada molécula, uma ligação Si–O–Si é quebrada e o oxigênio suplementar formará um par –Si–O⁻. As duas cargas negativas de oxigênios serão compensadas pela presença de um par de cátions vizinhos de Na⁺, assegurando assim a neutralidade eletrostática do conjunto. Esse mecanismo de ruptura das ligações Si–O leva a uma estrutura de rede com dois tipos de oxigênio: os ligados a dois íons de Si que são chamados de oxigênios ligados, e que estão conectados à apenas um íon de Si, denominados oxigênios não-ligados (non-bridging oxygen - NBO). Os óxidos que apresentam este tipo de comportamento são chamados de modificadores de rede [25,28,29].

Certos óxidos podem assumir o papel de formadores ou de modificadores de rede, dependendo da estrutura do vidro. Estes óxidos são chamados de intermediários [28].

A tabela 3 apresenta os principais óxidos descritos por Zachariasen, classificados como modificadores de rede, formadores de rede e intermediários.

Tabela 3: Classificação dos óxidos de acordo com as funções em redes vítreas [28].

Formadores	Modificadores	Intermediários
SiO ₂	Li ₂ O	B ₂ O ₃
GeO ₂	Na ₂ O	PbO
B ₂ O ₃	K ₂ O	ZnO
P ₂ O ₅	CaO	CdO
As ₂ O ₃	BaO	TiO ₂
As ₂ O ₅		
V ₂ O ₅		

Em seu trabalho Zachariasen também observa que além das condições acima citadas, é necessário que o fundido seja resfriado de maneira adequada, antecipando as teorias de formação vítrea baseadas na cinética do processo.

Stanworth [30] procurou justificar o papel de diferentes tipos de cátions em um vidro misto, com base na eletronegatividade dos mesmos. Os cátions com eletronegatividade entre 1,8 e 2,1 atuariam como formadores de rede. Outros

cátions com eletronegatividades entre 1,5 e 1,8 causariam uma descontinuidade da rede, ou seja, sua quebra, sendo batizados de modificadores de rede. E os cátions com eletronegatividade menor do que 1,5, que por si só, não formam vidros com facilidade, mas que misturados aos formadores típicos, podem substituí-los na rede, foram classificados por Stanworth como intermediários [30].

Em 1996, Gupta publicou um trabalho [31], baseado no conceito de formação vítrea de Zachariasen, no qual ele distingue vidros de sólidos amorfos. Segundo ele, sólidos amorfos, ou não cristalinos, se dividem em duas classes topológicas: uma topologicamente ordenada (TO) e outra topologicamente desordenada (TD). Na Figura 2 os dois tipos de topologia são ilustrados em (a) e (b), respectivamente.

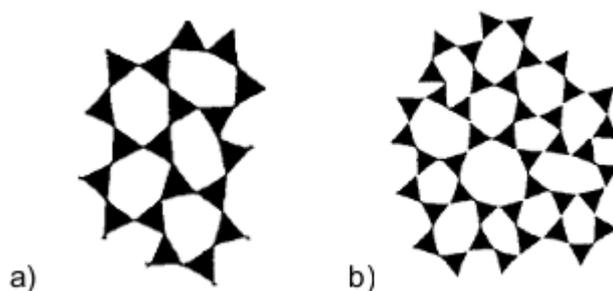


Figura 2: Classificação dos sólidos amorfos quanto à suas topologias. (a) Topologia ordenada e (b) Topologia desordenada [31].

Materiais que são bons formadores de sólidos não cristalinos podem formar extensas redes topologicamente desordenadas. Esta consideração deve-se ao fato de que os compostos topologicamente desordenados possuem uma resistência intrínseca à cristalização, o que requer uma mudança na topologia através de quebras nas ligações e reorganização dos átomos [31].

A extensão dos conceitos propostos por Zachariasen são aplicados por Gupta para sólidos amorfos em geral e resumidos nas seguintes condições [31]:

- a) Um composto é um bom formador de sólido não cristalino se puder formar grandes redes tridimensionais topologicamente desordenadas.
- b) A coordenação do sólido amorfo deve ser a mesma que na respectiva forma cristalina (poliedro coordenado).

Se uma destas condições for violada, o composto será considerado um mau formador de sólidos não cristalinos.

Um sólido amorfo é considerado um vidro quando ele satisfizer a condição:

- c) A coordenação do composto na forma vítrea é igual a coordenação na fase fundida.

Compostos que satisfazem as condições a, b e c, simultaneamente, são considerados ótimos formadores de vidros. Compostos que não satisfazem as condições a e b podem formar vidros, mas tendem a cristalizar facilmente [31].

2.2.2 – Teorias cinéticas

Do ponto de vista cinético, pode-se encarar a habilidade para formação de vidros como uma medida da relutância do sistema de sofrer cristalização durante o resfriamento. Assim, a formação de vidros pode ser considerada como uma competição entre as velocidades de cristalização e de resfriamento [25]. Tradicionalmente, a transição vítrea é discutida a partir de um diagrama da entalpia ou do volume específico de um material em função da temperatura. A Figura 3 apresenta um diagrama de entalpia e temperatura.

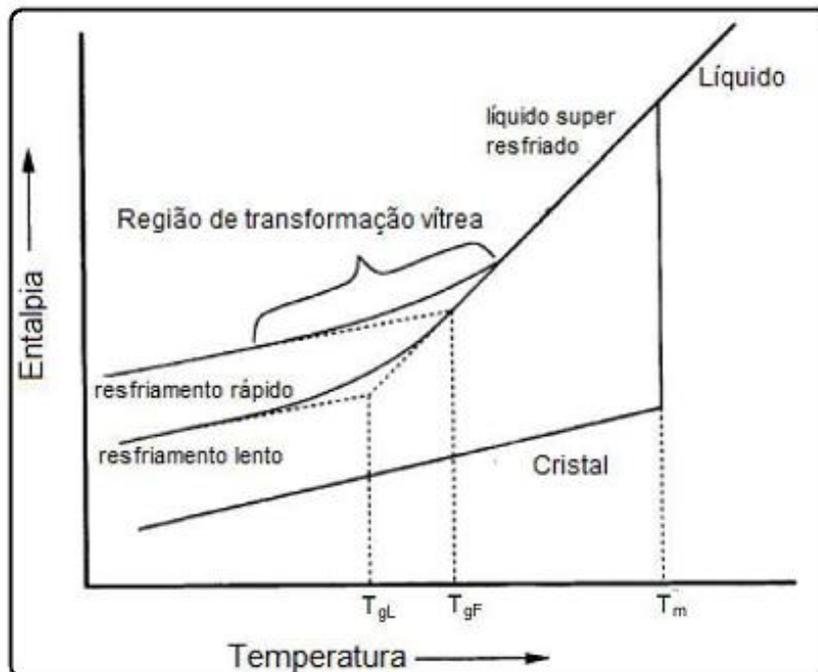


Figura 3: Diagrama de entalpia versus temperatura no qual é mostrada a diferença entre a formação de um vidro e de um cristal [27].

Inicialmente considere que o fundido esteja a uma temperatura bem acima de sua temperatura de fusão, representada por T_m na Figura 3, nesta fase o material apresenta uma desorganização estrutural como a observada em um líquido. À

medida que a temperatura do líquido é lentamente reduzida começa a ocorrer o início de um ordenamento estrutural, de forma que se pode observar uma variação linear da entalpia, até que a temperatura equipara-se com T_m , neste ponto o material se cristaliza e verifica-se uma descontinuidade na entalpia, como podemos observar para a linha identificada como “Cristal” no diagrama. Se o líquido é resfriado abaixo de T_m sem que ocorra cristalização, temos um líquido super resfriado. A estrutura atômica deste líquido continua a se rearranjar, porém, com a redução da temperatura, a viscosidade torna-se grande o suficiente para impedir que os átomos se arranjam de forma organizada como em um cristal. A entalpia continua variando linearmente até chegar à temperatura de transição vítrea (T_{gF}) [27].

O valor de T_{gF} depende do método utilizado, sendo ligeiramente diferente para cada um, além disso, depende da taxa de aquecimento do vidro. Devido a isso, T_{gF} não é considerada uma propriedade intrínseca do vidro.

Neste ponto, o processo depende da cinética do sistema. Se a partir deste ponto o resfriamento for feito mais rapidamente (choque térmico), o material se solidifica, porém mantém a desorganização estrutural do líquido. Nesta temperatura da solidificação do material também ocorre uma variação na entalpia, porém para a transição vítrea esta variação é muito mais suave do que para o cristal. Se a taxa de resfriamento for baixa, a entalpia segue a linha do líquido em equilíbrio e o desvio começa a temperaturas mais baixas, deslocando a região de transformação vítrea, assim obtém-se um vidro com entalpia menor do que aquele resfriado a uma taxa mais elevada. A extrapolação da curva (indicada na figura como resfriamento lento) é útil para definir uma temperatura fictícia T_{gL} , que distingue vidros formados com diferentes taxas de resfriamento. A estrutura do vidro é considerada como a do líquido em equilíbrio na temperatura T_{gL} [14].

2.3 – O vidro aluminossilicato de cálcio

Em 1909, Shepherd e colaboradores [32], ao estudar o diagrama de fase do sistema binário $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, verificaram a formação de uma pequena quantidade de vidro. Aproximadamente 40 anos depois, Stanworth [30] adicionou sílica, em pequena quantidade (menor do que 10%), na composição do aluminato de cálcio e obteve um sistema estável, que permitia a produção do vidro em larga escala. Segundo Rawson [33], a formação de vidros no sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ ocorre para

porcentagens em massa entre 38 a 65% de Al_2O_3 , coincidindo com a região de proporção na qual o ponto de fusão é o mais baixo possível ($\sim 1.380^\circ\text{C}$), enquanto o ponto de fusão dos óxidos puros é de $\sim 2600^\circ\text{C}$ para o CaO e $\sim 2010^\circ\text{C}$ para o Al_2O_3 . Em outros sistemas binários do aluminato, as misturas eutélicas apresentam temperaturas bem maiores. Este comportamento explica a dificuldade da formação de vidro no sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$. Uma temperatura de fusão mais baixa favorece uma viscosidade mais alta, que é a condição fundamental para a formação de vidro.

Em 1970, Onoda e Brown [34] investigaram a formação vítrea no sistema aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica e concluíram que a presença do óxido de cálcio é indispensável para a obtenção de vidros, assim como a proporção de oxigênios em relação aos formadores de rede (Al^{3+} e Si^{4+}) que deve estar entre 2,3 e 2,6. Assim, como no caso dos vidros do sistema binário, vidros multicomponentes são formados quando há entre três e quatro oxigênios ligados a um tetraedro Al-O.

Em 1978, Davy [35] publicou um trabalho sobre vidros aluminatos de cálcio nos quais ele adicionou outros elementos e introduziu a preparação a vácuo, eliminando assim o problema com a banda de absorção, entre 3 e 4 μm , referente à absorção da hidroxila (OH^-), neste trabalho ele reportou uma curva de transmitância óptica que chegava até 6 μm . Dentre os vidros estudados por Davy, temos a composição do atual vidro LSCAS ($\text{CaO} = 47,4\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 41,5\%$, $\text{SiO}_2 = 7,0\%$ e $\text{MgO} = 4,1\%$), que ele apontou como sendo uma das mais estáveis.

Outros estudos foram realizados sobre o diagrama de fase do sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Em 1985, Shelby [36] apresentou um trabalho no qual investigou amostras de aluminosilicatos de cálcio, nas quais ele modificou as concentrações de sílica entre zero e 70%, em massa, preparadas em ar. Shelby analisa os resultados de medidas de coeficiente de expansão térmica, índice de refração e temperaturas de transição vítrea, em termos do modelo estrutural, e discute seus resultados em função da concentração de SiO_2 e da razão $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$. Além disso, ele inclui a possibilidade de separação de fases em certas regiões do diagrama ternário, o qual é mostrado na Figura 4.

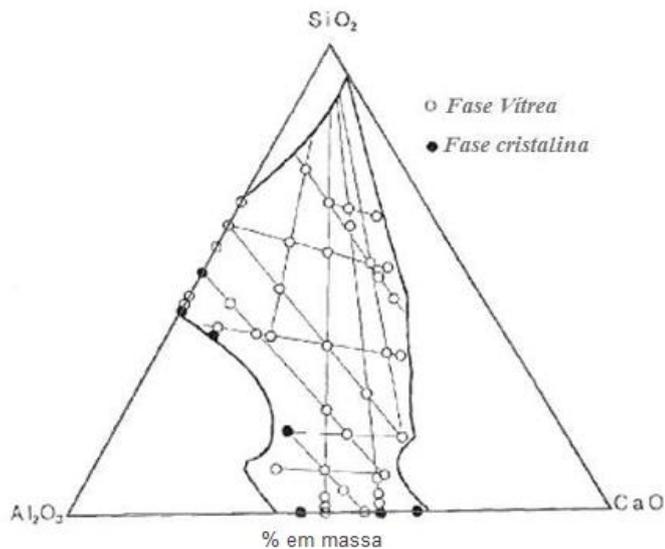


Figura 4: Diagrama de fase do sistema ternário CaO-Al₂O₃-SiO₂ apresentado por Shelby [36]. As linhas escuras indicam a região onde a temperatura de fusão é de 1600°C, enquanto as linhas claras e retas indicam as séries estudadas.

A formação e as propriedades térmicas do vidro aluminossilicato de cálcio com baixa concentração de sílica, menores do que 25 mol%, foram investigadas por Higby e colaboradores [37]. Higby discute o efeito da razão CaO/Al₂O₃ sobre o T_g para várias concentrações de SiO₂, e verifica que para uma dada concentração de sílica, o aumento da razão CaO/Al₂O₃ leva à uma diminuição da T_g. Por outro lado, quando adiciona-se sílica ao sistema binário, pode-se observar um máximo em T_g em aproximadamente 15 mol% de SiO₂. Higby analisa os resultados em termos do número de oxigênios não-ligados (NBO), que aumenta com o aumento da razão CaO/Al₂O₃, causando uma diminuição nos valores de T_g e um aumento no índice de refração. Higby conclui ainda que o papel da sílica na estrutura dos vidros aluminossilicato de cálcio depende de sua concentração e da razão CaO/Al₂O₃ [37].

Dutt e colaboradores [38] reportaram um modelo estrutural para o vidro aluminossilicato de cálcio com baixa concentração de sílica e sugeriram que a adição de SiO₂ diminui o número de oxigênios não ligados por tetraedro (AlO₄)⁻ [T], como segue:

$$\frac{[NBO]}{T} = \frac{2[Ca] - [Al]}{[Si] + [Al]}$$

Na equação acima as quantidades entre colchetes representam as concentrações dos constituintes.

Eles concluíram que a concentração de O_2^- pode ser um indicador da mudança estrutural que ocorre no vidro, cujo comportamento pode estar relacionado com T_g . Além disso, eles observaram que as condições de preparo das amostras influenciam na concentração de O_2^- , sendo menor para as amostras que foram sinterizadas antes da fusão.

Em uma série de trabalhos recentes, pesquisadores têm se dedicado a compreender a estrutura dos vidros aluminosilicatos de cálcio [12,21,39].

Em 2006, Neuville e colaboradores [39], descreveram os efeitos da composição sobre a coordenação dos íons Al^{3+} no sistema $CaO:Al_2O_3:SiO_2$, o que foi realizado via experimentos como a espectroscopia Raman e a ressonância magnética nuclear do ^{27}Al . Os resultados apresentados neste estudo permitiram a distinção de diferentes domínios para o Al e a Si em função da concentração de sílica. Ainda não foi possível identificar o papel do Al em termos de formadores ou modificadores de rede. Entretanto, a confirmação dessa espécie no vidro deve ser levada em consideração para os modelos estruturais, assim como nas explicações do comportamento das propriedades físicas e termodinâmicas desse vidro.

Neste contexto, o GEFF tem desenvolvido várias pesquisas buscando o aperfeiçoamento de vidros aluminosilicato de cálcio (CAS) livres de radicais OH^- para obter a melhor combinação de suas propriedades, necessárias para cada tipo de aplicação [7,11,13,40].

Em 2008, em seu trabalho de doutorado, Steimacher [12] investigou novas composições de vidros aluminosilicatos de cálcio com o objetivo de tentar reunir as boas qualidades do LSCAS, como a janela de transmissão óptica do ultravioleta até o infravermelho, altas condutividade térmica e temperatura de transição vítrea e grande resistência a variações na temperatura, com as da sílica vítrea, e tentando melhorar algumas propriedades como os altos valores do coeficiente térmico do caminho óptico (dS/dT) e espalhamento óptico observados no LSCAS. Neste trabalho ele produziu amostras de vidros (CAS) com diferentes concentrações dos componentes e então analisou diversas propriedades mecânicas, térmicas, ópticas e termo-ópticas destas amostras, após a caracterização ele escolheu a composição com 34% de sílica, em massa, que apresentava a melhor combinação entre as propriedades estudadas e realizou a dopagem com Nd^{3+} . Estas amostras foram estudadas de acordo com as propriedades citadas acima e propriedades

espectroscópicas em função da temperatura e concentração do dopante. Os resultados da segunda etapa foram comparados com os apresentados pelo LSCAS. Excelentes resultados foram obtidos para as amostras CAS, dentre as quais podemos destacar o aumento da janela de transmitância óptica para o ultravioleta, boa qualidade óptica e menor valor de dS/dT , comparados ao vidro LSCAS. As amostras com quantidade de sílica entre 10 e 28% não vitrificaram e, assim como Shelby, ele elaborou um diagrama de fase ternário indicando as regiões de formação vítrea a cristalina. Este diagrama é apresentado na Figura 5.

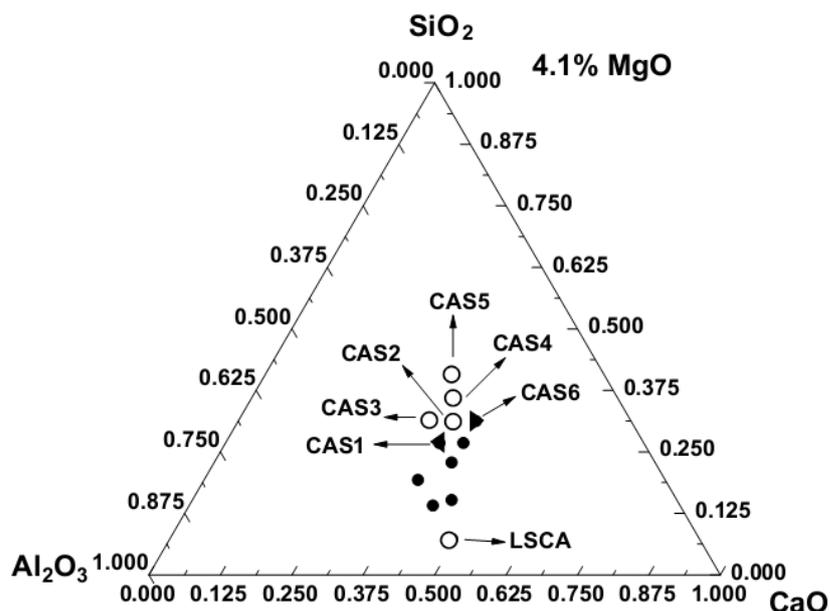


Figura 5: Diagrama de fase do sistema $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ - 4,1 wt% MgO. Os círculos abertos representam as amostras vítreas enquanto os círculos cheios representam as amostras cristalizadas. O símbolo ◀ representa amostras vítreas com pequenas porções cerâmicas e ▶ representa amostras cerâmicas com pequenas porções vítreas [41].

Em um trabalho anterior de Shelby [42], reportou um diagrama de fase para amostras de vidros com sílica, entre 10 e 40% em massa, estas amostras preparadas em ar e mostraram vitrificação.

Comparando os próprios resultados com os obtidos por Shelby, Steimacher [12] concluiu que as condições de preparo são determinantes na formação vítrea. As amostras que vitrificaram foram preparadas em vácuo e em temperaturas inferiores a 1700°C , como as demais. O grau de cristalização das amostras e uma observação do diagrama de fase indicam que as amostras não vitrificaram, provavelmente, pela utilização de temperatura inferior à utilizada por Shelby.

Com o objetivo de estudar as propriedades dos vidros CAS quando dopadas com outros íons terras-raras, em meu trabalho de mestrado, caracterizamos estas

matrizes co-dopadas com Er^{3+} e Yb^{3+} e analisamos as alterações que a quantidade de sílica pode provocar nas propriedades espectroscópicas destes materiais.

Verificamos que o aumento da concentração de sílica provoca a redução da luminescência na região do visível, decorrente de processos de conversão ascendente de energia (upconversion), e em 980nm, e aumenta consideravelmente a emissão em 1530nm. Estes resultados estão relacionados com a transferência de energia entre Yb:Er e a energia de fônons, que são maiores para as amostras com maiores concentrações de sílica.

Em seu trabalho de mestrado J. R. M. Viana [14] investigou a influência da composição do vidro CAS na formação de diferentes estados de oxidação do európio e do titânio. Ele preparou matrizes com 7, 34, 50 e 65% de sílica, mantendo a razão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$, dopadas com 2,5% de európio. Para este estudo, Viana utilizou técnicas como XANES (Absorção de raios-X próximo a estrutura de borda), espectroscopia de transmissão óptica, espectroscopia fotoacústica, ressonância paramagnética eletrônica, espectroscopia de luminescência, além de medidas de densidade e índice de refração. Os resultados mostraram evidências da redução da valência 3+ para 2+ com o aumento da concentração de sílica e a relacionou com o número de oxigênios não-ligados na rede vítrea, devido ao aumento da concentração de sílica. Além da verificação da mudança na valência dos íons, os resultados obtidos sugerem que para menores concentrações de sílica o Eu divalente ocupa, predominantemente, sítios com alta simetria e forte interação com o campo cristalino.

Em 2012, Sandrini [15] fez um trabalho complementar ao trabalho de Viana, trabalhando na região entre 7 e 35% de sílica na composição de vidros CAS dopados com 2,5% de európio. A proposta deste trabalho foi produzir amostras com concentrações de 10, 15, 20 e 25% de sílica, utilizando quantidades relativas de fritas dos vidros com 7 e 34% de sílica. A amostra com 25% de sílica não vitrificou. A análise e caracterização das fases formadas, bem como sua homogeneidade, foram realizadas através de espectroscopia Raman e análise térmica. Os resultados mostraram que as amostras dentro do intervalo crítico de concentração de sílica apresentaram formação de uma única fase para cada amostra, sendo estas intermediárias as fases limites (7 e 30% de SiO_2). Também foram investigadas suas propriedades térmicas, ópticas e termo-ópticas, as quais não mostraram

alterações significativas quando comparadas a amostras com diferentes concentrações de sílica preparadas pelo método convencional. Por fim, com o objetivo de comparar e complementar o trabalho realizado por Viana [14] foram investigados os estados de valência dos íons de európio nestas matrizes vítreas e suas propriedades luminescentes em função da concentração de SiO₂. Sandrini concluiu que a utilização de fritas na produção de vidros aluminosilicatos de cálcio é uma alternativa viável quando não ocorre vitrificação pelo método de produção convencional.

Daí vem a proposta deste trabalho que é analisar as alterações na luminescência dos vidros CAS dopados com európio em função da variação da quantidade de sílica na matriz e em função da quantidade de európio nas matrizes com 7, 34, 50 e 65% de sílica.

2.4 – Terras-raras

De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) [43] os terras-raras são um grupo de 17 elementos metálicos que se localizam na terceira coluna da tabela periódica, estes elementos são os de número atômico Z=21, escândio, ítrio Z=39 e os da sexta linha estendida que são os lantanídeos Z=57 até 71.

Para os lantanídeos, as configurações eletrônicas são dadas por [Xe]4fⁿ6s² e [Xe]4fⁿ⁻¹5d6s², com n variando de 1 a 14, para o escândio e o ítrio as configurações são [Ar]3d¹4s² e [Kr]4d¹5s², respectivamente.

Os lantanídeos podem ser ionizados por meio da remoção sucessiva de elétrons, todos eles formam cátions trivalentes, embora alguns também possam apresentar estados de oxidação divalentes e tetravalentes, porém estes íons são, quase sempre, menos estáveis que os trivalentes [44,45]. As configurações eletrônicas dos lantanídeos neutros e de seus terceiros estágios de ionização estão apresentadas na tabela 4 [46]. A existência dos íons 2+ e 4+ pode ser parcialmente correlacionada com a estabilidade agregada associada com uma subcamada *f* vazia, metade cheia ou cheia, assim o európio e o itérbio ocorrem no estado 2+ com uma configuração estável [47]. A importância dos efeitos ambientais na determinação da estabilidade dos estados de oxidação incomuns não pode ser

desprezada, a energia de interação dos íons com a matriz sólida é um fator de extrema importância [44].

Tabela 4: Configuração eletrônica normal dos átomos e íons lantanídeos no terceiro estágios de ionização [48].

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

À medida que avançamos através da série dos lantanídeos, a carga nuclear e o número de elétrons da subcamada 4f aumenta, com isso, devido à blindagem imperfeita dos elétrons 4f, a carga nuclear efetiva aumenta, causando uma maior atração entre o núcleo e a camada eletrônica. Esse efeito resulta no que é conhecido como “contração lantanídica” [44] que nada mais é que a redução do raio iônico para átomos com maior número atômico. Essa contração faz com que os elétrons da subcamada 4f sejam blindados pelos orbitais 5s e 5p, o que impede que os elétrons 4f sofram grande interação com o campo ligante ao redor do íon, ou seja, faz com que a perturbação de seus níveis de energia seja pequena.

Os íons terras-raras trivalentes apresentam espectros eletrônicos [47,49], ou seja, a absorção e a emissão ocorrem devido às transições entre os níveis de energia dos elétrons das subcamadas abertas, transições 4f-4f, os elétrons das camadas fechadas (gases nobres) não contribuem para o espectro eletrônico da região do infravermelho próximo até a região do ultravioleta.

As transições 4f-4f são proibidas pelo mecanismo de dipolo elétrico por não envolver mudança de paridade, que constitui uma regra estabelecida pela mecânica quântica. As transições observadas experimentalmente são descritas pela teoria de B.R. Judd [50] e G.S. Ofelt [51], conhecida como teoria de Judd-Ofelt, que, trabalhando independentemente, consideraram uma mistura dos estados 4f e 5d, o que tornou possível explicar as transições dentro do nível 4f pelo mecanismo de dipolo elétrico.

Os níveis de energia dos elementos terras-raras são estabelecidos através de três tipos de interações que permitem a abertura do nível 4fⁿ.

A Hamiltoniana de interação entre os íons e a matriz hospedeira pode ser escrita como: $H=H_0+H_{el}+H_{SO}+H_{cc}$, considerando que H_0 seja a Hamiltoniana que representa o campo central devido à interação entre os elétrons e o núcleo do íon, H_{el} a Hamiltoniana de interação entre os elétrons, H_{SO} a Hamiltoniana de interação entre os momentos orbital e de spin e H_{cc} a interação entre o íon e o campo cristalino, ou campo ligante, da matriz na qual o íon está inserido.

A Figura 6 representa a solução da Hamiltoniana do sistema íon-matriz hospedeira.

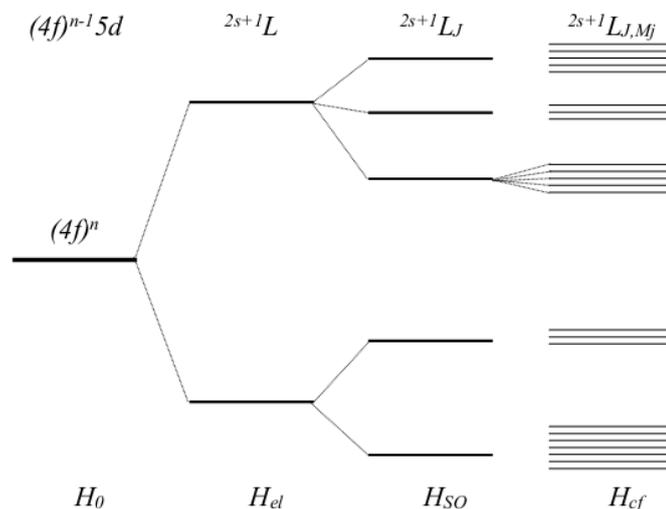


Figura 6: Diagrama de energia que demonstra o efeito das diferentes Hamiltonianas sobre a separação dos níveis de energia para o nível 4fⁿ [52].

A interação coulombiana, entre elétrons, é responsável pelos termos ^{2s+1}L , sendo L o momento angular orbital total, S o momento angular de spin total e $J=S+L$ é o momento angular total devido a todos os elétrons 4fⁿ do íon. A interação spin-órbita é responsável pelos níveis $^{2s+1}L_J$, combina os estados com diferentes números

quânticos L e S , e as degenerescências do momento angular total são desdobradas em J níveis dados por $|L-S| \leq J \leq |L+S|$. A interação entre o campo cristalino e os elétrons desdobra cada nível J em $2J+1$ subníveis, conhecidos como componentes Stark, geralmente espaçados em energia por poucos cm^{-1} . A separação dos subníveis depende da simetria local e do número de elétrons envolvidos no sistema.

Na teoria de campos cristalinos, os ligantes podem ser representados por cargas pontuais negativas, que em uma geometria octaédrica, assumem a posição central das faces de um cubo [14,15], como indicado na Figura 7.

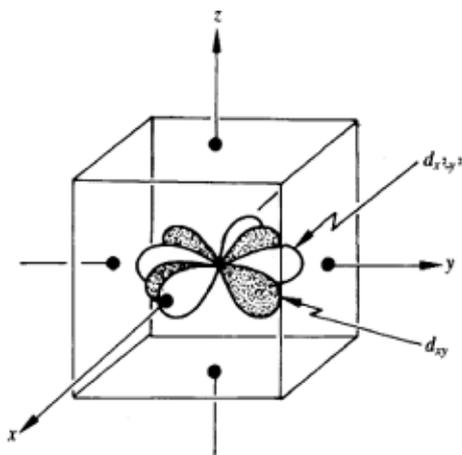


Figura 7: Representação do posicionamento dos ligantes em uma estrutura com simetria octaédrica [15].

Alguns íons terras-raras apresentam geometria tetraédrica ou octaédrica e a influência sobre os orbitais d desses elementos depende de seus números de coordenação. A forma angular dos cinco orbitais d e suas respectivas representações são mostradas na Figura 8.

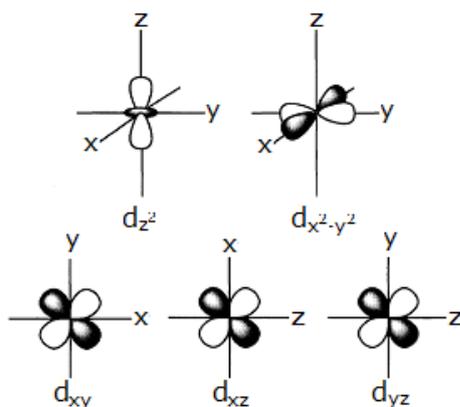


Figura 8: Distribuição angular dos orbitais d [14].

Devido ao posicionamento, um elétron no orbital d_{xy} será menos repelido pelo campo cristalino do que um elétron no orbital $d_{x^2-y^2}$. Pela simetria da geometria

octaédrica, os orbitais d_{xy} , d_{yz} e d_{xz} , são energeticamente equivalentes, assim como os orbitais d_z^2 e $d_{x^2-y^2}$. No íon livre, os cinco orbitais d são degenerados.

A interação dos elétrons no orbital d com o campo cristalino, quebra a degenerescência do nível d, formando dois grupos com energias diferentes, o grupo e_g (d_z^2 e $d_{x^2-y^2}$) e o grupo t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} e d_{yz}) [14]. A Figura 9 ilustra esse efeito.

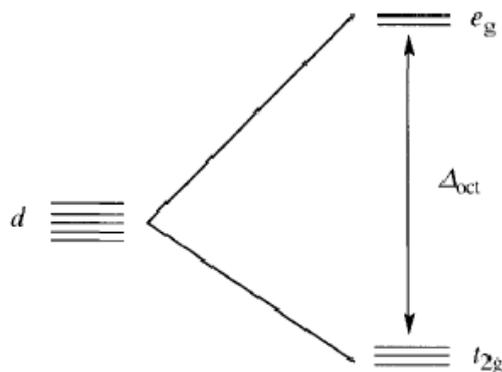


Figura 9: Representação da degenerescência do nível d, devido à um campo cristalino com simetria octaédrica [14].

A diferença de energia entre o nível d de um elétron livre e o nível não degenerado de menor energia do grupo t_{2g} é de $-4Dq$, enquanto a diferença do nível d com o nível não degenerado mais energético do grupo e_g é $6Dq$, logo a separação energética entre os dois grupo é $\Delta_{oct} = 10Dq$, onde D é um parâmetro relacionado com a geometria do sistema e q é a carga do ligante [15].

A consideração mais simples é a de um átomo com apenas um elétron no orbital d, o qual ocupa o estado fundamental, com igual probabilidade de ocupação de cada um dos três orbitais do grupo t_{2g} . Este elétron absorve uma quantidade de energia $E = \Delta_{oct}$, isso faz com que ocorra a promoção desse elétron para um nível do grupo e_g . O espectro de absorção apresentaria, portanto, uma linha bem definida, correspondente a esta transição. Porém, em uma rede os átomos oscilam em torno de posições de equilíbrio, assim os fótons incididos em um determinado material encontram moléculas em toda a parte do ciclo vibracional, podendo a luz ser absorvida em um extenso intervalo de frequências, gerando uma banda de absorção [14,15].

Com um raciocínio semelhante é possível verificar os desdobramento dos níveis de energia para uma simetria tetraédrica.

Uma consequência da diminuição da simetria num complexo é a quebra de degenerescência dos níveis t_{2g} e e_g , resultando em uma nova distribuição de níveis de energia [15].

Esta é a aproximação de campo forte, que considera primeiramente a interação dos elétrons com o campo dos ligantes, e depois o efeito da interação eletrônica dentro do nível d, em contraste com a aproximação de campo fraco, na qual são consideradas primeiramente as interações entre os elétrons enquanto o campo cristalino é tratado como uma perturbação [14].

Apesar dos sistemas vítreos não apresentarem estrutura ordenada, a denominação utilizada para representar a interação com os átomos da vizinhança continua sendo a mesma utilizada para os materiais cristalinos [52]. A mudança relativa das posições dos níveis de energia dos íons livres, causada pelo campo ligante, são da ordem de 100 cm^{-1} , isto é, muito menor do que a separação dos níveis ($\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$). O espectro dos elétrons 4f será, portanto, essencialmente o mesmo em todas as matrizes [49].

Alguns terras-raras se apresentam na forma divalente, como o európio e o itérbio. O európio divalente apresenta transições permitidas por paridade. O nível com os elétrons opticamente ativos neste íon não é blindado como o nível 4f do európio trivalente, assim a interação entre eles e o campo ligante do vidro é mais intensa. Como vidro é uma estrutura que não exhibe a periodicidade de um cristal, o meio no qual cada íon está inserido é ligeiramente diferente, fazendo com que os níveis de absorção se tornem bandas alargadas.

2.5 – Európio em vidros

O átomo de európio pertence ao grupo dos lantanídeos, tem número atômico 63 e seu símbolo é Eu. A configuração eletrônica do átomo neutro é $[\text{Xe}]4f^7 6s^2$, do íon divalente é $[\text{Xe}]4f^7$ e do íon trivalente é $[\text{Xe}]4f^6$ [48].

A camada 4f do európio é blindada pelas camadas externas totalmente preenchidas $5s^2$ e $5p^6$, de forma que os elétrons opticamente ativos do íon trivalente, da camada 4f, interagem muito pouco com o campo ligante, assim seu espectro de absorção é semelhante ao do íon livre.

A Figura 10 mostra um diagrama com os desdobramentos do nível de energia $4f^6$ do Eu^{3+} .

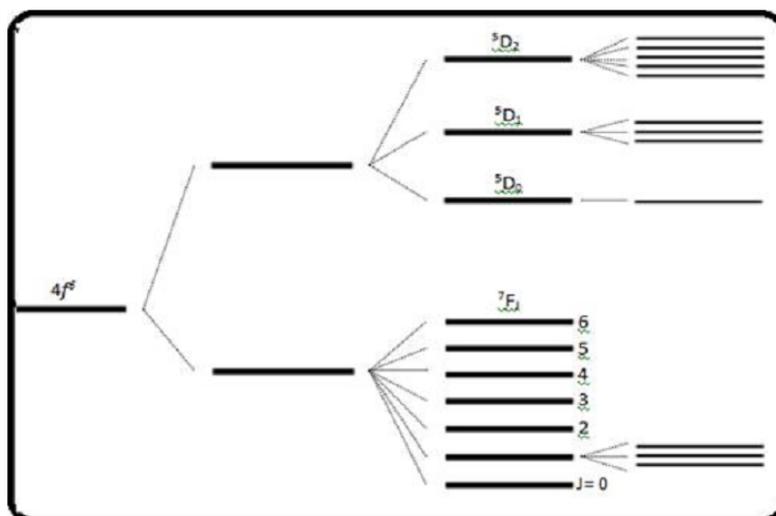


Figura 10: Representação esquemática da quebra da degenerescência dos níveis de energia associados à configuração $4f^6$ do Eu^{3+} , onde estão apresentadas os desdobramentos devido à repulsões eletrônicas, acoplamento spin-órbita e efeitos do campo cristalino, respectivamente [15].

O európio divalente apresenta transições eletrônicas com o nível fundamental $4f^7$ e os níveis opticamente ativos $4f^65d$. Essas transições são permitidas por paridade. Como dito anteriormente, estes níveis não possuem a blindagem do nível 4f, assim a interação entre eles e o campo ligante do vidro é muito mais intensa, e gera bandas de absorção e emissão mais largas do que para o Eu^{3+} [15]. A Figura 11 mostra um diagrama com os níveis de energia do Eu^{2+} e do Eu^{3+} .

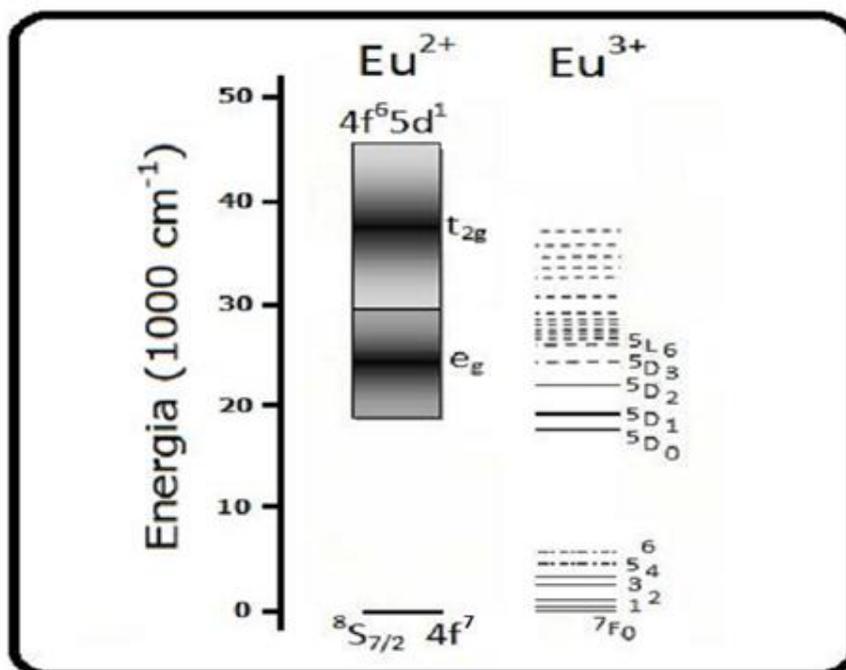


Figura 11: Diagrama com os níveis de energia dos íons Eu^{2+} e Eu^{3+} [15].

2.6 – Colorimetria

O termo cor é utilizado com diferentes significados. Para fabricantes de lâmpadas ou materiais luminescentes, o termo cor está relacionada com uma propriedade característica da fonte de luz, como neste trabalho. Para profissionais da área de artes gráficas ou decoração, este termo se refere a uma característica de determinada superfície exposta às diferentes condições de iluminação.

Em cada caso, a cor deve ser medida fisicamente para que possa ser reproduzida, já que a percepção da cor é um fenômeno psicofísico e a medida da cor deve ser definida de tal forma que os resultados sejam correlacionados com precisão à que a sensação de cor significa para um observador humano.

2.6.1 – Combinação de cores de diagrama de cromaticidade

O olho humano é incapaz de diferenciar o estímulo de uma fonte luminosa monocromática de uma fonte luminosa que combina dois comprimentos de onda resultando em um estímulo semelhante ao da fonte monocromática, por isso não pode ser usado como instrumento de análise de cores [53,54]. Devido a essas razões, o CIE (*Commission Internationale de l'Eclairage*) padronizou a medida de cores por meio das funções de combinação de cor (color matching functions) e introduziu o diagrama de cromaticidade que passou a ser adotado internacionalmente após 1931, que está indicado na Figura 12 [55].

O triângulo dentro do diagrama é denominado “Gamut” e seus vértices estão situados exatamente no ponto espectral das cores primária, vermelho, verde, e azul.

Como citado anteriormente, se considerarmos duas fontes luminosas, uma monocromática e a outra uma combinação das três cores primárias, o olho humano não poderá distingui-las. Os receptores do olho humano enviam informações ao nosso cérebro que interpretará ambas as luzes como uma combinação das cores vermelho, verde e azul.

As funções de combinação de cor CIE1931 são funções matemáticas que representam a combinação de cores em termos de $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ e $\bar{z}(\lambda)$, essas funções são mostradas na Figura 13.

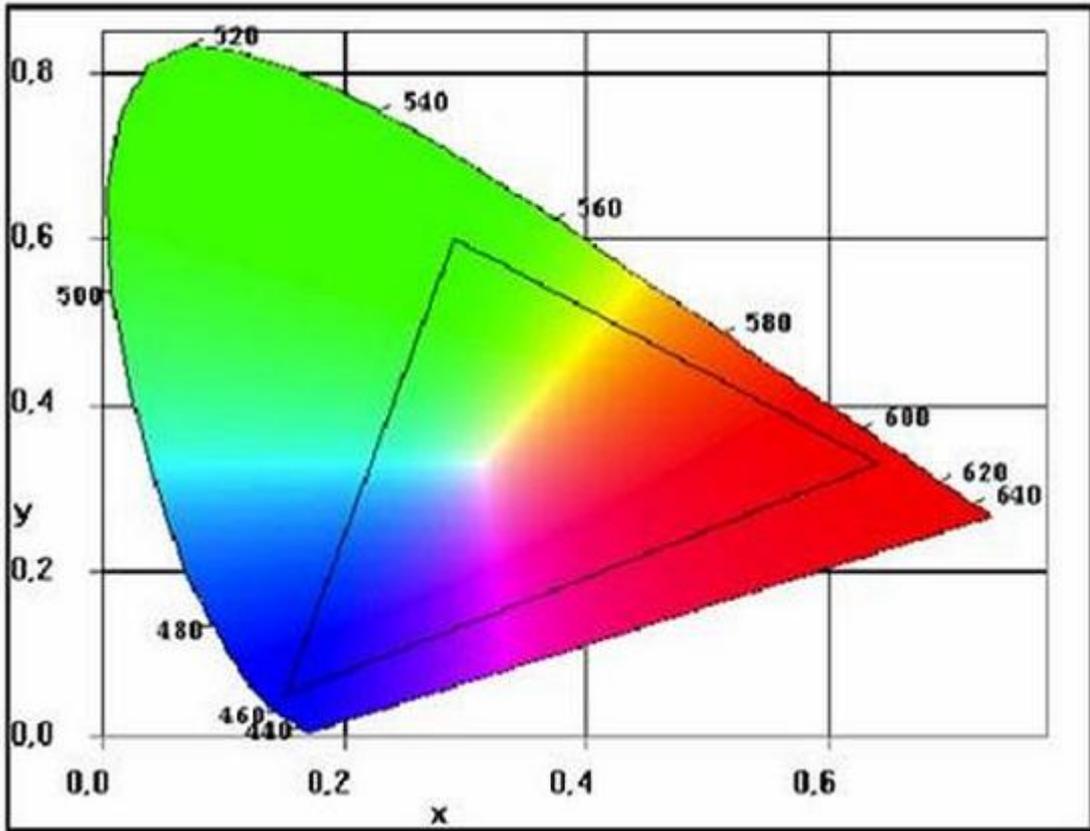


Figura 12: Diagrama de cromaticidade estabelecido pela CIE em 1931 [55].

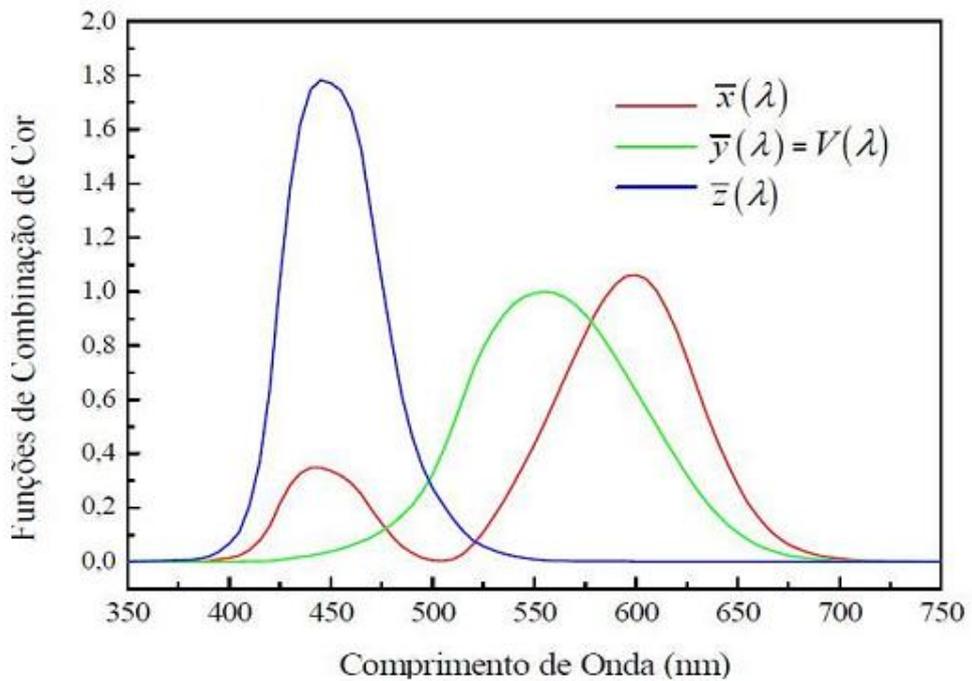


Figura 13: Funções de combinação de cores em termos de $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ e $\bar{z}(\lambda)$ CIE1931 [55].

Para uma dada densidade de potência espectral $P(\lambda)$, o grau de excitação necessário para combinar uma cor de $P(\lambda)$ será dado por [7,15]:

$$X = \int_{\lambda} \bar{x}(\lambda)P(\lambda)d\lambda \quad Y = \int_{\lambda} \bar{y}(\lambda)P(\lambda)d\lambda \quad Z = \int_{\lambda} \bar{z}(\lambda)P(\lambda)d\lambda$$

Nesse caso, X, Y e Z são os valores triestímulos que fornecem a potencia de cada uma das três cores primárias – vermelho, verde e azul – necessárias para combinar uma cor de $P(\lambda)$.

Com esses valores triestímulos, podem ser encontradas as coordenadas de tricromaticidade em x e y a partir de [15]:

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

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

E o valor da tricromaticidade em z pode ser obtido de x e y, logo a coordenada z não é utilizada [7]:

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z} = 1 - x - y$$

2.6.2 – Relação entre cromaticidade e cor

Podemos definir uma cor pela sua localização no diagrama de cromaticidade, ou seja, pela sua cromaticidade. Entretanto, em 1986, a CIE adotou uma definição que inclui a cromaticidade e o brilho [53]. Isto é, podemos manter a cromaticidade de uma fonte de luz e variar a intensidade luminosa (brilho), variando assim a cor da fonte de luz. Assim, se fixarmos o brilho, cromaticidade e cor se tornam equivalentes.

3 – Materiais e métodos

3.1 – Preparação das amostras

As amostras utilizadas neste trabalho foram preparadas em um forno a vácuo que opera em altas temperaturas, até aproximadamente 1.600°C. Este forno foi construído em nosso grupo com a colaboração do Prof. Dr. Juraci A. Sampaio durante o seu doutorado [10]. A Figura 14 mostra uma foto e o esquema do forno com alguns detalhes.

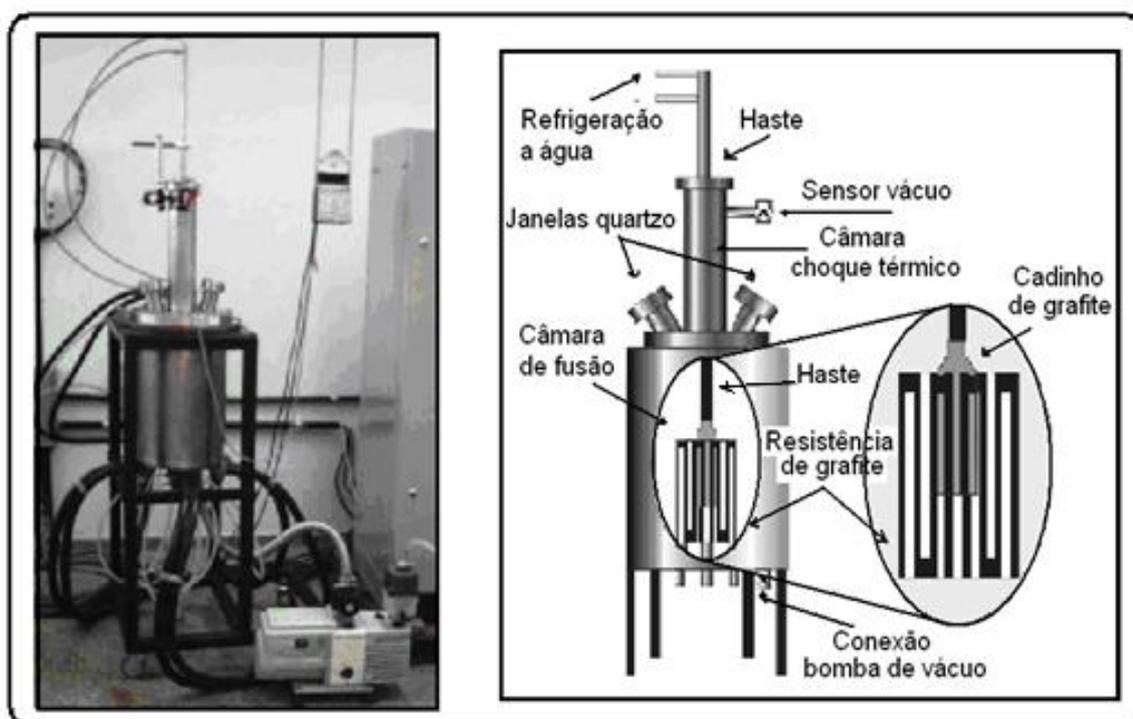


Figura 14: À esquerda temos a foto do forno utilizado na preparação das amostras e à direita temos um desenho esquemático com os detalhes do forno [22].

O forno possui dois compartimentos, um inferior a tampa, câmara de fusão, no qual fica a resistência de grafite e uma blindagem térmica feita com dois cilindros concêntricos de grafite, o outro compartimento, câmara de choque térmico, é sobre a tampa e possui uma haste móvel que mantém o cadinho no centro da resistência. O cadinho e a resistência são feitos de grafite pirolítico, pois este material possui alta temperatura de fusão, porém só deve ser utilizado em vácuo ou atmosferas inertes. Neste cadinho encontra-se a mistura dos materiais precursores utilizados na formação do vidro. Depois de 1h e 45min em temperatura de fusão, a haste é movida rapidamente para cima, fazendo com que o cadinho com o fundido suba

para o compartimento superior, que está em uma temperatura menor que T_g , acontecendo assim o choque térmico. O cadinho permanece na câmara superior por um período entre 7 e 9 minutos, dependendo da matriz, e então retorna à câmara inferior na qual permanece em tratamento térmico até o resfriamento do forno, este tratamento é importante pois reduz o stress mecânico gerado pelo choque térmico.

Ambos os compartimentos possuem paredes duplas em aço inox, com sistema de resfriamento por meio da circulação de água a alta pressão. Para isto o sistema possui uma bomba d'água, Schneider, modelo ME BR2230 responsável pela circulação e resfriamento da água do reservatório ao forno com a pressão sendo mantida em 50 PSI. O forno também possui uma saída para a bomba de vácuo no compartimento inferior, sendo que utilizamos uma bomba de vácuo, Edwards, modelo RV8 e um manômetro HPS Division, modelo Pirani 917, para controlar a pressão interna do forno durante a preparação das amostras, que deve ficar em torno de 1×10^{-2} Torr. A tampa do forno possui duas janelas de quartzo que permitem a observação do compartimento inferior e do cadinho durante a preparação das amostras e por elas também medimos a temperatura da amostra com um pirômetro óptico. Uma fonte elétrica (Faraday Equipamentos Elétricos Ltda) de 30 KVA com painel de controle de corrente e tensão alimenta a resistência do forno.

Para este trabalho foram preparadas duas séries de amostras. O primeiro conjunto é de vidros aluminossilicatos de cálcio, com concentração de sílica variando entre 7 e 65%, dopadas com 2,5% de Eu_2O_3 . Este conjunto é formado pelas duas séries de amostras utilizadas por Viana [14] e Sandrini [15] e outras amostras produzidas posteriormente, para uma sequência com continuidade satisfatória. O segundo conjunto é constituído de quatro séries com concentrações de 7, 34, 50 e 65% de sílica, variando a concentração de európio. Os reagentes utilizados são de alta pureza (igual ou melhores que 99,99%) e foram pesados em uma balança analítica com precisão de 0,01mg.

Todos os vidros utilizados neste trabalho são provenientes da fusão da mistura dos precursores, com exceção das amostras com 10, 15 e 20% de sílica, estas foram produzidas por meio da fusão de quantidades adequadas das fritas das amostras LSCAS e CAS34 (CAS com 34% de sílica) e permaneceram na temperatura de fusão por 4 horas.

As tabelas 5 e 6 apresentam as composições para as amostras com diferentes concentrações de sílica, sendo a tabela 5 referente as amostras preparadas pelo método convencional e a tabela 6 referente as amostras preparadas pelo método de fritas, que estão com as composições marcadas com * na tabela 5. As proporções utilizadas seguem a relação abaixo.

$$C = x(LSCAS) + (1 - x)(CAS34)$$

sendo C a composição nominal da amostra, assumindo os valores 10, 15 e 20, e x identifica as proporções das fritas utilizadas.

Tabela 5: Composição das amostras do conjunto de vidros aluminossilicatos de cálcio dopadas com 2,5% de Eu_2O_3 , com diferentes concentrações de sílica, em porcentagem de massa.

Amostra	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Eu ₂ O ₃
LSCAS	47,4	39	7	4,1	2,5
CAS10	*	*	*	4,1	2,5
CAS15	*	*	*	4,1	2,5
CAS20	*	*	*	4,1	2,5
CAS30	35,07	29,17	29,16	4,1	2,5
CAS34	33,17	27,06	33,17	4,1	2,5
CAS35	32,67	26,56	34,17	4,1	2,5
CAS40	30,17	24,1	39,17	4,1	2,5
CAS45	27,68	21,6	44,17	4,1	2,5
CAS50	25,066	19,166	49,17	4,1	2,5
CAS55	22,57	16,67	54,16	4,1	2,5
CAS60	20,07	14,17	59,17	4,1	2,5
CAS65	17,066	12,166	64,17	4,1	2,5

Tabela 6: Relação das quantidades de cada amostra precursora para a produção das amostras com concentrações críticas de sílica [15].

Amostra	C (composição nominal)	X (LSCAS)	(1-X) (CAS34)
CAS10	10	0,889	0,111
CAS15	15	0,704	0,296
CAS20	20	0,519	0,481

A tabela 7 apresenta as composições das amostras com 7, 34, 50 e 65% de sílica com diferentes concentrações de európio.

Tabela 7: Composições dos vidros CAS com 7, 34, 50 e 65% de sílica, dopados com diferentes concentrações de európio. Nesta tabela $x=0,1; 0,5; 1$ e $2,5\%$ de peso.

Amostra	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Eu ₂ O ₃
LSCAS	$47,4 - x/2$	$41,5 - x/2$	7	4,1	x
CAS34	$34 - x/3$	$27,9 - x/3$	$34 - x/3$	4,1	x
CAS50	$25,9 - x/3$	$20 - x/3$	$50 - x/3$	4,1	x
CAS65	$17,9 - x/3$	$13 - x/3$	$65 - x/3$	4,1	x

A Figura 15 mostra as fotos das fatias polidas das amostras LSCAS, CAS34, CAS50 e CAS65 com 2,5% de európio, obtidas por Viana [14] (a) e das amostras CAS10, CAS15 e CAS20 também com 2,5% de európio, obtidas os Sandrini [15] (b).

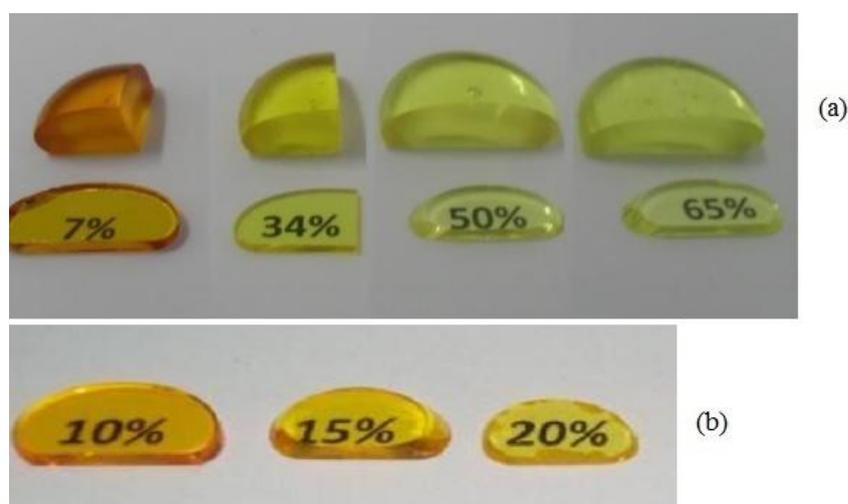


Figura 15: Fotos das amostras de vidros LSCAS, CAS10, CAS15, CAS20, CAS34, CAS50e CAS65 dopados com 2,5% de európio [14,15].

Podemos notar na Figura 15 que com a variação de sílica na composição ocorre uma mudança na coloração das amostras, sendo que a LSCAS, que tem 7% de sílica, apresenta uma cor alaranjada, conforme aumentamos a quantidade de sílica, a amostra passa por um tom amarelo e para maiores concentrações chega a ter uma tendência para o verde.

3.2 – Métodos Experimentais

Com o objetivo de estudar a influência da quantidade de sílica nas propriedades espectroscópicas dos vidros aluminosilicatos de cálcio dopados com európio foram utilizadas técnicas como medidas de absorção óptica, luminescência, luminescência resolvida no tempo, luminescência com excitação em diferentes comprimentos de onda para a elaboração de mapas de excitação/emissão e tempo de vida. Alguns destes experimentos foram realizados no *Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents* (LPCML), na *Université Claude Bernard Lyon 1*. O GEFf juntamente com o LPCML participa do projeto CAPES/Cofecub, financiado pela CAPES, por meio deste projeto tive a oportunidade de fazer parte do meu doutorado em Lyon, os demais experimentos foram realizados no próprio GEFf.

3.2.1 – Absorção óptica

As medidas de absorção óptica foram realizadas por transmitância em um espectrofotômetro UV/VIS/NIR da marca Perkin Elmer, modelo Lambda 1050. Devido à alta absorção da amostra em algumas regiões do espectro, para este experimento as amostras foram cortadas e polidas para ficar com aproximadamente $100\ \mu\text{m}$ de espessura.

3.2.2 – Luminescência

As medidas de luminescência foram realizadas utilizando uma montagem experimental disponível no GEFf. O esquema do arranjo experimental utilizado é mostrado na Figura 16.

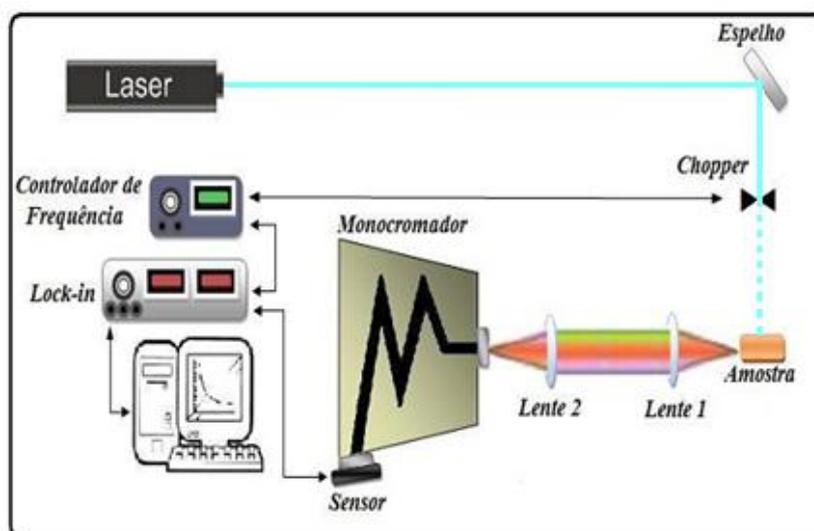


Figura 16: Arranjo experimental utilizado para obter os espectros de luminescência [15].

As amostras foram cortadas e polidas opticamente de modo a terem aproximadamente 2mm de espessura. Para a excitação, utilizamos um laser de argônio e escolhemos dois comprimentos de onda, um em 350nm para a excitação do Eu^{2+} e o outro em 465nm para a excitação do Eu^{3+} . Como mostrado na Figura 16, a radiação é modulada por um *chopper* e incide na amostra que por sua vez absorve parte dessa energia, de forma que alguns elétrons, de determinados íons no material, são promovidos para níveis mais energéticos, depois de algum tempo estes elétrons tendem a retornar ao seu estado energético inicial, este decaimento pode ocorrer com a emissão de fótons. A luminescência é focalizada em um monocromador, no qual está acoplado um sensor de silício, que por sua vez está ligado a um amplificador *lock-in* também conectado ao modulador, o amplificador envia o sinal a um microcomputador para análise.

Também foram realizadas medidas de luminescência utilizando como excitação um LED comercial com pico em 399nm.

As medidas de luminescência foram feitas em temperatura ambiente.

3.2.3 – Mapas de excitação/emissão óptica

Para a obtenção dos mapas de excitação/emissão óptica foi utilizado o arranjo experimental apresentado na Figura 17.

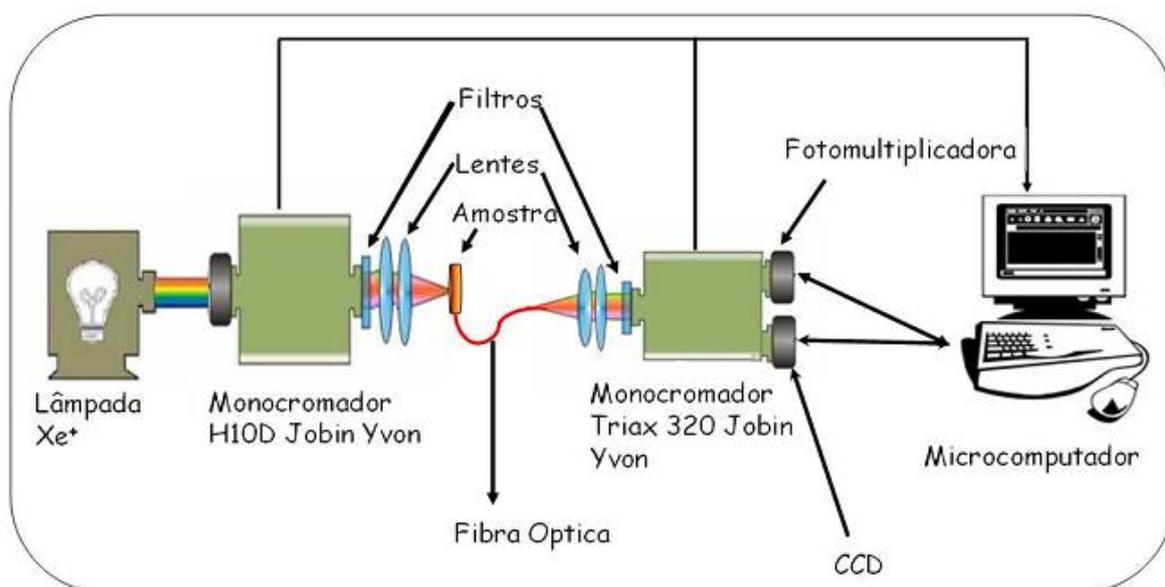


Figura 17: Arranjo experimental utilizado na obtenção dos mapas de excitação/emissão óptica [7].

Nesta montagem utilizamos como fonte de excitação uma lâmpada de Xe^+ acoplada a um monocromador H10D Jobin Yvon. O feixe de excitação é focalizado na amostra e a luminescência é coletada por uma fibra óptica e chega a um monocromador Triax 320 Jobin Yvon que tem duas saídas, uma delas está acoplada a um detector do tipo CCD, refrigerado por Peltier, e ligado a um microcomputador, na outra saída está acoplada uma fotomultiplicadora Hamamatsu R1477, que está conectada a um amplificador que envia o sinal para o mesmo computador.

A CCD é utilizada para a obtenção dos mapas de excitação/emissão óptica. O experimento é feito de modo a se obter espectros de emissão para uma sequência de comprimentos de onda de excitação, sendo que utilizamos um passo de 5nm. Este procedimento permite identificar a região espectral na qual a excitação e a emissão são mais eficientes.

O mesmo arranjo experimental é utilizado para adquirir espectros de excitação óptica, para esse propósito, escolhemos a saída acoplada à fotomultiplicadora. Neste caso fixamos o comprimento de onda de emissão e monitoramos sua intensidade enquanto variamos o comprimento de onda de excitação. O espectro de excitação permite identificar qual o melhor comprimento de onda para uma determinada emissão.

3.2.4 – Luminescência resolvida no tempo

A luminescência resolvida no tempo (LRT) é uma técnica que permite obter informações espectrais e dinâmicas do material a ser estudado. Ela tem aplicação direta nos estudos de interações físicas e químicas que podem ocorrer entre íons com seus vizinhos durante o tempo em que permanecem nos estados eletrônicos excitados, pois essas interações podem influenciar o tempo de vida do estado excitado e conseqüentemente a razão entre a emissão de luz e a geração de calor via relaxação não radiativa.

A montagem experimental para medir LRT neste trabalho pertence ao LPCML, e está representada no diagrama da Figura 18.

Para a excitação utilizamos um laser OPO EKSPLA NT342, que gera pulsos de 10Hz com largura de 7ns, que funciona no ultravioleta por duplicação de frequência e no azul por mistura de frequências, sintonizado em 265 e 394nm. Nesta montagem a emissão da amostra é coletada por uma fibra óptica, chegando a um monocromador Oriel f-125 que é acoplado a uma ICCD (câmara CCD acoplada a um

intensificador de imagens) Instaspec V. Este tipo de detector é utilizado para aplicações com janela temporal da ordem de nanossegundos.

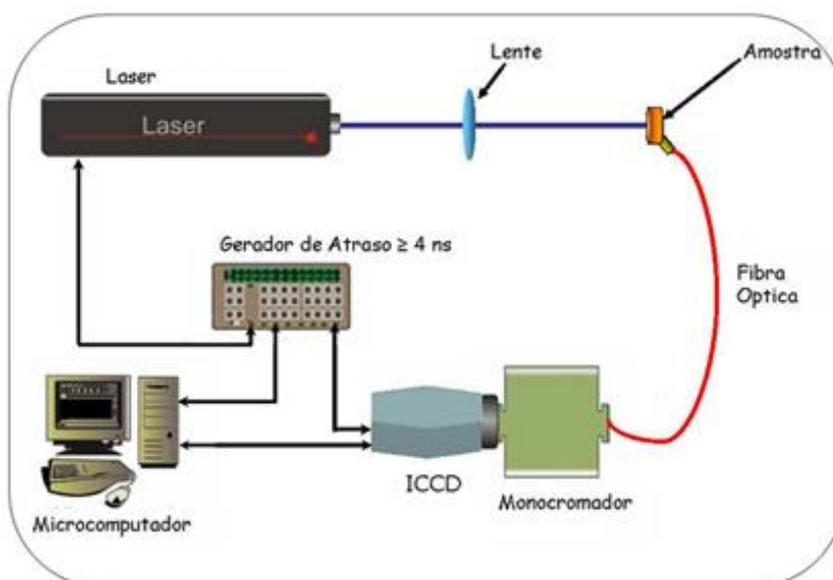


Figura 18: Montagem experimental utilizadas para as medidas de luminescência resolvida no tempo [7].

As medidas foram feitas em temperatura ambiente e em baixa temperatura, aproximadamente 20K. Para fazer estas medidas em baixa temperatura utilizamos a mesma montagem com a adição de um criostato para a refrigeração da amostra, a entrada do feixe de excitação, e a saída da emissão ocorriam através de janelas de quartzo.

Neste método, o pulso de excitação é utilizado como gatilho para sincronizar a excitação com a detecção. A resolução temporal está ligada à especificação do tempo de atraso com relação ao gatilho de referência (pulso de excitação) e da largura da janela de aquisição. A Figura 19 apresenta o esquema temporal no método utilizado.

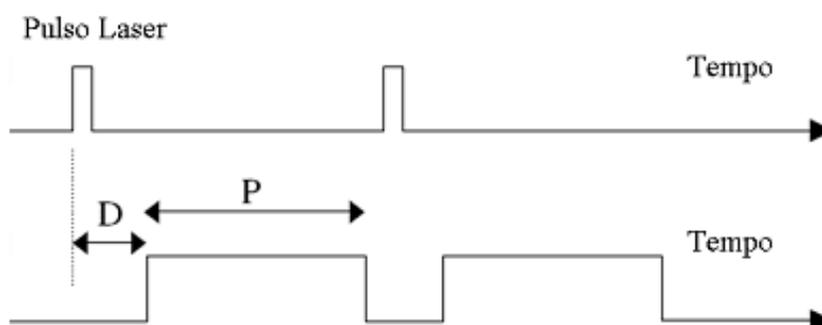


Figura 19: Princípios da detecção de luminescência resolvida no tempo, nesta figura D representa o atraso entre o pulso e o início da detecção e P representa a largura de janela, ou seja, o tempo de aquisição [7].

3.2.5 – Decaimento e tempo de vida

As medidas de tempo de vida foram realizadas utilizando um laser OPO EKSPLA NT342, que gera pulsos de 10Hz com largura de 7ns, que funciona no ultravioleta por duplicação de frequência e no azul por mistura de frequências, para excitação. A luminescência era focalizada em um monocromador Jobin-Yvon HR250 acoplado a uma fotomultiplicadora Hamamatsu 1477 para a detecção do sinal. A fotomultiplicadora estava conectada a um osciloscópio digital da LECROY LT 342 interfaceado com um computador, como representado pelo diagrama da Figura 20.

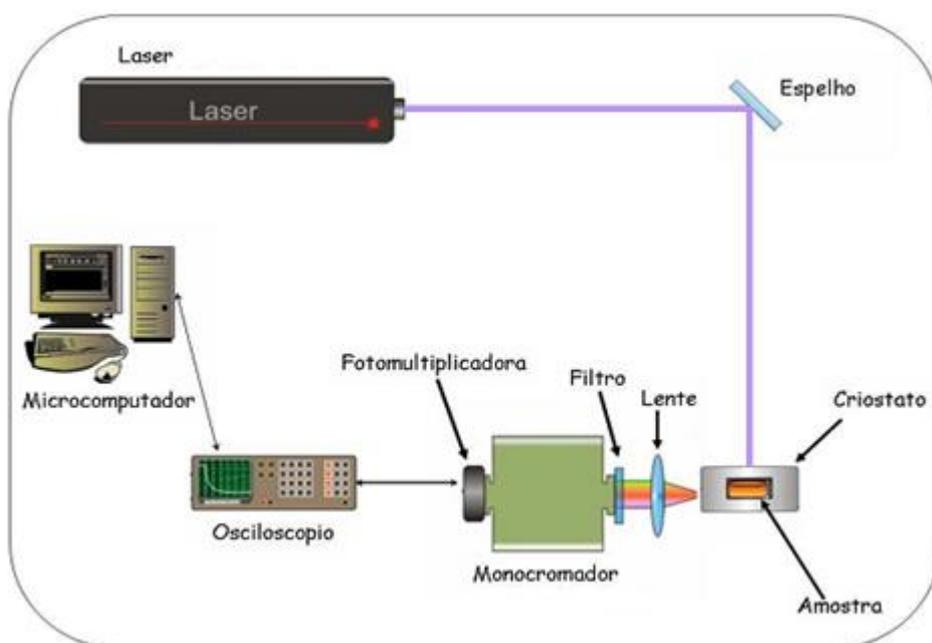


Figura 20: Montagem experimental utilizada para as medidas de tempo de vida [7].

As medidas de tempo de vida foram realizadas tanto em temperatura ambiente como em baixa temperatura, aproximadamente 20K, utilizamos dois comprimentos de onda de excitação, 265 e 394nm, e medimos os decaimentos para vários comprimentos de onda de emissão, referentes à banda de emissão do Eu^{2+} .

4 – Resultados e discussão

Neste trabalho visamos caracterizar espectroscopicamente amostras de vidros aluminosilicatos de cálcio dopados com európio. Trataremos primeiramente dos vidros com diferentes concentrações de sílica com a quantidade fixa de 2,5% de európio e, posteriormente, trataremos dos vidros com matrizes fixas variando a concentração do európio.

4.1 – Vidros com diferentes concentrações de sílica dopados com 2,5% de európio

4.1.1 – Absorção óptica

A Figura 21 apresenta os espectros de absorbância para as amostras com 34, 40, 45, 50 e 60% de sílica e 2,5% de európio.

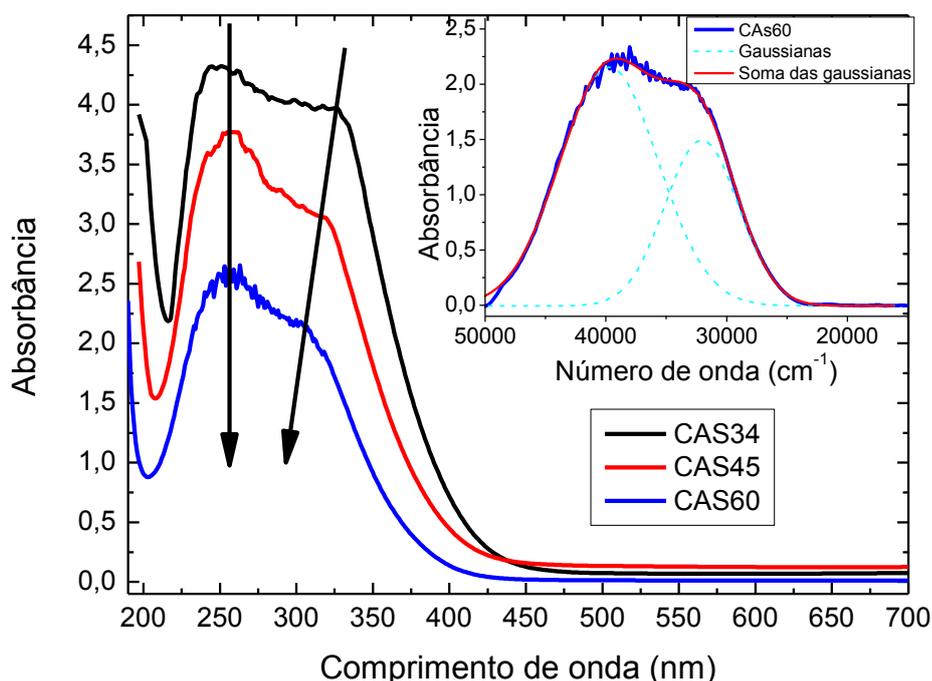


Figura 21: Espectros de absorbância para as amostras com 34, 45 e 60% de sílica. No detalhe, a curva referente à amostra CAS60 deconvolvida em duas gaussianas.

Devido à alta absorção das amostras, mesmo diminuindo muito suas espessuras, houve uma saturação do sinal na região ultravioleta, apesar deste efeito indesejado, podemos observar uma ampla região de absorção. A região abaixo de 220nm é referente à absorção da matriz vítrea e a banda acima de 220nm é associada à absorção do európio divalente [56]. Podemos notar que o segmento

esquerdo destas bandas permanece, praticamente, na mesma posição, porém o segmento direito se desloca para menores comprimentos de onda com o aumento da concentração de sílica. Estas bandas foram deconvoluídas em duas gaussianas, linhas tracejadas, que representam as bandas de absorção associadas às transições $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d(t_{2g})$ e $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d(e_g)$ do Eu^{2+} , da esquerda para a direita [57,58]. A deconvolução da curva referente à amostra CAS60 está indicada no detalhe da Figura 21. Este mesmo comportamento foi observado por Viana [14] e Sandrini [15], sendo que para as amostras com menores concentrações de sílica, o pico referente à transição para o nível e_g se localiza em aproximadamente 350nm. Eles associaram esta variação com uma mudança na interação entre os íons de európio e o campo ligante da matriz vítrea. Estes resultados sugerem uma alteração no orbital $4f^6 5d$ do európio divalente, sendo mais efetiva no nível e_g . Esta alteração na absorção óptica explica a mudança de coloração das amostras com diferentes concentrações de sílica.

4.1.2 - Luminescência

Baseados nos resultados das medidas de absorção óptica, decidimos fazer espectros de luminescência excitando a amostra em 350nm. A Figura 22 mostra os espectros obtidos para as amostras com diferentes concentrações de sílica.

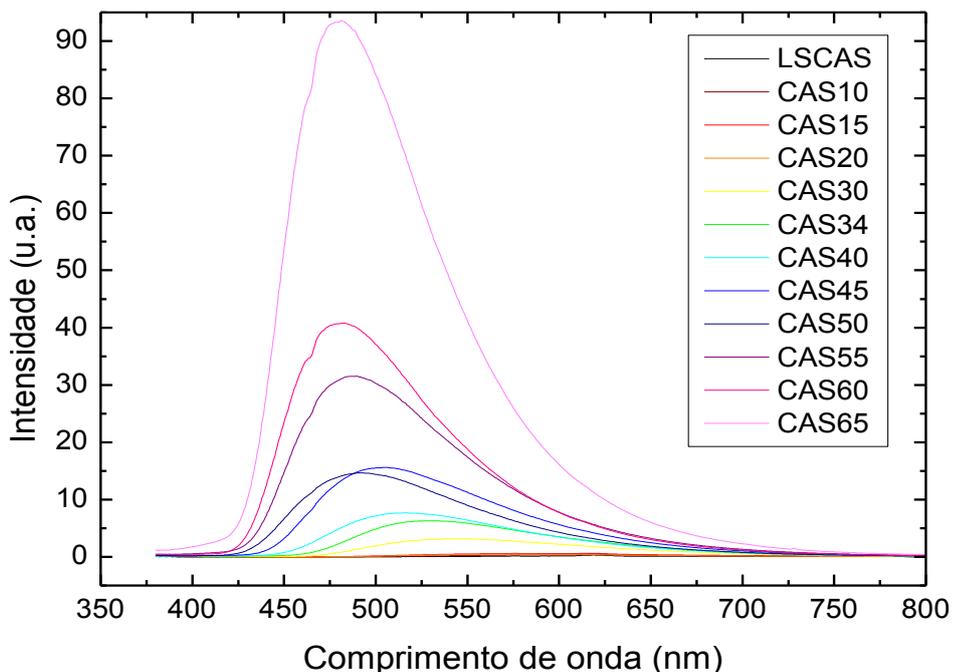


Figura 22: Espectros de emissão para os vidros CAS com diferentes concentrações de sílica e 2,5% de európio. Excitação em 350nm.

Observando a Figura 22 verificamos uma larga banda de emissão, esta banda foi atribuída à transição $4f^65d \rightarrow 4f^7$, a intensidade desta luminescência aumenta significativamente com o aumento da concentração de sílica. As transições radiativas do Eu^{2+} são permitidas por paridade, assim apresentam intensidades maiores do que as oriundas de transições proibidas como as do Eu^{3+} . Espera-se que ocorrendo esta redução do európio trivalente para o divalente, ocorra este aumento de intensidade.

Sandrini [15] utilizou a técnica de absorção de raios-X (XANES) utilizando luz síncroton para verificar a mudança de valência nas amostras com concentrações de sílica inferiores à 30% e observou um comportamento que indica a redução do Eu^{3+} para Eu^{2+} com o aumento da concentração de sílica. Ele também fez um estudo das linhas obtidas pelo método XANES agrupando as amostras do seu trabalho e do trabalho de Viana [14], neste estudo pôde observar um aumento nos valores para a razão entre os dois estados de oxidação em função do aumento de sílica, no entanto foi verificado um comportamento não linear, principalmente para a região de 50% de sílica. Sandrini [15] também fez um estudo de Ressonância Paramagnética eletrônica (RPE) que o permitiu concluir que o aumento da concentração de sílica, além de aumentar a razão $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$, também induz a formação de sítios com baixa simetria e interação moderada com o campo cristalino.

Este resultado sugere então, a coexistência dos íons $2+$ e $3+$ nestas matrizes, assim, com uma excitação adequada, poderíamos ver a luminescência do európio trivalente. A Figura 23 apresenta os mesmos espectros da Figura 22, porém estão normalizados pela maior intensidade que cada um apresenta. Com base neste gráfico, confirmamos a coexistência dos íons $2+$ e $3+$ do európio, pois verificamos a banda larga de luminescência referente à transição $4f^65d \rightarrow 4f^7$ do Eu^{2+} e picos mais estreitos referentes às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ do Eu^{3+} , com $j=0, 1, 2, 3, 4$ e 5 . Podemos observar também que a razão da intensidade do Eu^{2+} pela do Eu^{3+} aumenta com a concentração de sílica. Além disso, nota-se também que o espectro de emissão do európio divalente se desloca para menores comprimentos de onda com o aumento da concentração de sílica, o que pode ser explicado pelo deslocamento do nível eg para maiores energias com o aumento da sílica observado nos espectros de absorção.

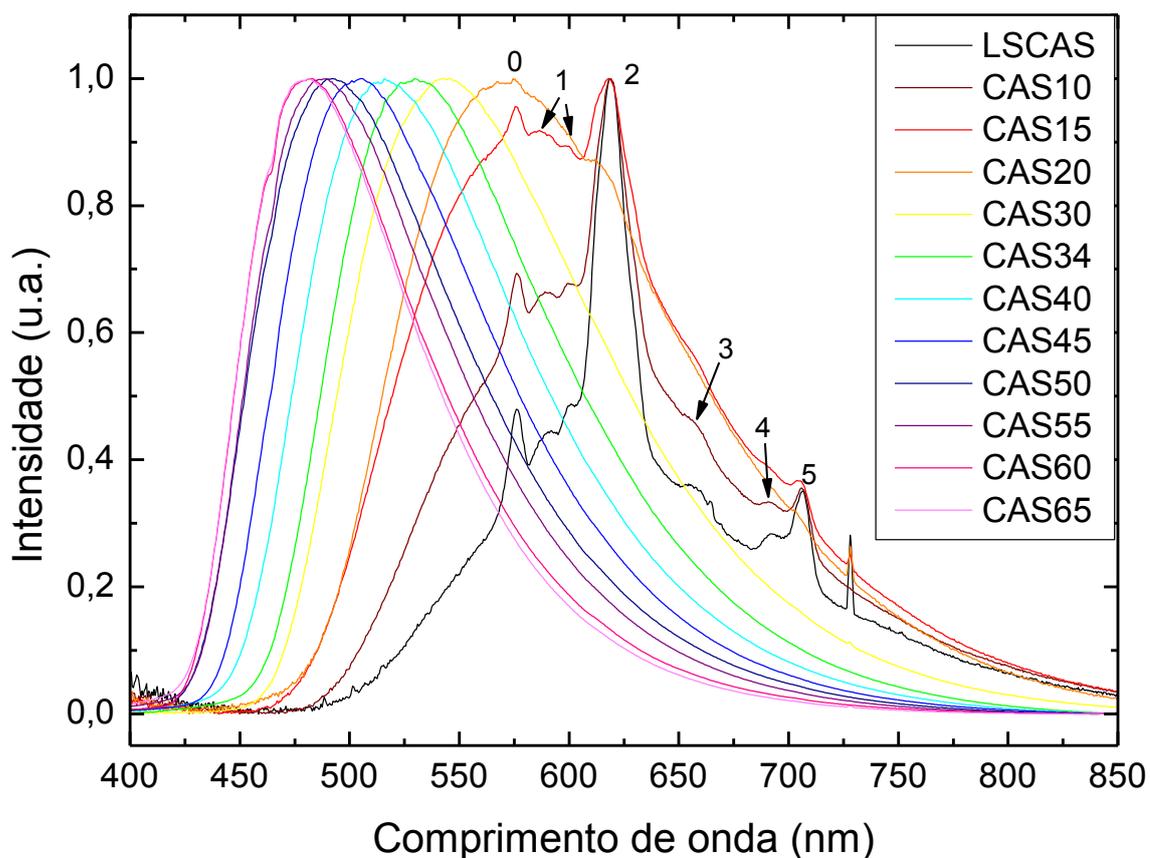


Figura 23: Espectros de emissão, normalizados pelas respectivas maiores intensidades, para os vidros CAS com diferentes concentrações de sílica e 2,5% de európio. Excitação em 350nm. Os números 0, 1, 2, 3, 4 e 5 indicam o valor de j para as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$.

Em seu trabalho, Liu [59] relaciona a diminuição da razão $I_{Eu^{2+}}/I_{Eu^{3+}}$, que é proporcional à razão Eu^{2+}/Eu^{3+} , com o aumento da basicidade óptica dos vidros.

A basicidade óptica de um vidro é definida como o poder de doação de elétrons da rede. Como dito anteriormente, de acordo com as teorias estruturais de formação vítrea, o vidro consiste de formadores de vidro, os quais tendem a formar uma rede aleatória contínua, e de modificadores de rede, os quais tendem a romper a rede e criar oxigênios não-ligados (negativamente carregados). Quanto maior a concentração de modificadores de rede, maior será a quantidade de oxigênios não-ligados, então maior será o “poder” de doar elétrons da rede, e assim maior será a basicidade óptica. Um vidro com maior basicidade óptica favorece cátions carregados mais positivamente para neutralizar as cargas negativas procedentes dos oxigênios não-ligados [29].

Na tabela 3 consta que a sílica é formadora de vidro e que o CaO é um modificador de rede, logo com o aumento da concentração de sílica temos um aumento na proporção de formadores de rede, e conseqüentemente, uma

diminuição de modificadores de rede, assim ocorre uma redução da basicidade óptica com o aumento da quantidade de sílica. Isto explica a maior proporção da formação de íons trivalentes para os vidros mais básicos (com menores concentrações de sílica) e de íons divalentes para as redes mais ácidas (com maiores concentrações de sílica).

Wang [29] observou que com o aumento da basicidade óptica, o comprimento de onda do pico de emissão do európio divalente se deslocava para maiores comprimentos de onda. Ele atribuiu este comportamento ao aumento da intensidade da força do campo cristalino ao redor do íon Eu^{2+} , que ocorre com o aumento da basicidade óptica. O mesmo raciocínio pode ser utilizado para explicar o deslocamento da banda de emissão nas nossas amostras. Como o orbital d do Eu^{2+} é altamente afetado pelo campo ligante do vidro, a separação entre os níveis t_{2g} e e_g depende diretamente da intensidade desta interação, quanto maior a interação, maior será a separação. Uma maior separação entre os dois níveis do orbital d implica em uma aproximação do nível mais energético com o nível fundamental $4f^7$, resultando em emissões menos energéticas, ou seja, em maiores comprimentos de onda.

A excitação dos íons de európio trivalentes é comumente realizada em 465nm [60,61]. A transição referente a este comprimento de onda é a ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ que está indicada na Figura 24.

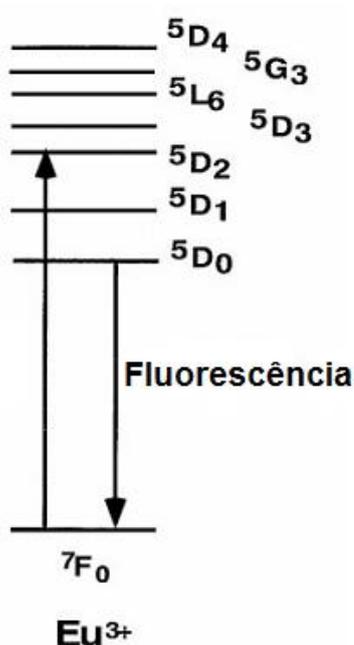


Figura 24: Níveis de energia do Eu^{3+} com as indicações de excitação e fluorescência.

A Figura 25 apresenta o gráfico da luminescência das amostras com diferentes concentrações de sílica, com excitação em 465nm.

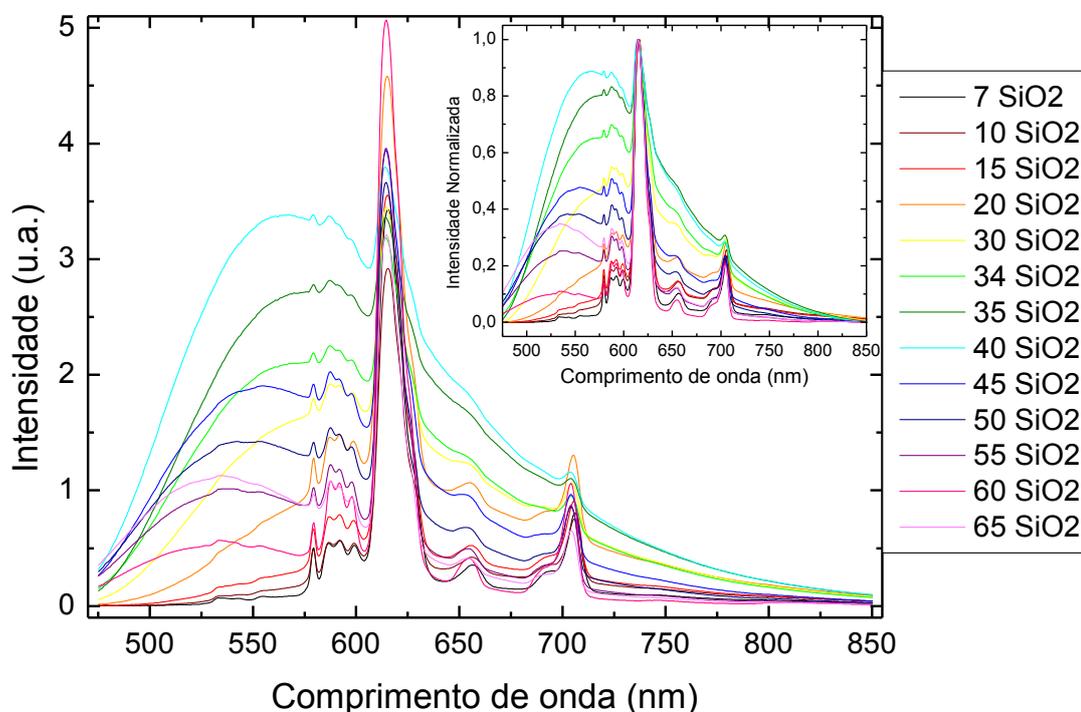


Figura 25: Gráfico de luminescência para as amostras com diferentes concentrações de sílica e 2,5% de európio. $\lambda_{exc}=465nm$. No detalhe temos os mesmos espectros de luminescência, normalizados no pico de emissão mais intenso do Eu^{3+} .

De acordo com o gráfico da Figura 25, para a excitação em 465nm, a intensidade da luminescência do európio trivalente diminui com o aumento da concentração de sílica, enquanto a luminescência do Eu^{2+} se desloca para menores comprimentos de onda e sua intensidade tende a aumentar até a concentração de 40% de sílica e então volta a diminuir. A diminuição da luminescência do európio trivalente e o aumento inicial da luminescência do divalente indicam a redução $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$ com a adição de sílica na matriz, que está de acordo com os resultados anteriores. O deslocamento da banda de emissão do Eu^{2+} para maiores energias e a redução de sua intensidade para as amostras com quantidade de sílica superiores a 40% sugerem que a distância entre os níveis e_g e $4f^7$ aumenta com a quantidade de sílica, pois esse distanciamento leva a decaimentos mais energéticos e faz com que sua banda de excitação também sofra esse deslocamento, se distanciando da excitação em 465nm.

A seguir trataremos das medidas de luminescência utilizando o LED com pico em 399nm como fonte de excitação. A Figura 26 mostra os espectros obtidos.

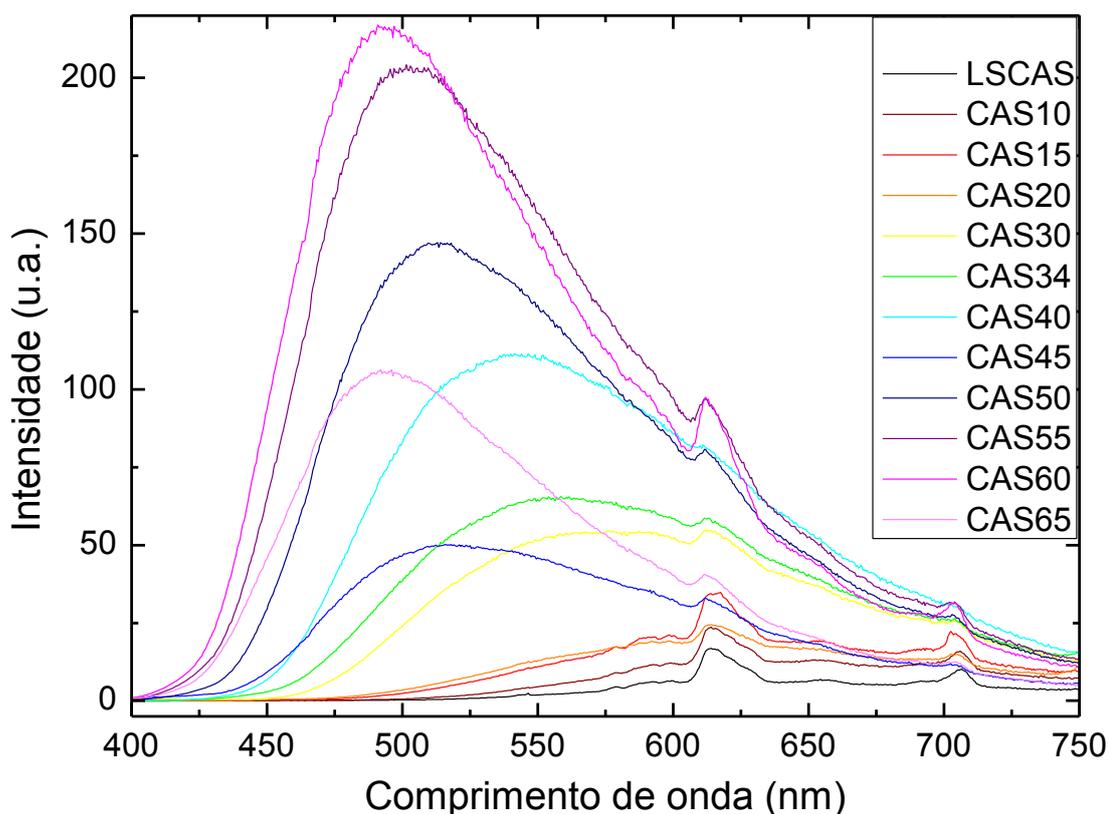


Figura 26: Espectros de luminescência com excitação LED com pico em 399nm. Amostras com diferentes concentrações de sílica dopadas com 2,5% de Eu_2O_3 .

Observando os espectros da Figura 26 podemos notar que ocorre um deslocamento das bandas de emissão para menores comprimentos de onda e um aumento na intensidade com o aumento da quantidade de sílica, este comportamento é similar ao que ocorre para as excitações com lasers e as mesmas explicações são adotadas. Além disso, podemos observar que as bandas são largas, com luminescência em quase toda a região visível para algumas delas, quando associamos estes resultados ao fato de que utilizamos como fonte de excitação um LED comercial.

Para que se tenha uma melhor idéia de como é a cor da luminescência, calculamos suas coordenadas x e y e assim a posicionamos no diagrama de cromaticidade CIE1931 que está apresentado na Figura 27, na qual podemos ver claramente o deslocamento da luminescência, da região de cor laranja para a de cor azul, com o aumento da concentração de sílica.

Como dito anteriormente, o LED utilizado como fonte de excitação tem um pico em 399nm, sendo que em 400nm temos o início do espectro visível, assim

podemos combinar proporções adequadas das intensidades da luz do LED com a luz emitida pela amostra, de modo que podemos designar esta classe de vidros como possíveis candidatos para a produção de luz branca inteligente.

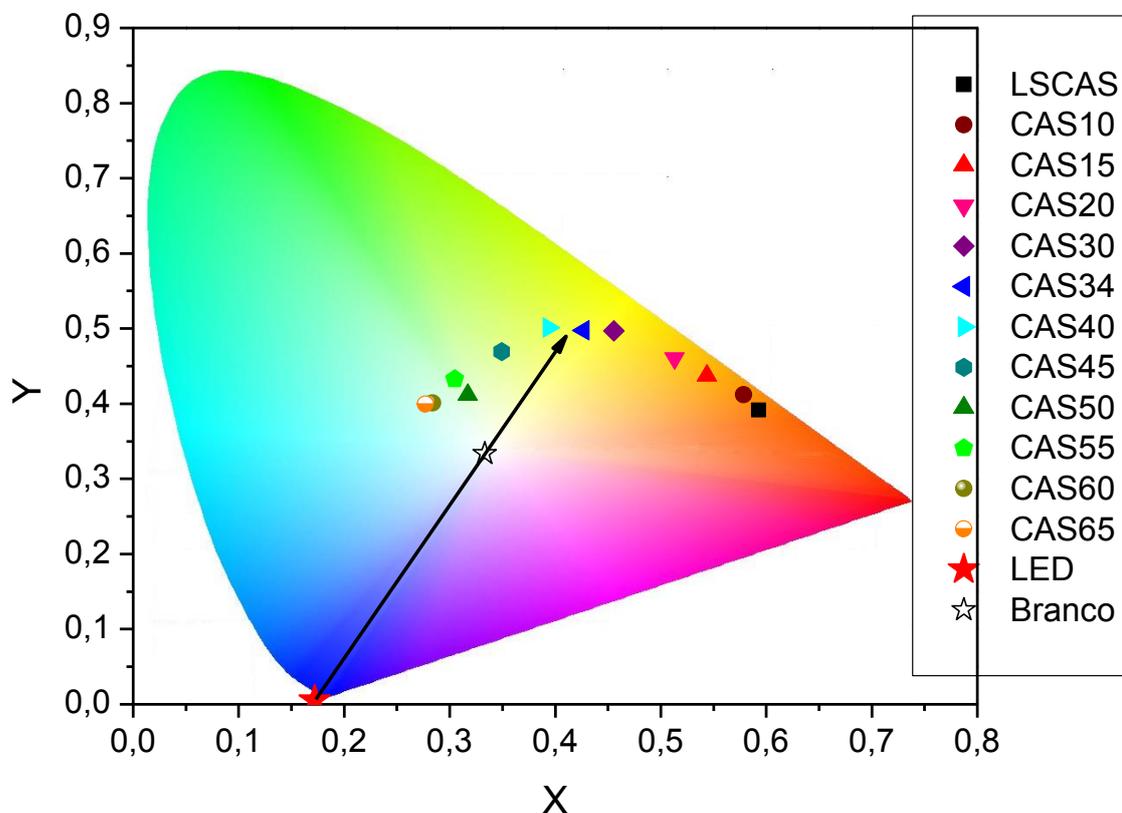


Figura 27: Posição das amostras CAS dopadas com 2,5% de Eu_2O_3 no diagrama de cromaticidade.

4.1.3 – Mapas de excitação/emissão óptica

Os mapas de excitação/emissão óptica nos permitem identificar a região espectral na qual a excitação e a emissão são mais eficientes. Com esse objetivo elaboramos estes mapas para as amostras com 7, 34, 50 e 65% de sílica, que estão mostrados na Figura 28.

Nesta figura podemos observar que para a amostra LSCAS predomina a fluorescência do Eu^{3+} . A primeira e mais intensa região é originada por transições de transferência de carga do íon O^{2-} para o íon Eu^{3+} . O estado de transferência de cargas é normalmente o mecanismo de excitação mais intenso e geralmente ocorre entre 250 e 300nm [62]. A segunda região trata-se da excitação em 465nm,

referente à transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$, com a emissão por volta de 615nm, transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$, com $j=0, 1, 2, 3, 4$ e 5. Esta última transição também é observada para as amostras com maiores quantidades de sílica.

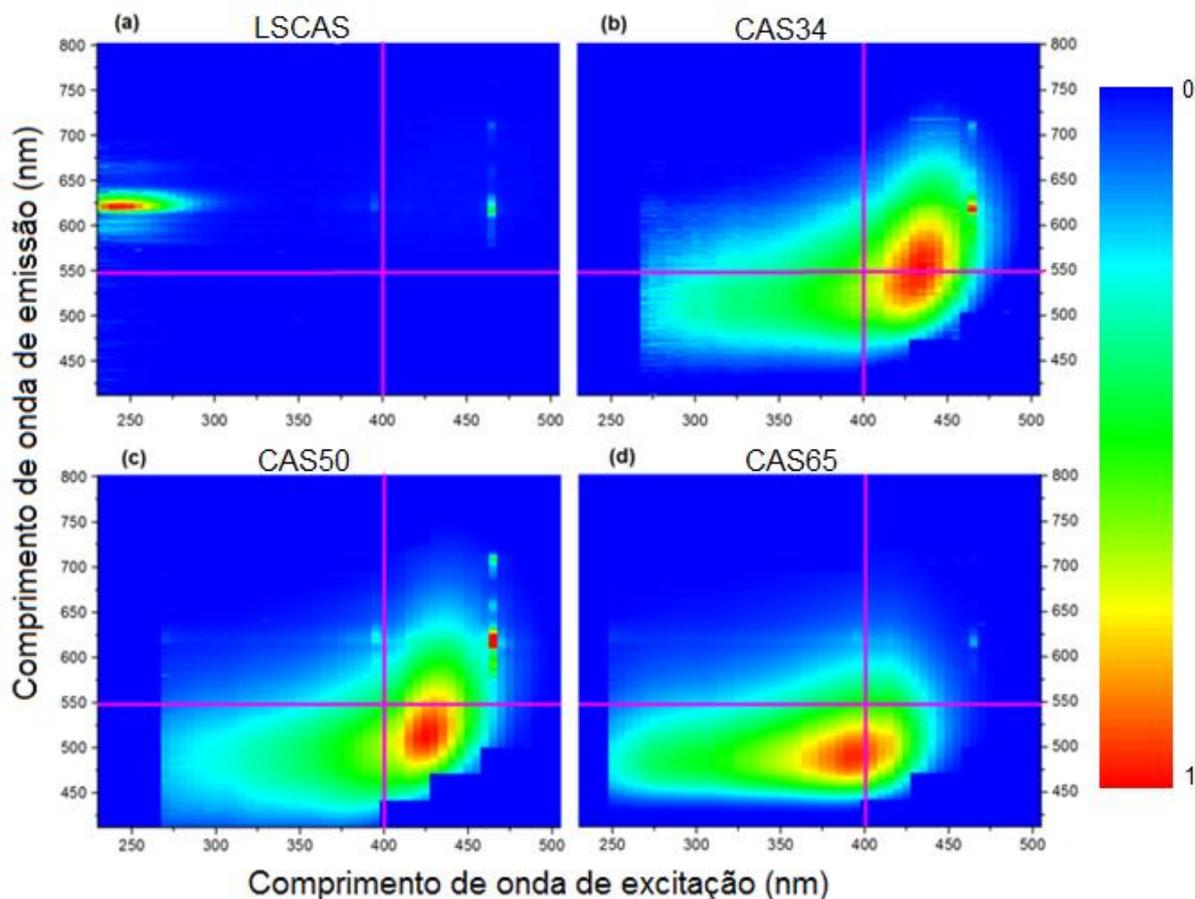


Figura 28: Mapas de excitação/emissão óptica para as amostras (a) LSCAS, (b) CAS34, (c) CAS50 e (d) CAS65. As linhas são guias para uma melhor visualização dos deslocamentos.

As amostras com 34, 50 e 65% de sílica apresentam uma grande região espectral, relacionada ao Eu^{2+} . Observando estes mapas, podemos verificar que com o aumento da concentração de sílica ocorre um deslocamento das bandas de excitação e emissão para menores comprimentos de onda. Este resultado é uma consequência e uma confirmação do distanciamento entre os níveis de energia $4f^65d(e_g)$ e $4f^7$, que ocorre devido à diferença de basicidade óptica da matriz vítrea.

4.1.4 – Luminescência resolvida no tempo

A luminescência resolvida no tempo permite a diferenciação temporal do espectro de um sistema durante um tempo de vida (τ) dos íons eletronicamente excitado. Primeiramente realizamos as medidas em temperatura ambiente, com excitação em 265nm variando os tempos de aquisição, ou largura da janela (ver Figura 19), entre 0 e 1 μ s, 0 e 5ms e 20 μ s a 5ms. A Figura 29 apresenta os espectros obtidos para as amostras com 7, 34, 50 e 65% de sílica.

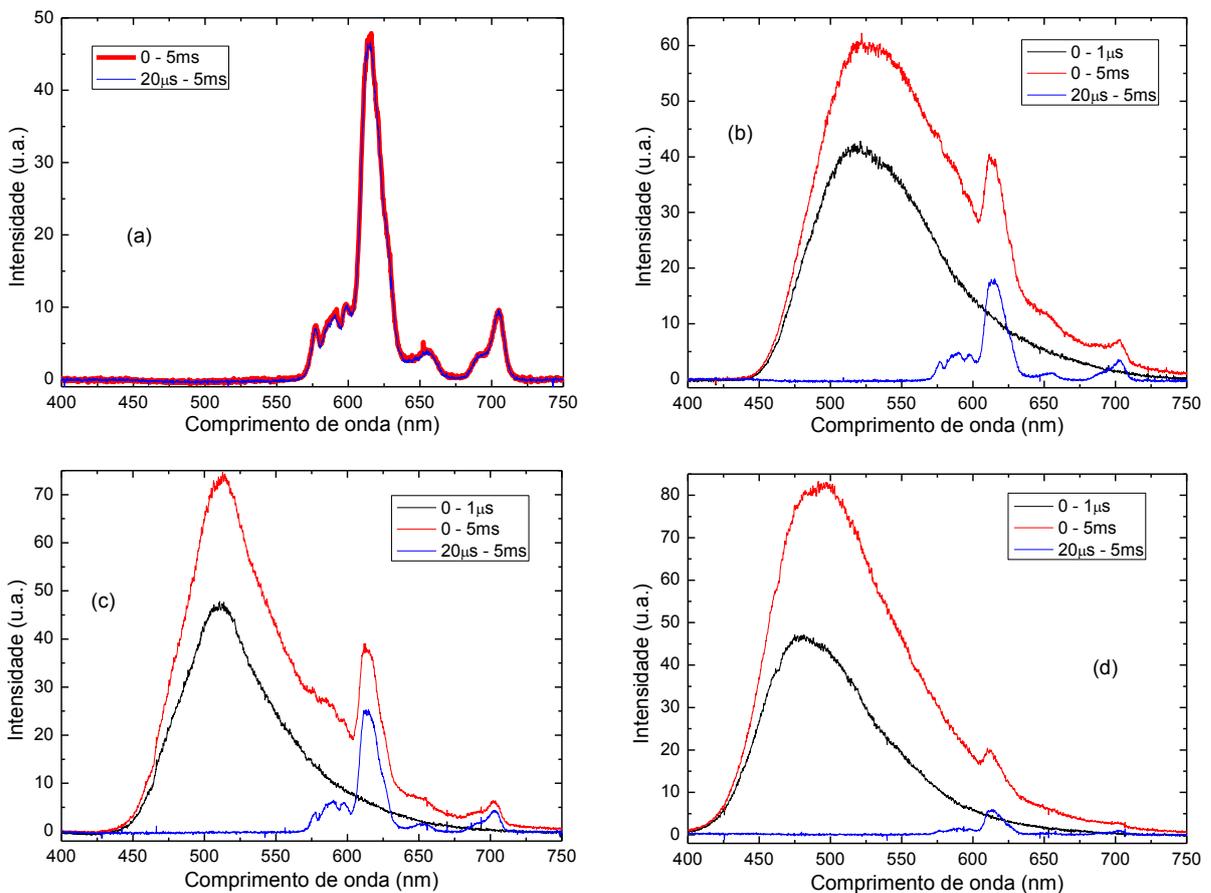


Figura 29: Espectros de luminescência para as amostras (a) LSCAS, (b) CAS34, (c) CAS50 e (d) CAS65 com tempos de aquisição de 0 a 1 μ s, 0 a 5ms e de 20 μ s a 5ms, com exceção do tempo de 0 a 1 μ s para a amostra LSCAS, com $\lambda_{exc}=265$ nm.

Na Figura 29 (a), para a amostra LSCAS não foi observado um espectro de emissão com tempo de aquisição entre 0 e 1 μ s, indicando que para esta amostra, o comprimento de onda de 265nm não excita o Eu^{2+} . Nos demais gráficos desta figura, nesta mesma janela, observamos uma larga banda de emissão, atribuída ao Eu^{2+} .

Para o tempo de abertura entre 0 e 5ms podemos observar a emissão típica do Eu^{3+} para as amostras LSCAS e para as demais verificamos a presença dos picos

característicos tanto dos íons de európio divalente quanto dos trivalentes, sendo que a intensidade para o Eu^{2+} aumenta e o pico se desloca para menores comprimentos de onda, como pode ser observado na Figura 30 que apresenta a luminescência para as quatro amostras.

Já para a janela entre $20\mu\text{s}$ e 5ms observamos somente a luminescência do Eu^{3+} em todas as amostras. Este comportamento indica que o tempo de vida de luminescência do Eu^{3+} é superior ao do Eu^{2+} que é da ordem de microssegundos, já que para as aquisições com início após $20\mu\text{s}$ não é possível observar sua luminescência.

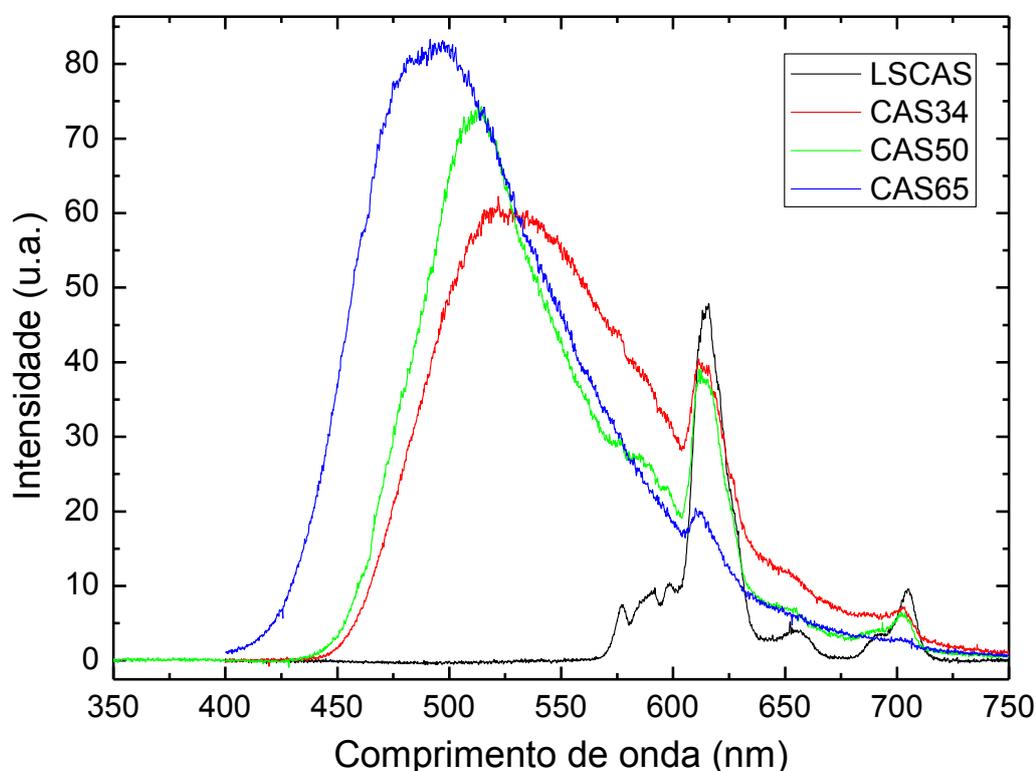


Figura 30: Luminescência em temperatura ambiente, $\lambda_{\text{exc}}=265\text{nm}$ e janela de aquisição entre 0 e 5ms para as amostras LSCAS, CAS34, CAS50 e CAS65.

O mesmo estudo foi feito utilizando o comprimento de onda de excitação de 394nm , que segundo os mapas de excitação/emissão, deve excitar os dois tipos de íons de európio. Os resultados são mostrados na Figura 31.

Para a amostra LSCAS a excitação em 394nm é menor e não foi possível obter um espectro para o tempo de aquisição entre 0 e $1\mu\text{s}$. Para as amostras CAS observamos a banda de emissão referente ao Eu^{2+} , cuja intensidade aumenta com o aumento da quantidade de sílica na matriz.

Para a janela de aquisição entre 0 e 5ms observamos as emissões características dos íons divalente e trivalente, sendo que para o európio 2+ a emissão aumenta e se desloca pra maiores comprimentos de onda com o aumento da quantidade de sílica na composição e para o európio 3+ a intensidade aumenta com a sílica.

Mais uma vez observamos somente a luminescência do Eu^{3+} para a janela de aquisição entre 20 μs a 5ms. As mesmas conclusões sobre os tempos de vida dos íons de európio divalente e trivalente observadas para a excitação em 265 podem ser inferidas.

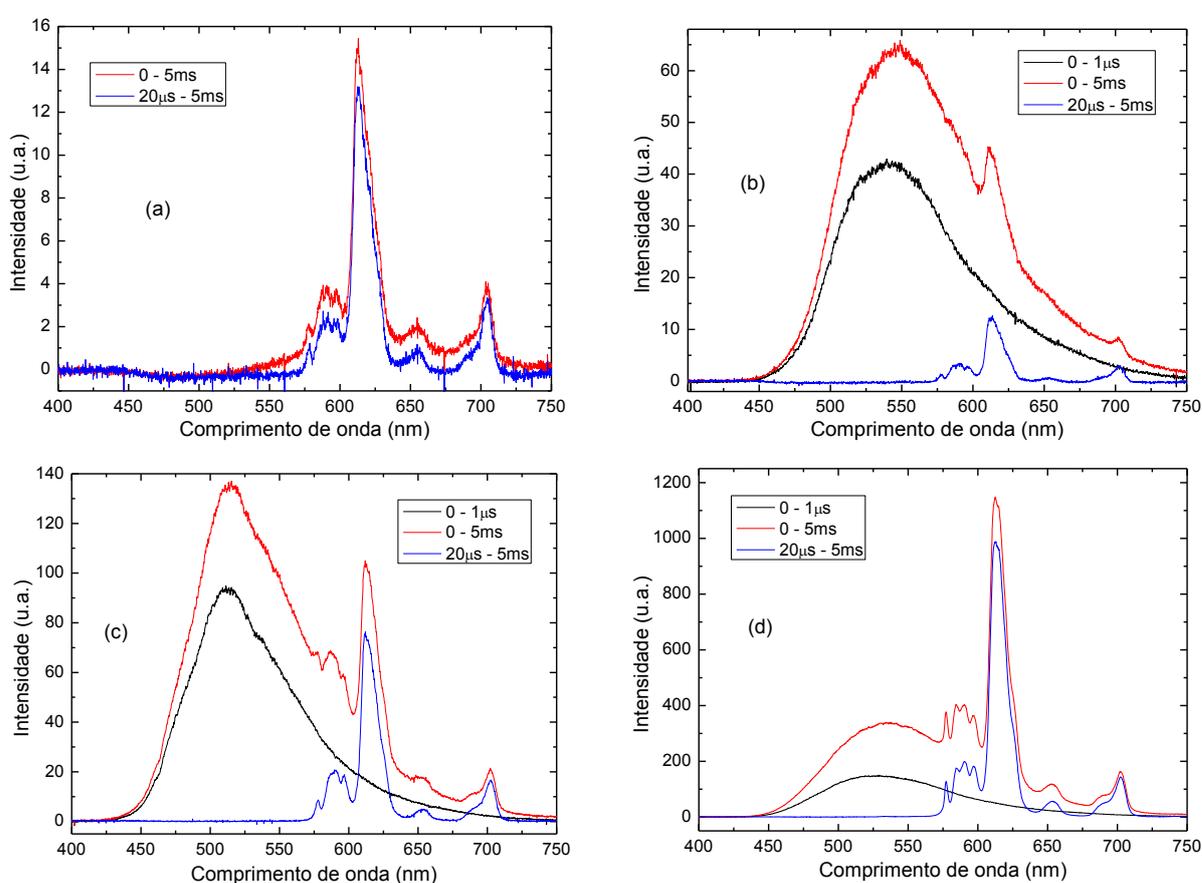


Figura 31: Espectros de luminescência para as amostras (a) LSCAS, (b) CAS34, (c) CAS50 e (d) CAS65, com tempos de aquisição de 0 a 1 μs , 0 a 5ms e de 20 μs a 5ms, com exceção do tempo de 0 a 1 μs para a amostra LSCAS, com $\lambda_{\text{exc}}=394\text{nm}$.

A Figura 32 apresenta os resultados para os estudos utilizando o comprimento de onda de excitação igual a 465nm, que segundo os mapas de excitação/emissão, é o pico de excitação do európio trivalente.

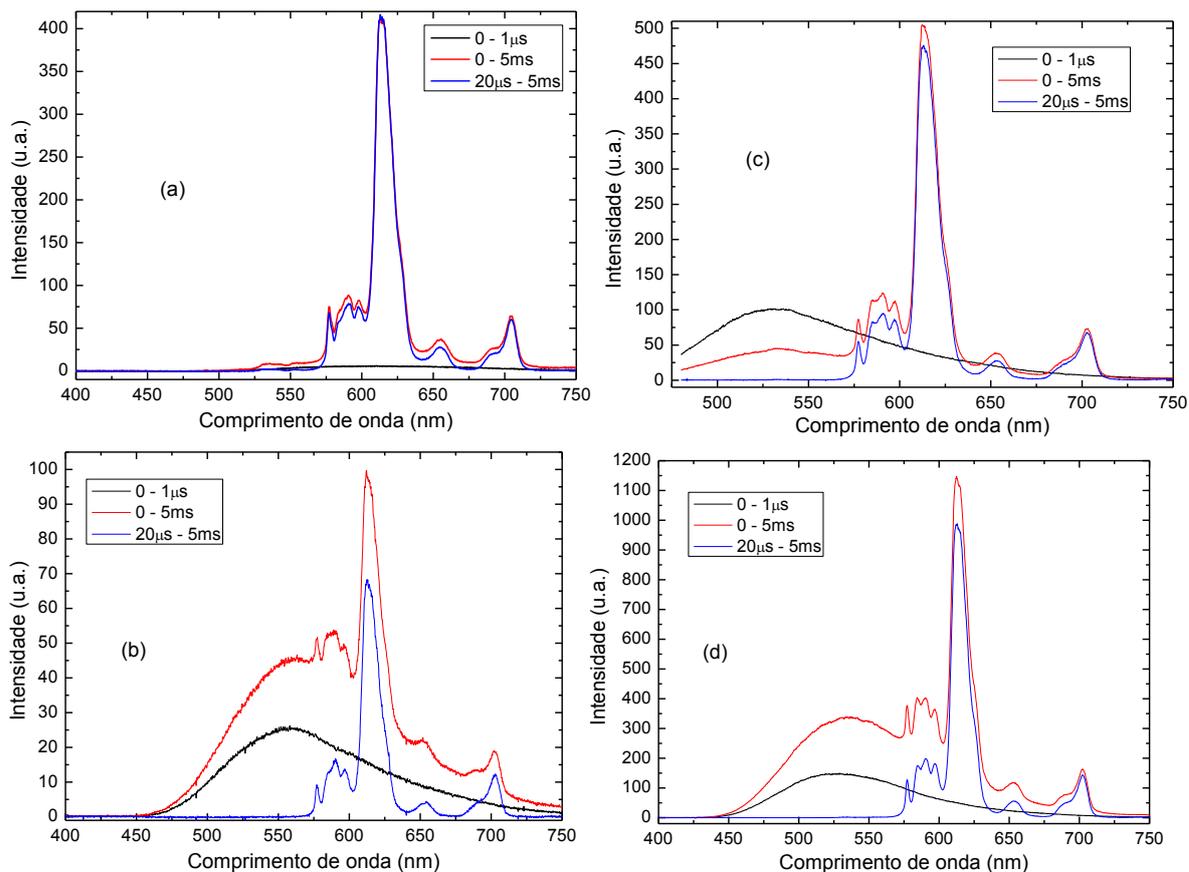


Figura 32: Espectros de luminescência das amostras LSCAS (a), CAS34 (b), CAS50 (c) e CAS65 (d) com tempos de aquisição de 0 a 1 μs, 0 a 5 ms e de 20 μs a 5 ms e $\lambda_{exc}=465\text{nm}$.

Os gráficos da Figura 32 mostram que utilizando 465nm temos a excitação dos íons divalentes e trivalentes. Para a janela de aquisição entre 0 e 1 μs, temos as bandas de emissão do Eu^{2+} , cujas intensidades aumentam e as posições dos picos se deslocam para maiores energias com o aumento da concentração de sílica. Para os tempos de aquisição entre 0 e 5 ms temos as emissões dos dois tipos de íons, sendo que suas intensidades aumentam com o aumento da concentração de sílica e para o Eu^{2+} a posição do pico se desloca para maiores energias. Novamente para a janela de aquisição entre 20 μs e 5 ms temos somente a luminescência do Eu^{3+} . Comparando as figuras 31 e 32, podemos observar que a razão entre as emissões do Eu^{3+} e do Eu^{2+} é maior para a excitação em 465nm do que em 394nm, o que é devido ao fato de que o pico de excitação do Eu^{3+} é em 465nm.

Também realizamos medidas de luminescência resolvida no tempo em baixa temperatura. As figuras 33 e 34 apresentam a luminescência das amostras LSCAS, CAS34, CAS50 e CAS65 em baixa temperatura, com janelas de aquisição entre 0 e 3 μs, 0 e 3 ms e 10 μs e 3 ms para excitações em 265nm e 394nm, respectivamente.

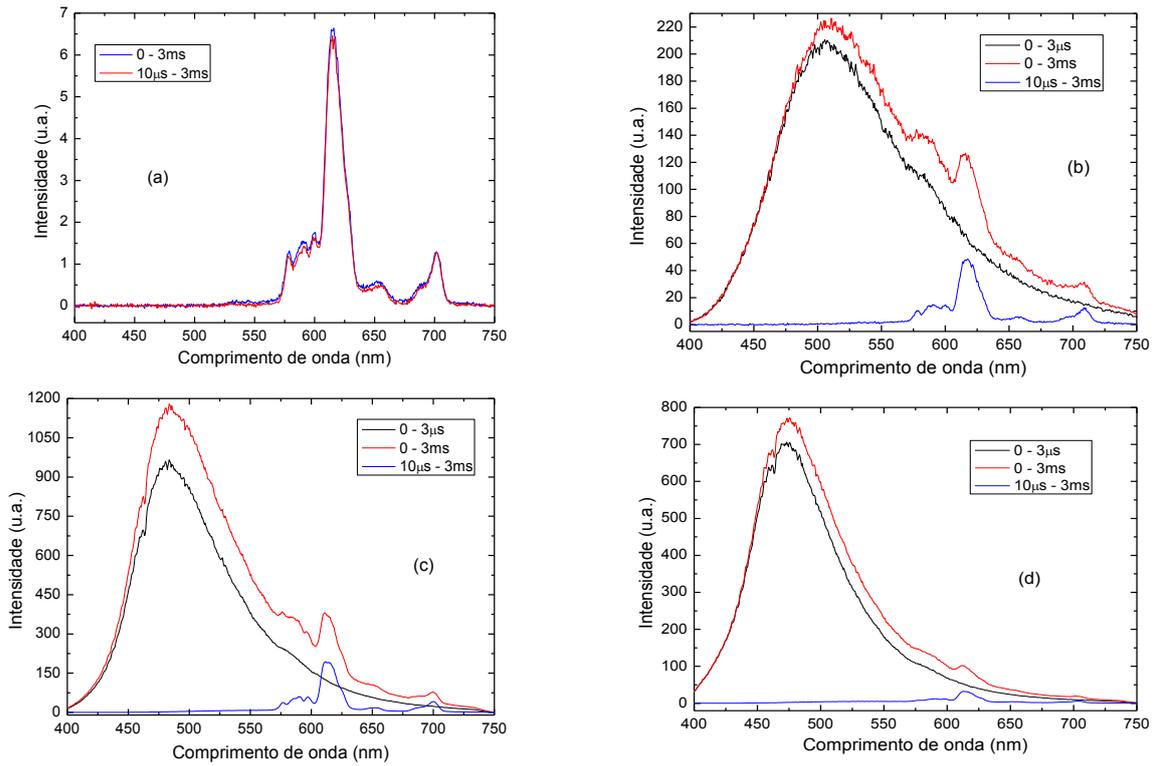


Figura 33: Espectros de luminescência em baixa temperatura (20K) para as amostras com 7 (a), 34 (b), 50 (c) e 65% (d) de sílica com tempos de aquisição de 0 a 3µs, 0 a 3ms e de 10µs a 3ms e $\lambda_{exc}=265nm$.

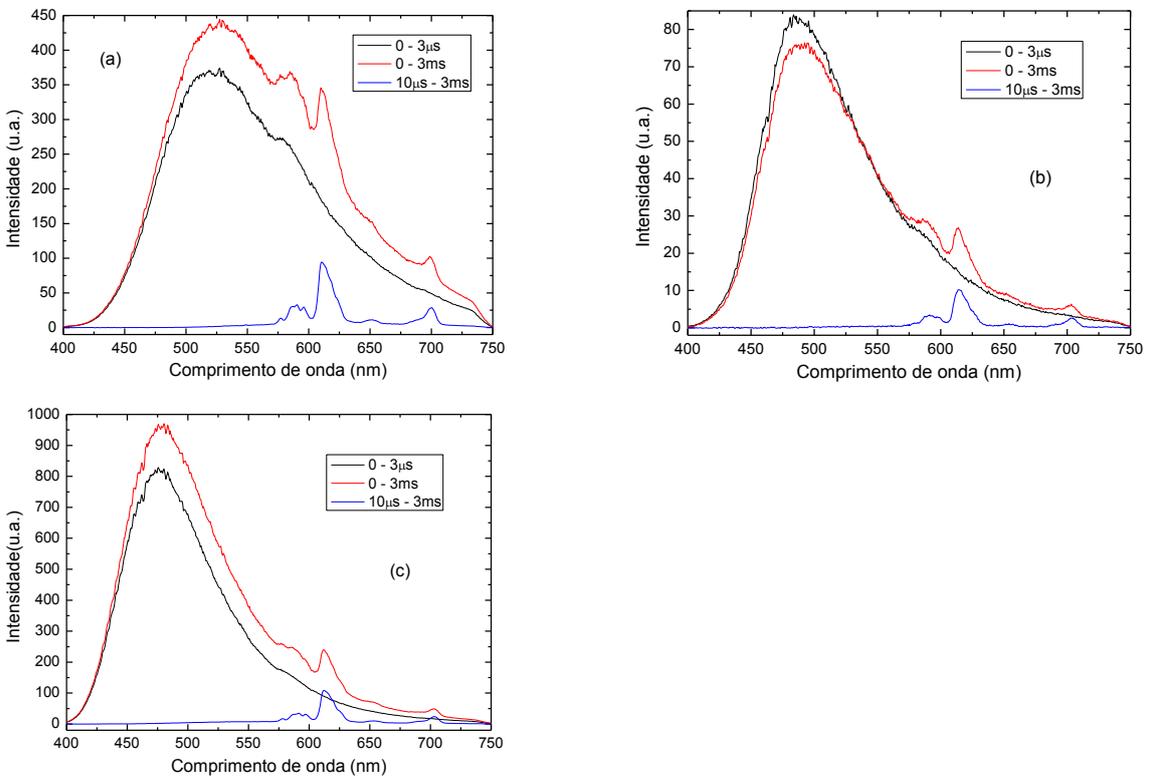


Figura 34: Espectros de luminescência em baixa temperatura (20K) para as amostras com 34 (a), 50 (b) e 65% (c) de sílica com tempos de aquisição de 0 a 3µs, 0 a 3ms e de 10µs a 3ms e $\lambda_{exc}=394nm$.

Como pode ser observado na Figura 33 (a), não foi possível obter um espectro para até $3\mu\text{s}$, esta amostra LSCAS não apresenta luminescência quando excitada em 265nm. As amostras com 34, 50 e 65% de sílica apresentaram a banda de emissão do Eu^{2+} e partes que indicam o início de emissão do Eu^{3+} . Para os tempos de aquisição entre 0 e 3ms temos as emissões dos dois tipos de íons, sendo que suas intensidades aumentam com o aumento da concentração de sílica e para o Eu^{2+} a posição do pico se desloca para maiores energias. Para tempos de aquisição entre $10\mu\text{s}$ e 3ms observamos somente os picos característicos do Eu^{3+} .

Para a excitação em 394nm, Figura 34, não foi possível obter os espectros para a amostra LSCAS nos tempos escolhidos, para as amostras CAS o mesmo comportamento da excitação em 265nm foi observado.

As figuras 35 e 36 apresentam os espectros de emissão das amostras CAS50 e CAS65 com excitação em 265 e 394nm e diversos tempos para temperaturas ambiente e 20K.

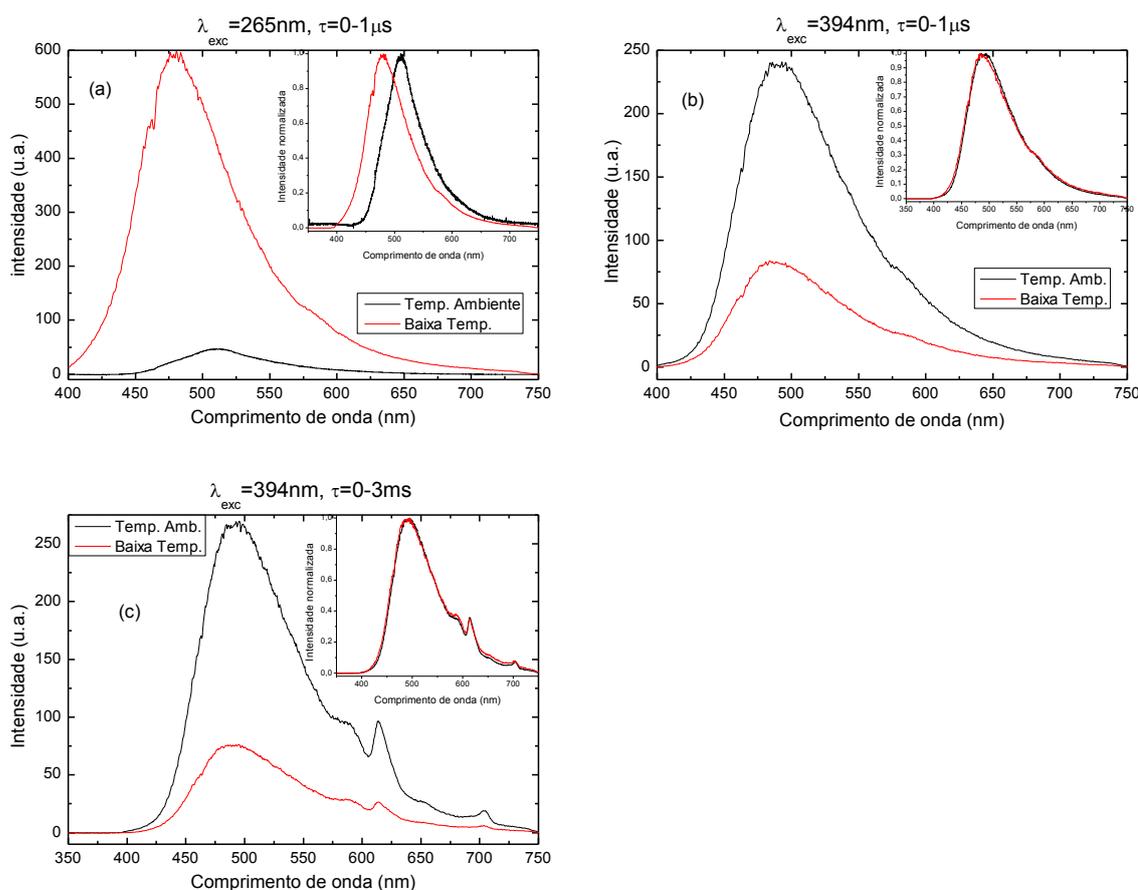


Figura 35: Gráficos de luminescência em temperaturas ambiente e 20K para a amostra CAS50 com excitação em 265nm e largura de janela de $1\mu\text{s}$ (a) e excitação em 394nm com janelas de $3\mu\text{s}$ (b) e 3ms (c). Nos detalhes os mesmos espectros de cada gráfico estão normalizados.

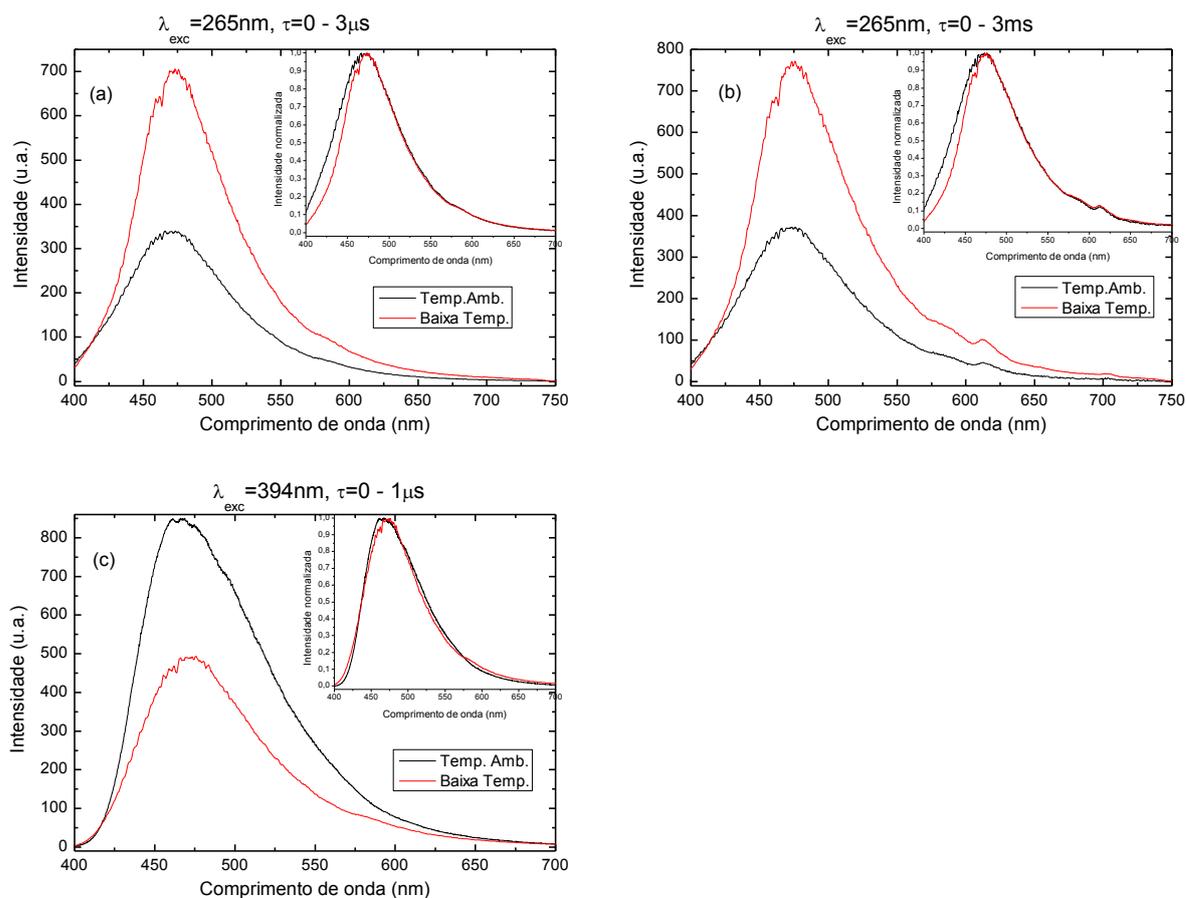


Figura 36: Gráficos de luminescência em temperaturas ambiente e 20K para a amostra CAS65 com excitação em 265nm e larguras de janela de 3 μ s (a) e 3ms (b) e excitação em 394nm com janelas de 1 μ s (c). Nos detalhes, os espectros de cada gráfico estão normalizados.

De acordo com as figuras 35 e 36, para a excitação em 265nm, em baixa temperatura a emissão é muito mais intensa do que em temperatura ambiente e com a diminuição da temperatura ocorre um deslocamento da banda de emissão para maiores energias. Este efeito pode indicar um aumento da quantidade de energia sendo transferida da matriz para os íons de európio com a diminuição da temperatura o que está relacionado à minimização de perdas devido a processos não radiativos. Para a excitação em 394nm, a intensidade da luminescência diminuiu com a redução da temperatura e não houve nenhum deslocamento.

Com o objetivo de verificar a evolução temporal da emissão do európio divalente, fizemos experimentos de luminescência resolvida no tempo com a seguinte configuração: atraso=0, passo= 500ns, tempo de aquisição=500ns, número de espectros=50, número de acumulações=30. As figuras 37 e 38 apresentam os gráficos com os espectros obtidos em baixa temperatura (~20K) para as excitações em 265 e 394nm, respectivamente, para as amostras CAS34, CAS50 e CAS65.

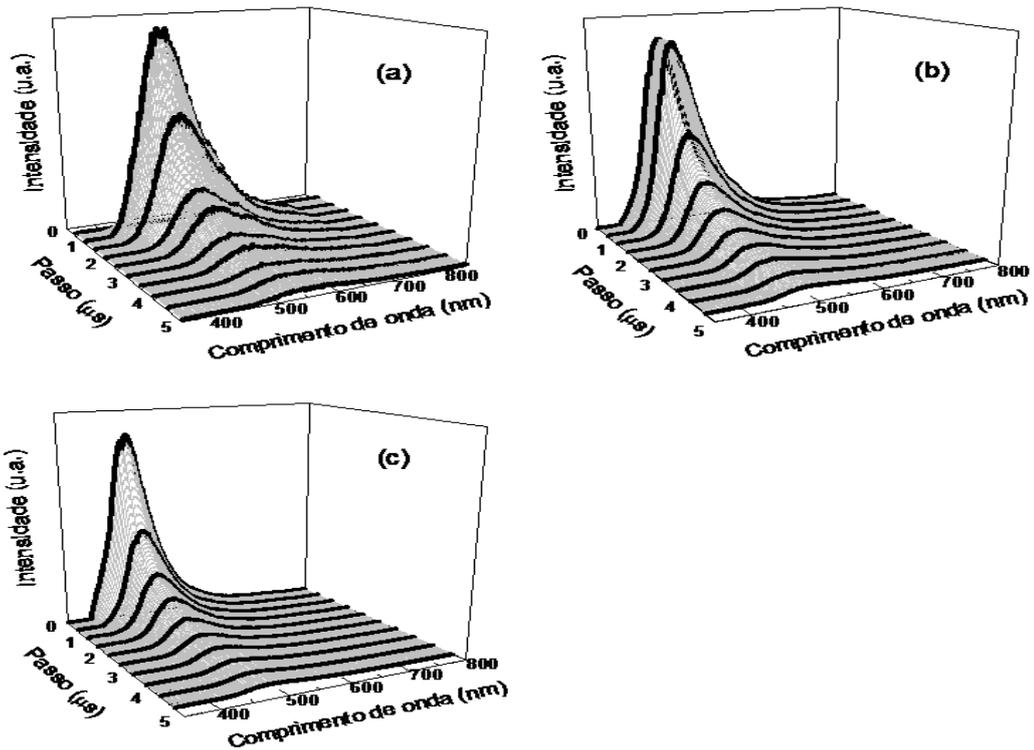


Figura 37: Luminescência resolvida no tempo em baixa temperatura (20K) para as amostras CAS34 (a), CAS50 (b) e CAS65 (c) com excitação em 265nm. Configurações: atraso=0, passo e tempo de aquisição 500ns.

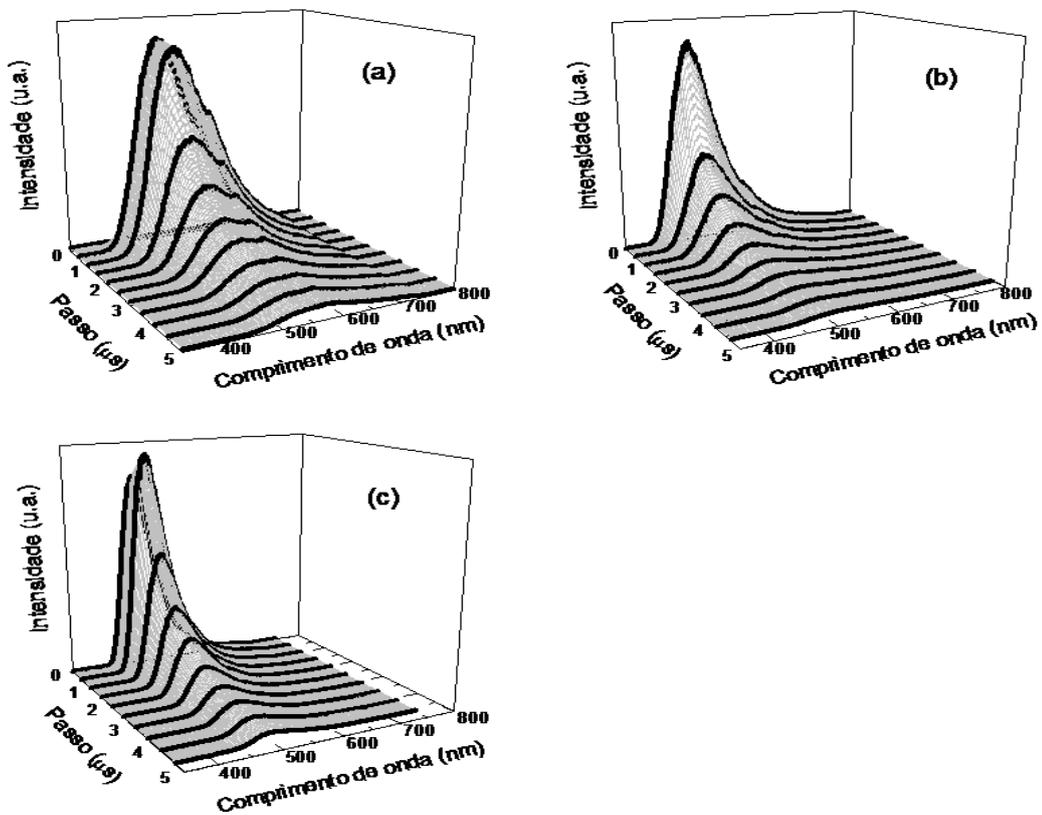


Figura 38: Luminescência resolvida no tempo em baixa temperatura para as amostras CAS34 (a), CAS50 (b) e CAS65 (c) com excitação em 394nm. Configurações: atraso=0, passo e tempo de aquisição 500ns.

Nos gráficos da Figura 37 podemos observar a larga banda de emissão do európio divalente que se desloca para menores comprimentos de onda com o aumento da concentração de sílica na matriz, sendo que as posições dos picos mais intensos são de 496nm para a CAS34, 478nm para a CAS50 e 464nm para a CAS65 e uma pequena banda referente à luminescência do európio trivalente para as amostras CAS34 e CAS50. Além disso, podemos observar uma diminuição na largura das bandas de emissão com o aumento da sílica. Estes deslocamentos e estreitamentos da banda de emissão do európio 2+ podem ser explicados pela redução da basicidade óptica que ocorre com o aumento da quantidade de sílica, pois o orbital d interage fortemente com o campo ligante do vidro, e como dito anteriormente, esta redução provocou um afastamento entre os níveis $4f^65d(e_g)$ e $4f^7$, o que tem como consequência um decaimento mais energético do primeiro para o segundo. Este afastamento faz com que o nível e_g se aproxime ainda mais do t_{2g} , o que provoca o estreitamento das bandas. Verificamos também que para atrasos superiores a 10 μ s praticamente não temos mais a luminescência do európio 2+, indicando que o tempo de vida do Eu^{2+} é de poucos microssegundos.

Para a excitação em 394nm, Figura 38, obtivemos resultados similares aos observados para a excitação em 265nm.

4.1.5 – Decaimento e tempo de vida

O tempo de vida de luminescência é definido como o tempo médio em que os elétrons opticamente ativos permanecem no nível excitado, assim, utilizando as curvas de decaimento, podemos calcular o tempo de vida de cada nível correspondente ao estado excitado. Os decaimentos podem ocorrer de forma mono-exponencial, ou exponencial simples, cuja intensidade é dada pela equação

$$I(t) = I_0 \exp(-t/\tau)$$

sendo $I(t)$ a intensidade em função do tempo, I_0 a intensidade inicial e τ o tempo de vida do estado emissor, e de forma multi-exponencial, neste caso a intensidade da luminescência é dada como a somatória das contribuições de cada espécie (i) do número total de espécies emissoras (n) e dos fatores pré-exponenciais (I_i), como mostra a equação abaixo.

$$I(t) = \sum_{i=1}^n I_i \exp(-t/\tau_i).$$

Neste caso o tempo de vida médio é dado pela equação abaixo

$$\langle \tau \rangle = \frac{\sum_{i=1}^n I_i \tau_i^2}{\sum_{i=1}^n I_i \tau_i}$$

As figuras 39 e 40 apresentam as curvas de decaimento para as amostras CAS34, CAS50 e CAS65 com 265 e 394nm de excitação, respectivamente, e detecção da emissão em 520nm por 5µs, em temperatura ambiente.

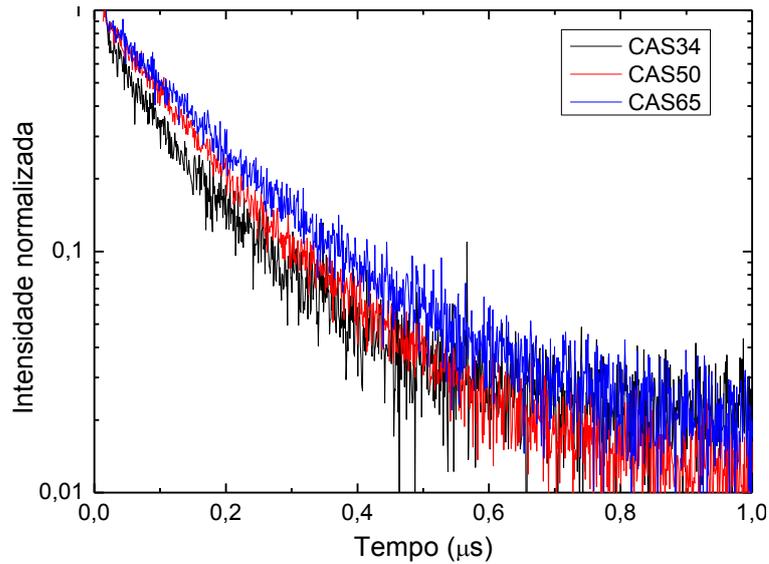


Figura 39: Curvas de decaimento da transição. $\lambda_{exc}=265\text{nm}$, $\lambda_{em}=520\text{nm}$.

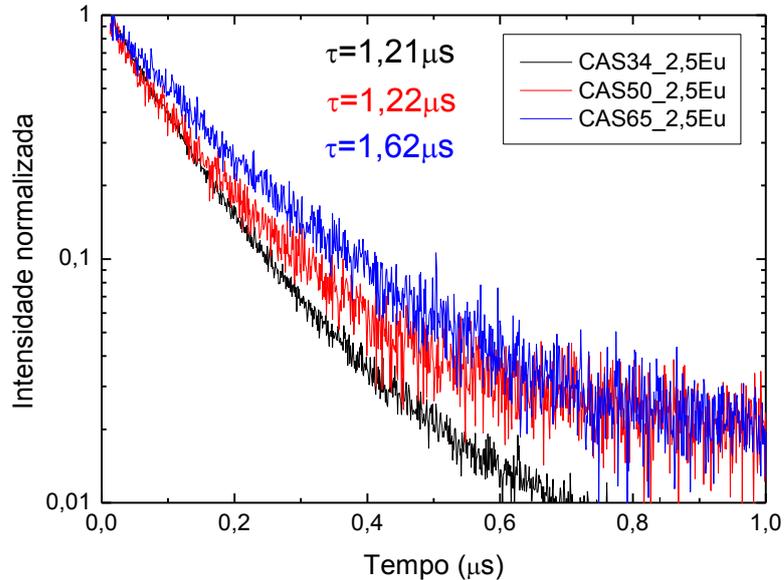


Figura 40: Curvas de decaimento da transição. $\lambda_{exc}=394\text{nm}$, $\lambda_{em}=520\text{nm}$.

Como pode ser observado nas figuras 39 e 40, as curvas de decaimento para estas amostras não podem ser descritas por uma exponencial simples, então fizemos ajustes utilizando uma exponencial dupla para obter os tempos de vida

médios para as três curvas. Para a excitação em 265nm, os resultados são: 1,06 μ s para a CAS34, 1,44 μ s para a CAS50 e 1,59 μ s para a CAS65 e para a excitação em 394nm, os resultados são: 1,21 μ s para a CAS34, 1,22 μ s para a CAS50 e 1,62 μ s para a CAS65. Conforme estes resultados, com o aumento da concentração de sílica ocorre um aumento do tempo de vida médio da emissão em 520nm.

A Figura 41 apresenta as curvas de decaimento para a amostra CAS65 com a excitação em 265nm para diferentes comprimentos de onda de emissão que formam a banda referente à transição $4f^65d \rightarrow 4f^7$ do Eu^{2+} , em temperatura ambiente.

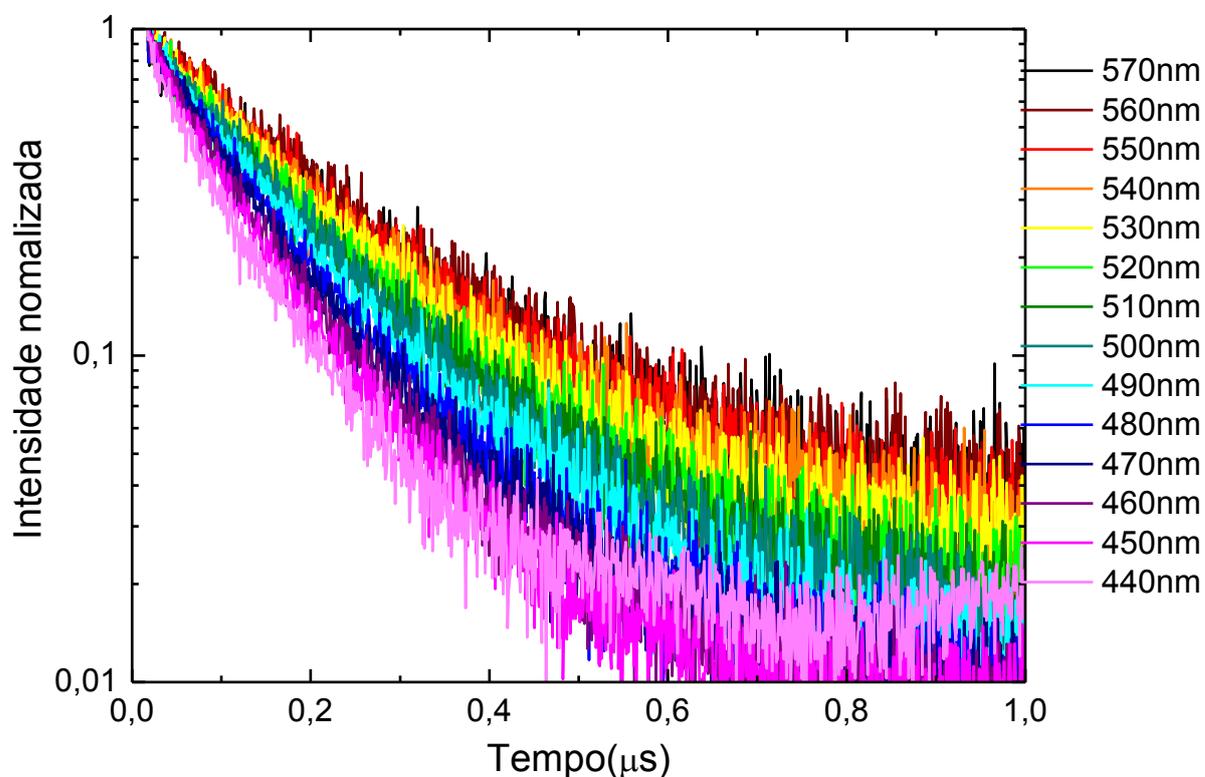


Figura 41: Curvas de decaimento para a amostra CAS65 com $\lambda_{exc}=265\text{nm}$, em temperatura ambiente, para diferentes comprimentos de onda pertencentes à banda de emissão do európio divalente.

De acordo com a Figura 41, o tempo de vida aumenta com o aumento do comprimento de onda de emissão. Resultados similares foram observados para as amostras CAS34 e CAS50. Para uma melhor observação, a Figura 42 apresenta o tempo de vida para alguns comprimentos de onda de emissão para as amostras com 34, 50 e 65% de sílica.

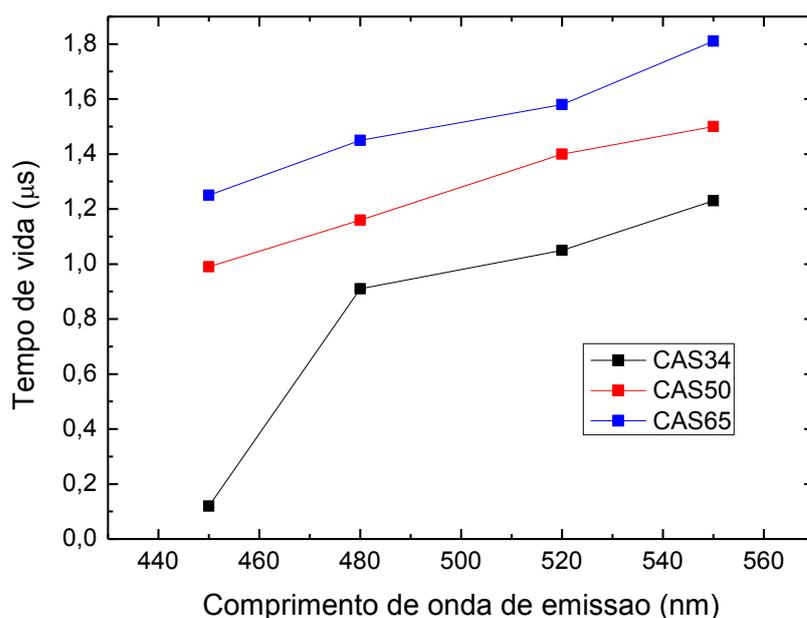


Figura 42: Tempo de vida para as amostras CAS34, CAS50 e CAS65, com $\lambda_{exc}=265\text{nm}$ e $\lambda_{em}=450, 480, 520$ e 550nm , em temperatura ambiente.

Observando a Figura 42, verificamos que o tempo de vida médio aumenta com o aumento do comprimento de onda de emissão e que é maior para as amostras com maiores concentrações de sílica.

A Figura 43 apresenta as curvas de decaimento para a amostra CAS34 com a excitação em 394nm para diferentes comprimentos de onda de emissão que formam a banda referente à transição $4f^65d \rightarrow 4f^7$ do Eu^{2+} , em temperatura ambiente.

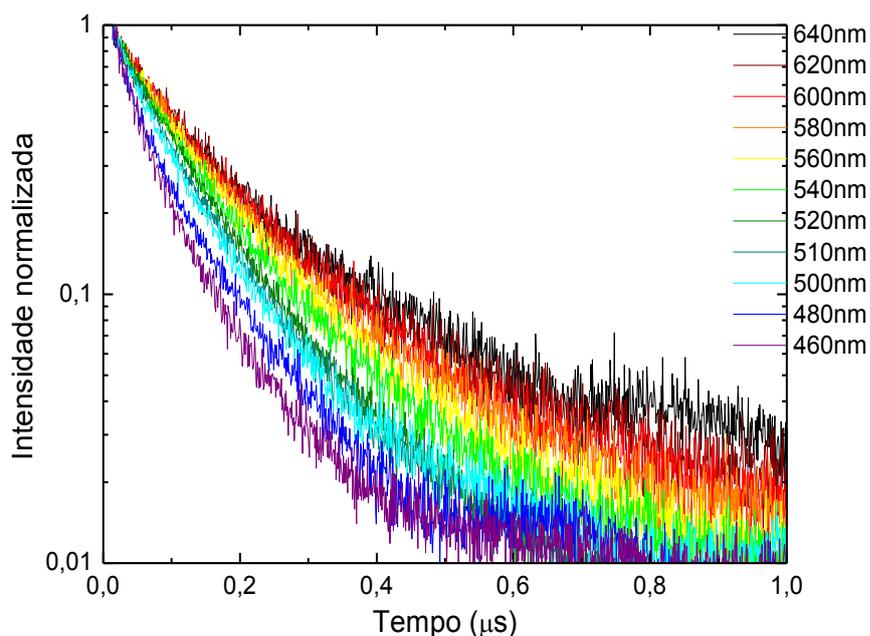


Figura 43: Curvas de decaimento para a amostra CAS65 com $\lambda_{exc}=394\text{nm}$, em temperatura ambiente, para diferentes comprimentos de onda pertencentes à banda de emissão do európio divalente.

Podemos observar na Figura 43 que para a excitação em 394nm a mesma mudança no tempo de vida médio com o comprimento de onda é observada. A Figura 44 apresenta o tempo de vida para alguns comprimentos de onda de emissão para as amostras com 34, 50 e 65% de sílica com excitação em 394nm.

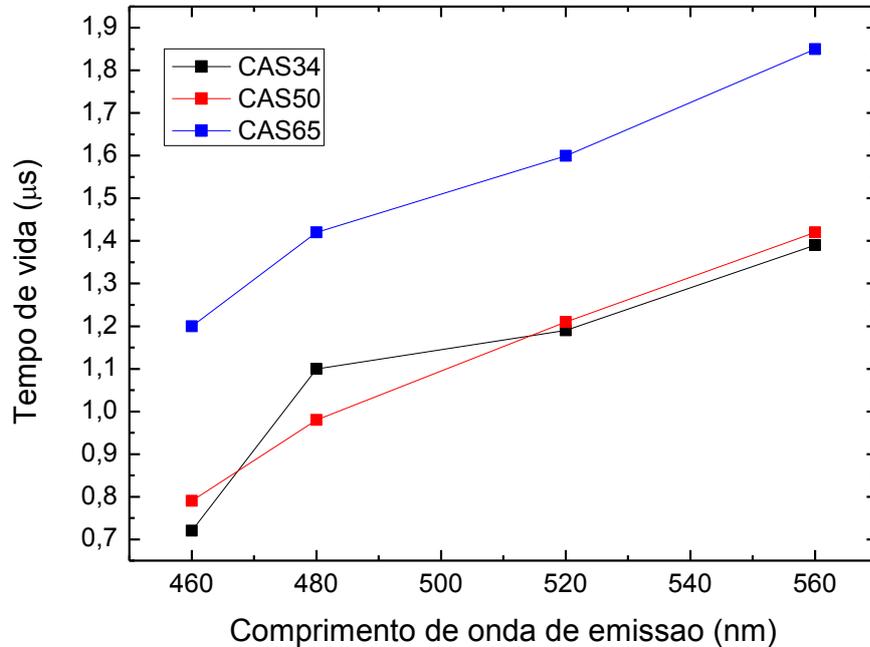


Figura 44: Tempo de vida para as amostras CAS34, CAS50 e CAS65, com $\lambda_{exc}=394\text{nm}$ e $\lambda_{em}=460, 480, 520$ e 560nm , em temperatura ambiente.

Observando a Figura 44, verificamos que o tempo de vida médio novamente aumenta com o aumento do comprimento de onda de emissão e que é maior para a amostra com 65% de sílica, porém entre as amostras com 34 e 50% de sílica não há uma variação significativa.

Este efeito não é comum, levando em consideração que todos os decaimentos são atribuídos à mesma transição.

Um estudo similar foi realizado em baixa temperatura, $\sim 20\text{K}$, as figuras 45 e 46 apresentam as curvas de decaimento para as amostras CAS34, CAS50 e CAS65 excitadas em 265nm e 394nm, respectivamente, com detecção em 520nm.

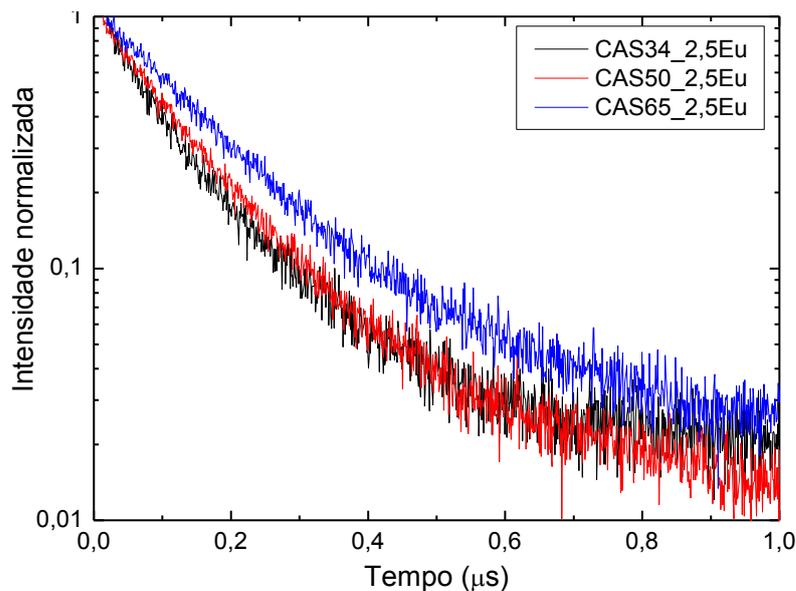


Figura 45: Curvas de decaimento da transição. $\lambda_{exc}=265\text{nm}$, $\lambda_{em}=520\text{nm}$, em baixa temperatura.

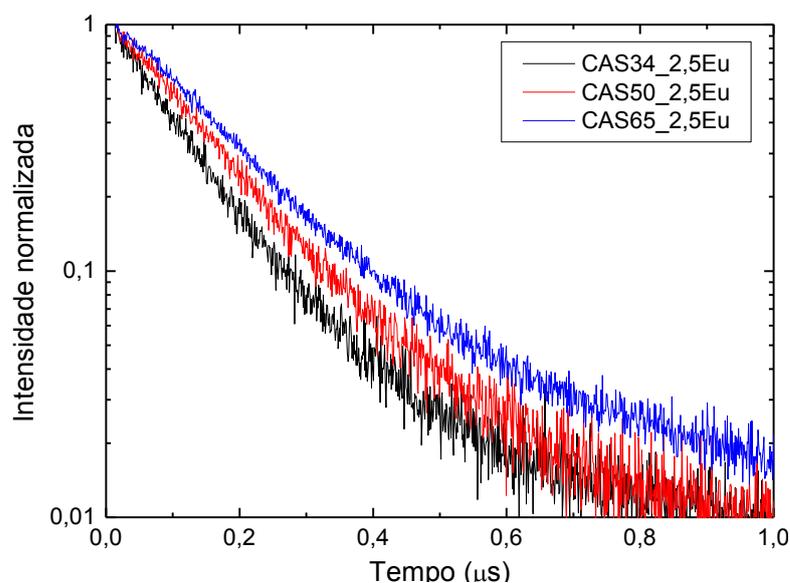


Figura 46: Curvas de decaimento da transição. $\lambda_{exc}=394\text{nm}$, $\lambda_{em}=520\text{nm}$, em baixa temperatura.

Verificamos que tanto para a excitação em 265 quanto em 394nm há uma mudança no tempo de vida em função da concentração de sílica, porém não foi possível obter bons ajustes com exponenciais duplas, o que não nos permite fazer uma análise quantitativa, porém é visível que com o aumento da concentração de sílica ocorre também o aumento do tempo de vida, análogo ao que aconteceu em temperatura ambiente.

As figuras 47 e 48 apresentam as curvas de decaimento para as amostras CAS65, com excitações em 265 e 394nm, respectivamente, para diferentes

comprimentos de onda da banda de emissão referente à transição $4f^65d \rightarrow 4f^7$ do Eu^{2+} , em baixa temperatura.

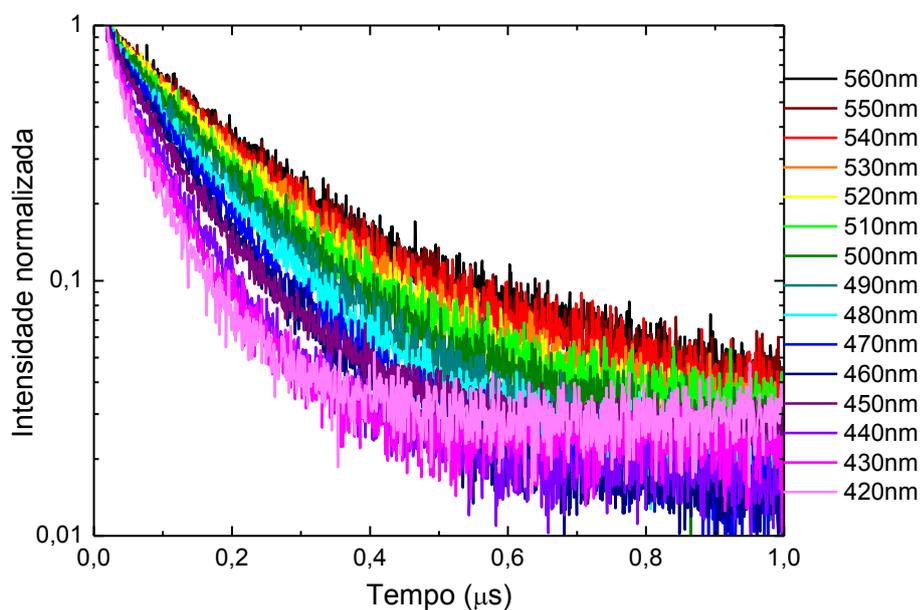


Figura 47: Gráficos com as curvas de decaimento para a amostra CAS65 com $\lambda_{exc}=265\text{nm}$, em baixa temperatura, para diferentes comprimentos de onda da mesma banda de emissão do Eu^{2+} .

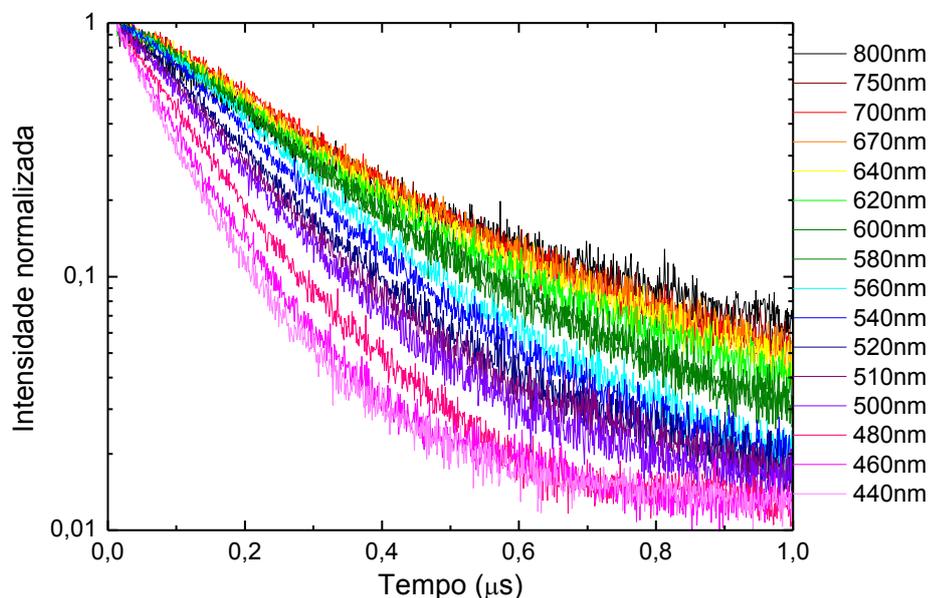


Figura 48: Gráficos com as curvas de decaimento para a amostra CAS65 com $\lambda_{exc}=394\text{nm}$, em baixa temperatura, para diferentes comprimentos de onda da mesma banda de emissão do Eu^{2+} .

A amostra CAS65 dopada com 2,5% de Eu_2O_3 apresentou luminescência até 800nm, assim verificamos a presença da emissão em toda a região visível do espectro. Ainda de acordo com os gráficos das figuras 47 e 48 verificamos que,

novamente, o tempo de vida aumenta com o aumento do comprimento de onda de emissão, provando que esse efeito não é devido à temperatura. Provavelmente esse efeito é devido à presença de múltiplos sítios para o Eu^{2+} .

4.2 – Vidros dopados com diferentes concentrações de európio

4.2.1 – Absorção óptica

As figuras 49 e 50 apresentam os espectros de absorbância obtidos para as amostras LSCAS dopadas com concentrações de 0,1; 0,5; 1 e 2,5% de európio e para as amostras CAS34 dopadas com 0,1; 0,5 e 1% de európio, o espectro para a amostra CAS34 dopada com 2,5%, devido à sua alta absorção, está saturado, mesmo assim sua forma já foi apresentada na Figura 21.

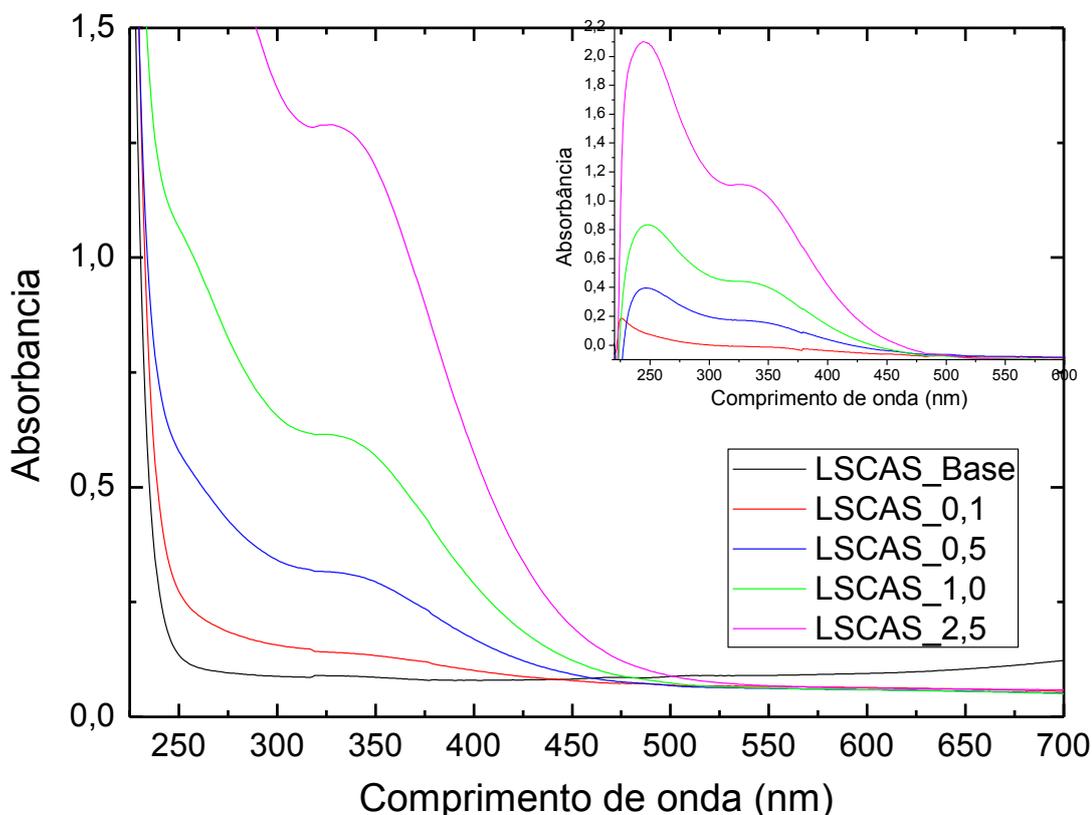


Figura 49: Gráfico com os espectros de absorbância das amostras LSCAS dopadas com 0; 0,1; 0,5; 1,0 e 2,5% de Eu_2O_3 . No detalhe as curvas obtidas descontando a absorbância da matriz.

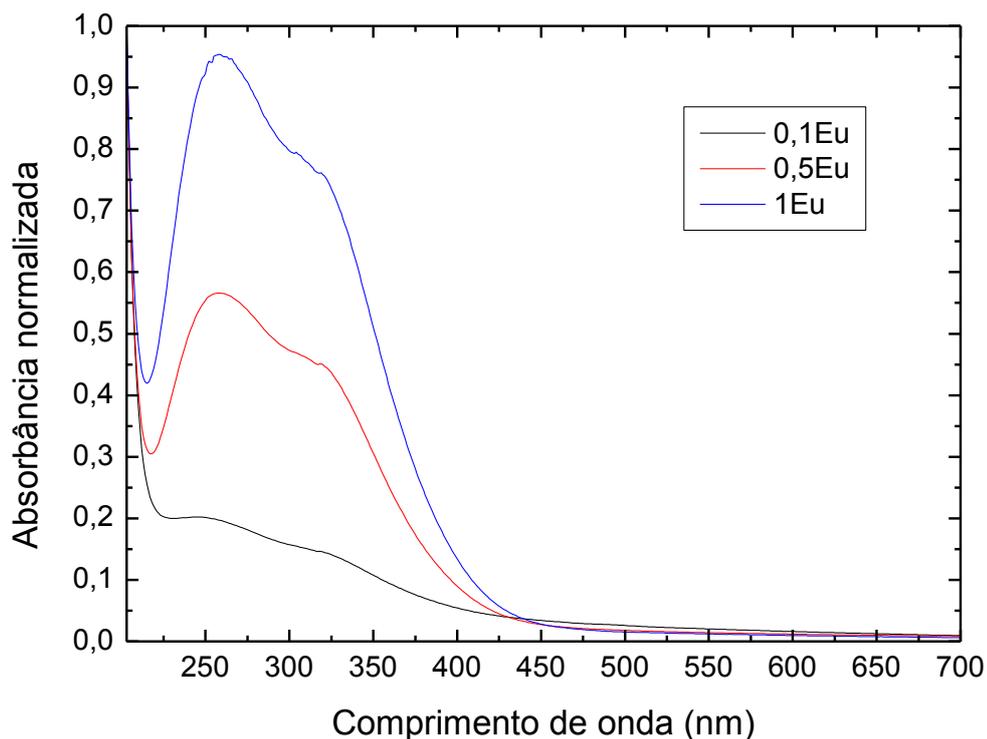


Figura 50: Gráfico com os espectros de absorvância as amostras CAS34 dopadas com 0,1; 0,5 e 1,0% de európio.

As regiões abaixo de 250nm para as amostras LSCAS e abaixo de 220nm para as CAS34, são referentes à absorção da matriz vítrea e as bandas acima de 220nm são atribuídas à absorção do európio divalente. Podemos notar que as duas bandas associadas com os níveis t_{2g} e e_g permanecem em torno da mesma posição para as diferentes concentrações de sílica, estas posições são associadas ao tipo de simetria dos íons [57] indicando que o aumento da concentração de sílica não gera efeitos de mudança de simetria.

4.2.2 - Luminescência

As medidas de luminescência foram realizadas com excitação em 350nm para o Eu^{2+} e em 465nm por ser o pico de excitação do Eu^{3+} . Os resultados para a excitação em 350nm das amostras LSCAS estão apresentados na Figura 51, para as amostras CAS34 na Figura 52, para as CAS50 na Figura 53 e para as CAS65 na Figura 54.

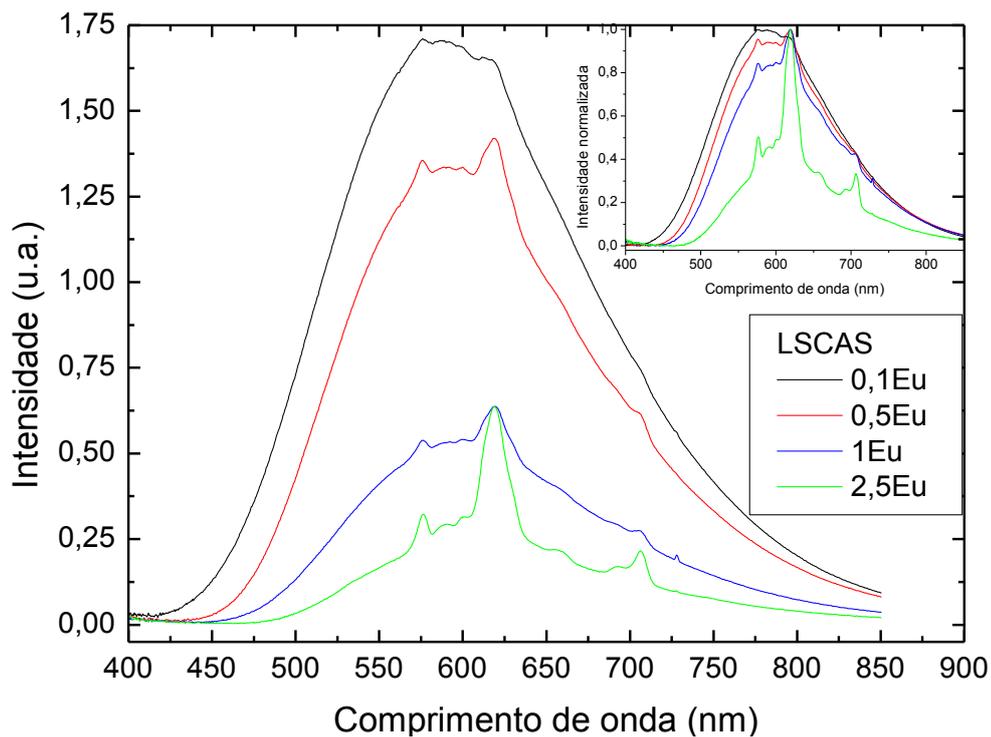


Figura 51: Espectros de luminescência para as amostras LSCAS com diferentes concentrações de európio. No detalhe os mesmos espectros normalizados no pico mais intenso do Eu^{3+} .

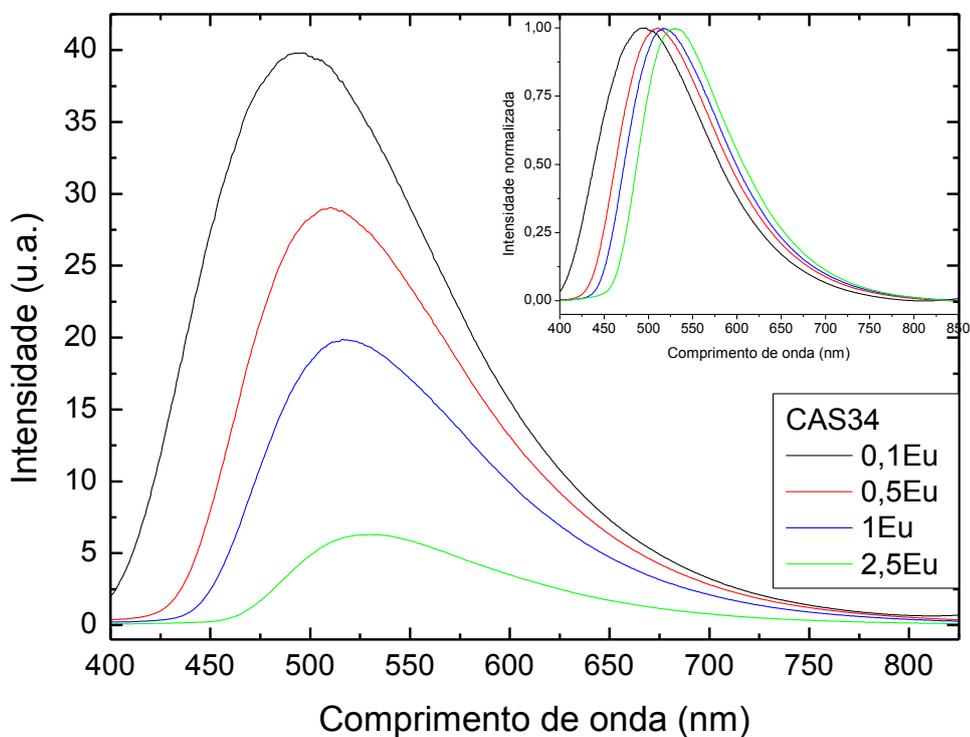


Figura 52: Espectros de luminescência para as amostras CAS34 com diferentes concentrações de európio. No detalhe os mesmos espectros normalizados no pico mais intenso do Eu^{2+} .

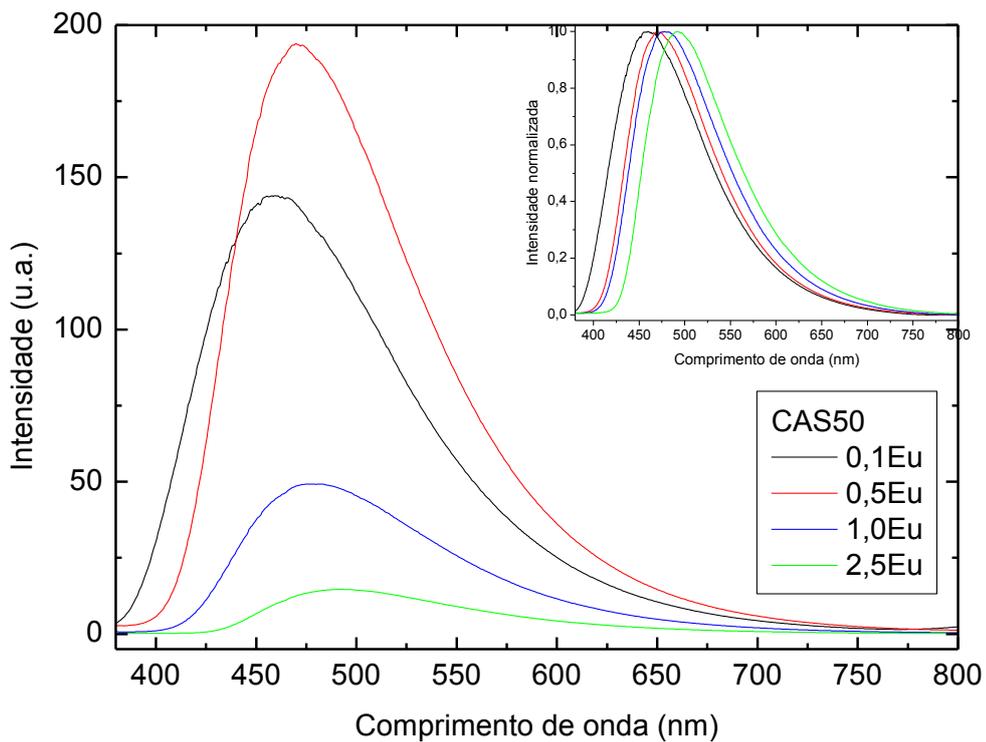


Figura 53: Espectros de luminescência para as amostras CAS50 com diferentes concentrações de európio. No detalhe os mesmos espectros normalizados no pico mais intenso do Eu^{2+} .

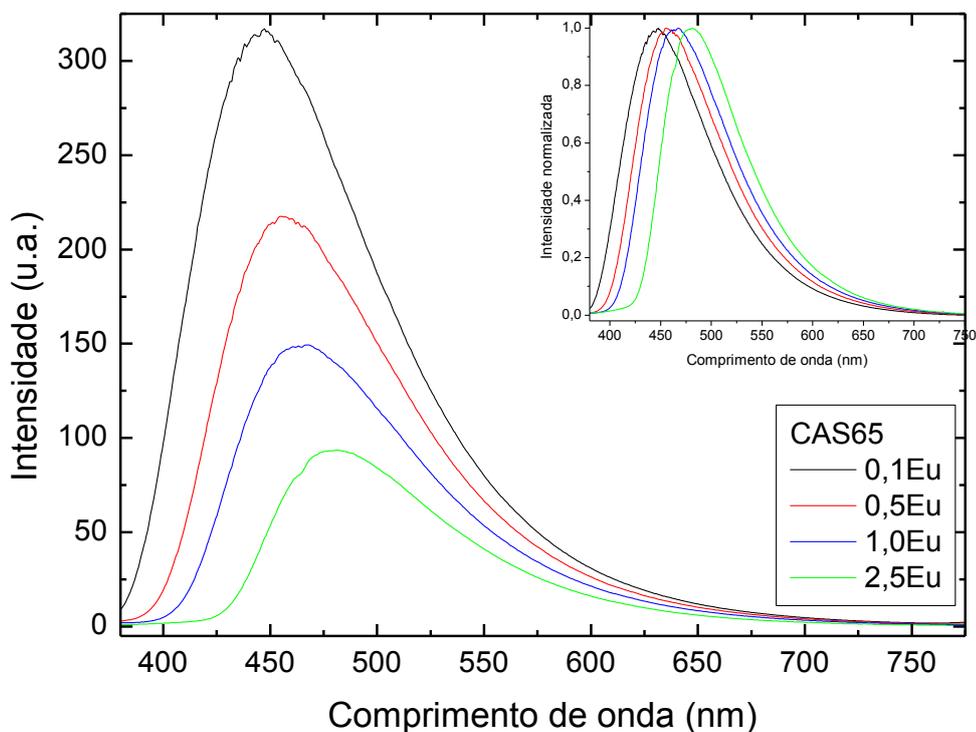


Figura 54: Espectros de luminescência para as amostras CAS65 com diferentes concentrações de európio. No detalhe os mesmos espectros normalizados no pico mais intenso do Eu^{2+} .

Para as amostras LSCAS, CAS34 e CAS65, verificamos uma diminuição da intensidade da luminescência e o deslocamento da banda de emissão para maiores comprimentos de onda com o aumento da concentração de európio. Para as amostras CAS50 ocorre um aumento da intensidade da luminescência da amostra com 0,1% para a com 0,5% de európio e a partir dessa concentração a intensidade passa a diminuir, também observamos o deslocamento para maiores comprimentos de onda nestas amostras. Para melhor visualização a Figura 55 apresenta um gráfico com a intensidade versus a concentração do dopante para as quatro matrizes.

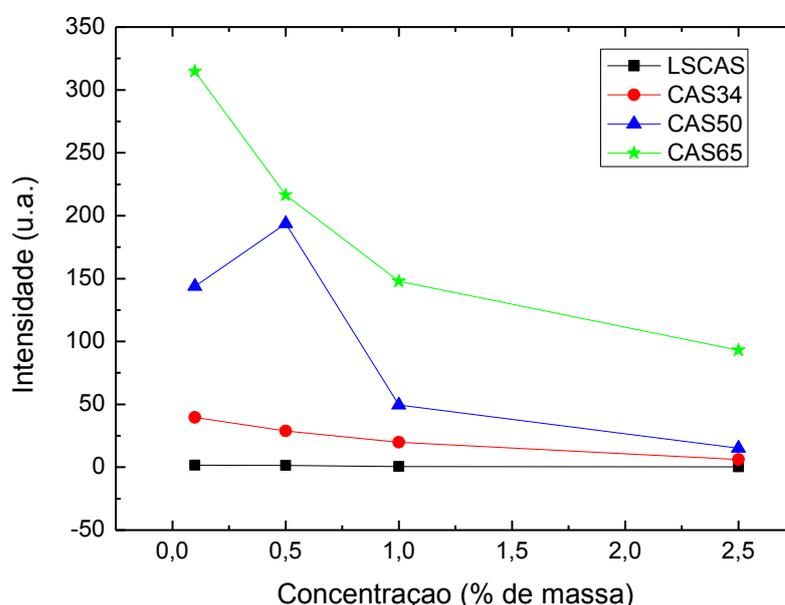


Figura 55: Dependência da intensidade da emissão com a com a concentração do dopante nos vidros LSCAS, CAS34, CAS50 e CAS65.

Em alguns trabalhos, este deslocamento para maiores comprimentos de onda, *redshift*, da banda de emissão tem sido atribuído às mudanças nas forças do campo ligante ou cristalino em volta dos íons Eu^{2+} . De acordo com a teoria de campo cristalino, a incorporação dos dopantes na rede pode provocar alterações na célula unitária, no caso de cristais, como covalência e simetria [63]. Entretanto, alguns estudos mostram que o *redshift*, se opõe ao aumento do volume da célula unitária com o aumento da concentração de Eu^{2+} , como a expansão da célula unitária causa uma diminuição no espalhamento do nível 5d, a consequência na luminescência seria um deslocamento para menores comprimentos de onda, *blueshift* [63]. Conseqüentemente, o *redshift* da banda de emissão deve ser explicado em termos de probabilidades de transferência de energia entre íons de

Eu²⁺. Essa transferência de energia ocorre via consumo de energia. Assim, o aumento da probabilidade de ocorrência de transferência de energia não radiativa no nível 5d provoca um deslocamento no pico de emissão para comprimentos de onda maiores com o aumento da concentração de Eu²⁺ [63].

Como podemos ver na Figura 55, o *quenching* de concentração para as amostras com matrizes LSCAS, CAS34 e CAS65 ocorre antes de, ou em, 0,1% de európio, para a matriz CAS50 o quenching ocorre por volta de 0,5% de európio. A transferência de energia não-radiativa entre centros luminescentes pode ocorrer devido a interações *exchange-type*, reabsorção de radiação, ou interações multipolo-multipolo [63]. As interações *exchange-type*, são responsáveis pela transferência de energia de transições proibidas, a transição observada no Eu²⁺ é 4f⁶5d→4f⁷, que é permitida, assim este tipo de interação não deve desempenhar um papel importante [63]. Fizemos testes com a posição e no ângulo do feixe de excitação na amostra e verificamos que a reabsorção de radiação não pode explicar este comportamento para nossas amostras. Conseqüentemente interações de multipolo-multipolo elétrico podem ser consideradas predominantes na transferência de energia entre íons de Eu²⁺. O aumento da concentração de európio tem como consequência uma diminuição da distância entre os íons, aumentando assim a probabilidade de transferência de energia entre eles. Quando interações de multipolos elétricos estão envolvidas no processo de transferência e energia, existem três possíveis tipos de interação: dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo [63].

De acordo com a teoria de Dexter [64], se a transferência de energia ocorre entre ativadores do mesmo tipo, então o tipo de interação multipolar pode ser identificada correlacionando a concentração do ativador (x) com a intensidade da emissão (I) com a seguinte equação:

$$\frac{I}{x} = K[1 + \beta(x)^{\frac{Q}{3}}]^{-1}$$

onde K e β são constantes para a mesma condição de excitação para uma matriz cristalina, os valores de Q são 6, 8 e 10 para interações do tipo dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo, respectivamente [63].

Para calcular o valor de Q, para a excitação em 350nm, fizemos um gráfico de $\lg(I/x_{Eu^{2+}})$ versus $\lg(x_{Eu^{2+}})$, sendo lg o logaritmo na base 2, que está apresentado na Figura 56.

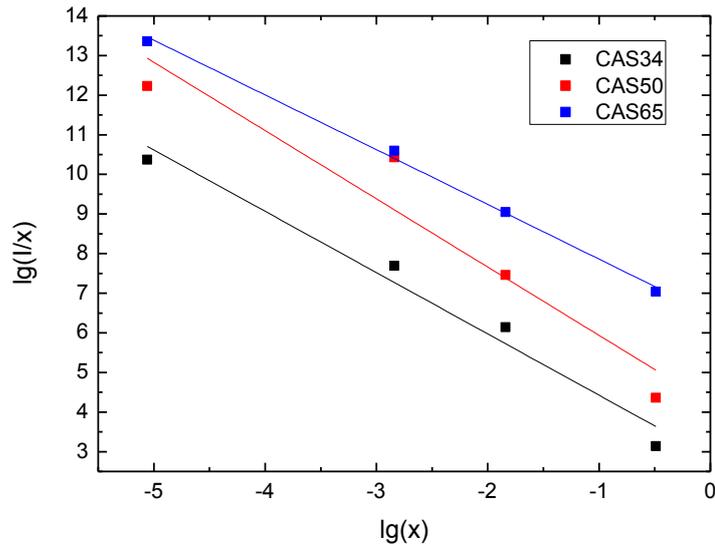


Figura 56: Gráfico de $\lg(I/x_{Eu}^{+2})$ versus $\lg(x_{Eu}^{+2})$ para as amostras CAS34, CAS50 e CAS65, comprimento de onda de excitação de 350nm.

A linha mais próxima de ajustar os pontos no gráfico da Figura 56 tem inclinações de -1,55 para a CAS34, -1,72 para a CAS50 e -1,38 para a CAS65, assim os valores obtidos para Q são 4,65 para a CAS34; 5,16 para a CAS50 e 4,14 para a CAS65, sugerindo que a interação multipolar predominante é do tipo dipolo-dipolo.

A seguir temos os resultados para a excitação em 465nm das amostras LSCAS estão apresentados na Figura 57, para as amostras CAS34 na Figura 58, para as CAS50 na Figura 59 e para as CAS65 na Figura 60.

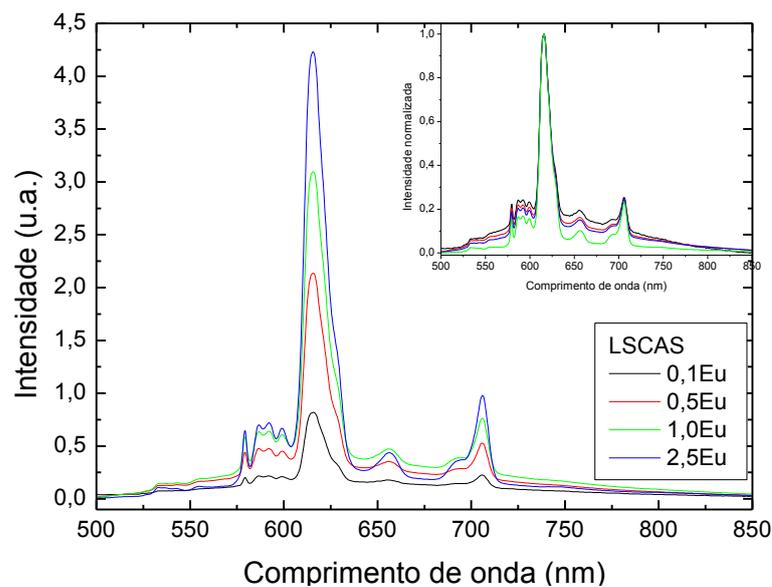


Figura 57: Espectros de luminescência para as amostras LSCAS com diferentes concentrações de európio. No detalhe os mesmos espectros normalizados no pico mais intenso do Eu^{3+} .

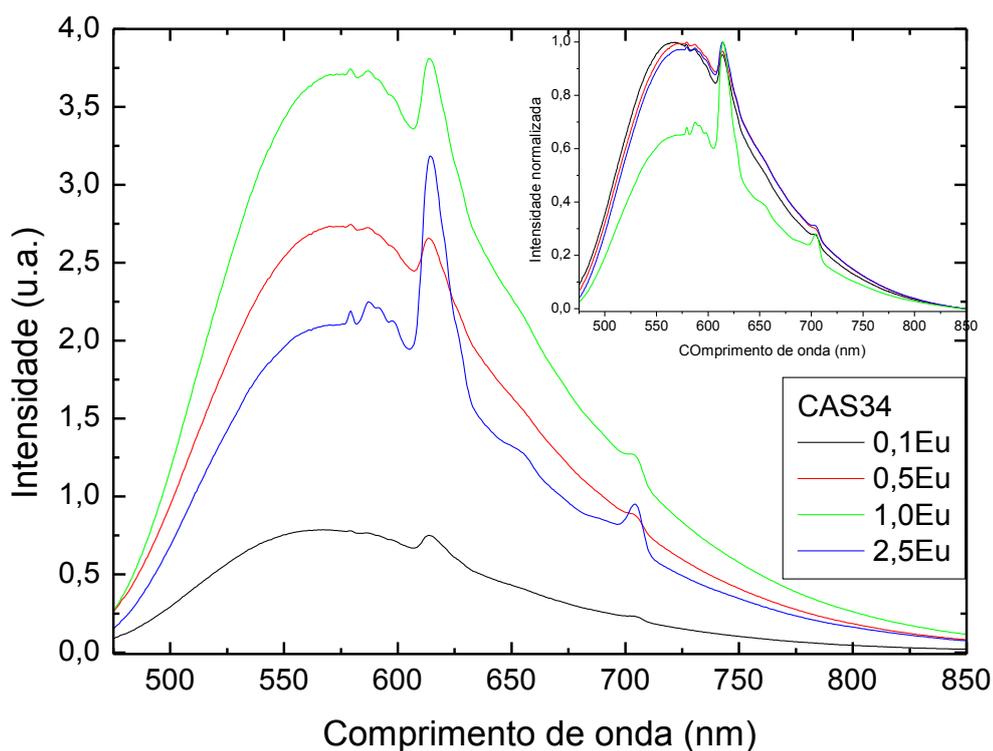


Figura 58: Espectros de luminescência para as amostras CAS34 com diferentes concentrações de európio. No detalhe os mesmos espectros normalizados no pico mais intenso do Eu^{3+} .

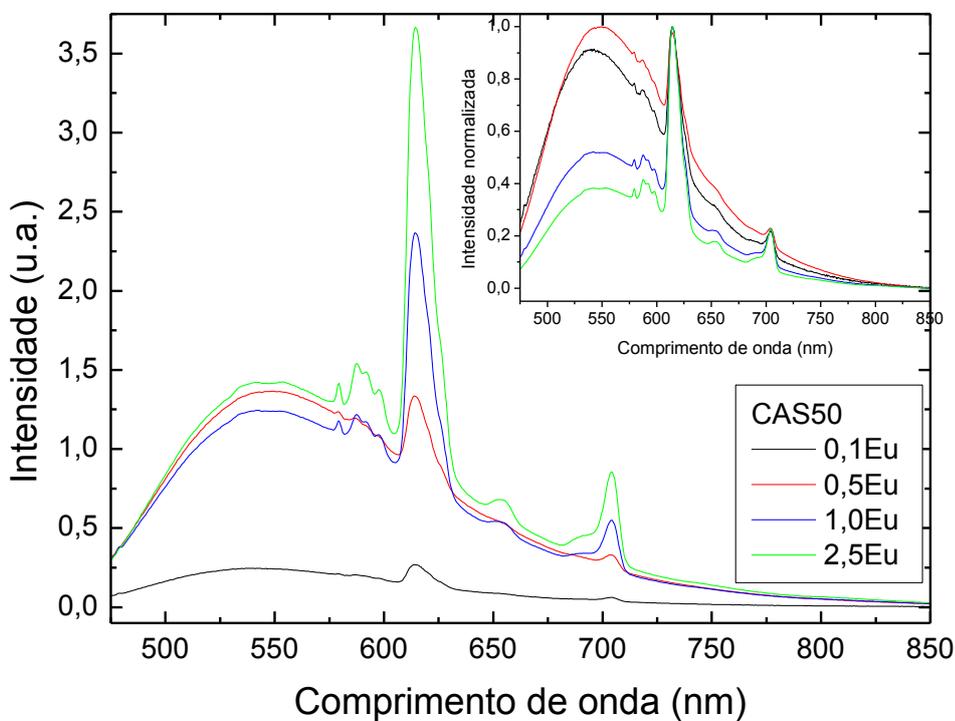


Figura 59: Espectros de luminescência para as amostras CAS50 com diferentes concentrações de európio. No detalhe os mesmos espectros normalizados no pico mais intenso do Eu^{3+} .

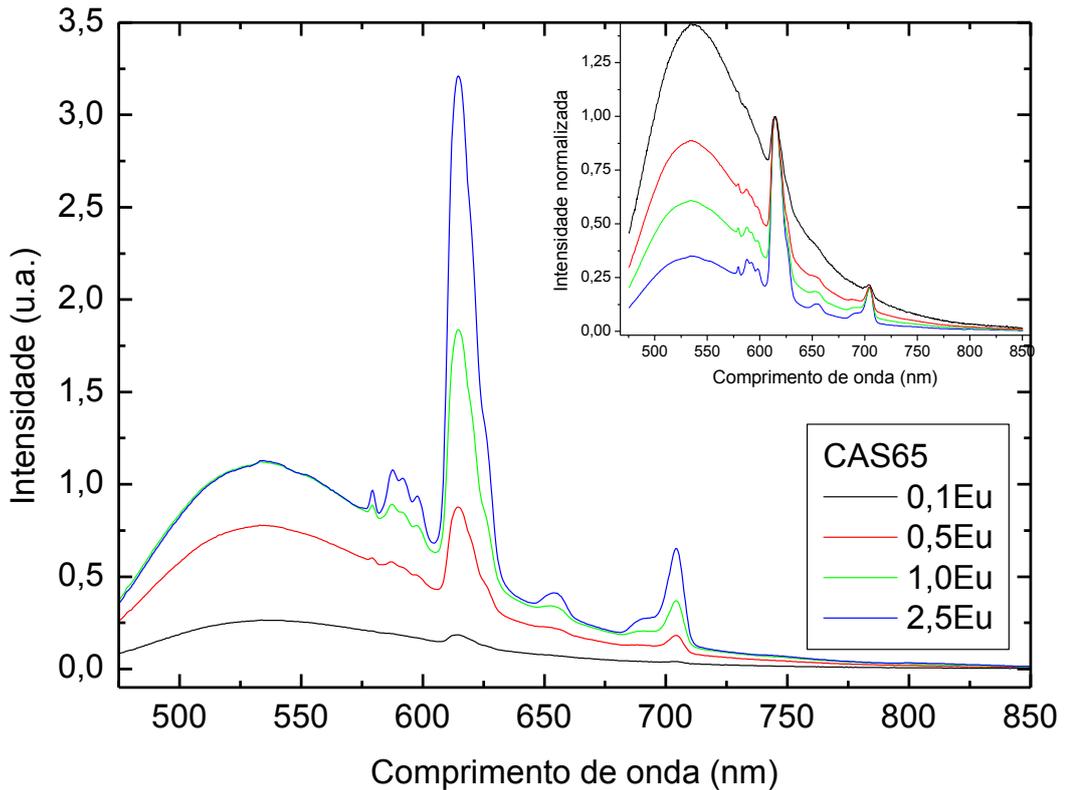


Figura 60: Espectros de luminescência para as amostras CAS65 com diferentes concentrações de európio.

Observando as figuras 57, 58, 59 e 60 verificamos que para a excitação em 465nm a intensidade da luminescência do európio trivalente aumenta, e a do divalente aumenta até a concentração de 1% de európio e para a de 2,5% diminui.

A Figura 61 mostra os espectros de luminescência, utilizando um LED comercial com pico em 399nm como fonte de excitação, para as amostras LSCAS, CAS34, CAS50 e CAS65 com concentrações de európio variando de 0,1 a 2,5%.

Os espectros de emissão com excitação LED apresentam o mesmo deslocamento do que para excitação a laser.

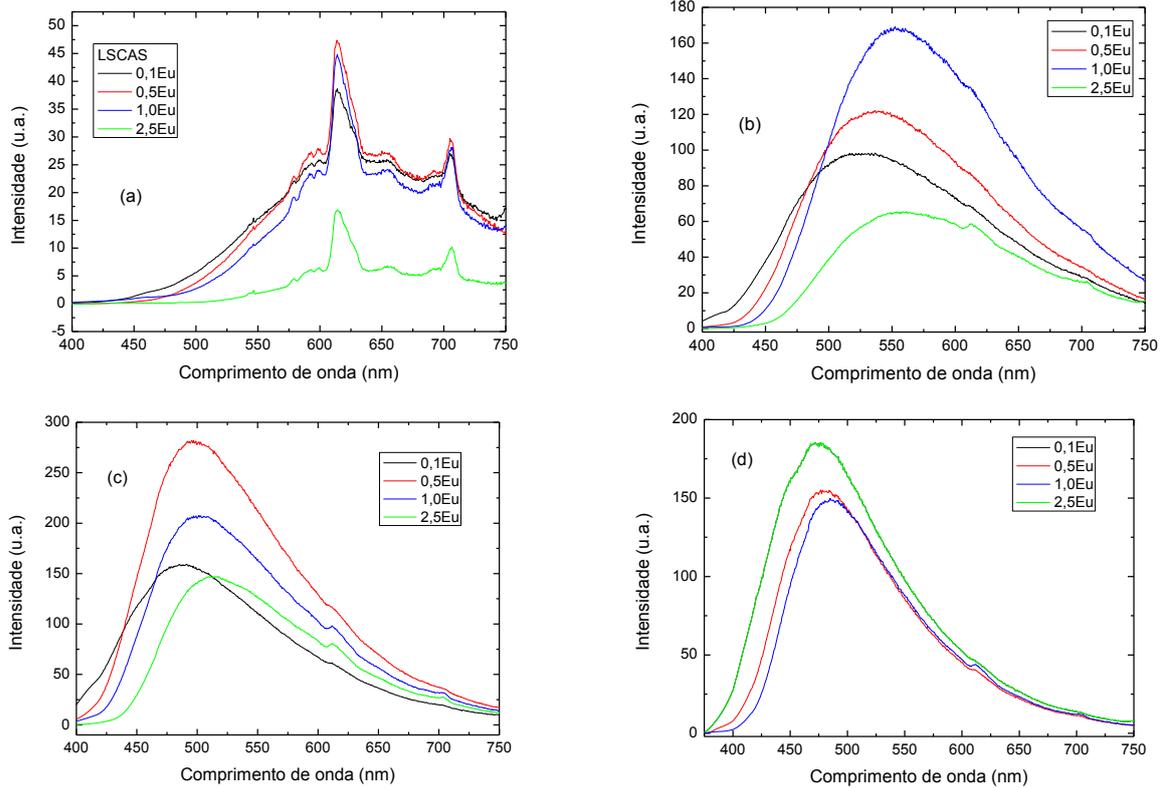


Figura 61: Gráficos com os espectros de emissão das amostras LSCAS (a), CAS34 (b), CAS50 (c) e CAS65 (d) com diferentes concentrações de európio, excitadas com LED com pico em 399nm.

Novamente, para que se tenha uma melhor idéia de como é a cor da luminescência, calculamos suas coordenadas x e y , e assim as posicionamos no diagrama de cromaticidade CIE1931 que está apresentado na Figura 62, na qual podemos ver claramente o deslocamento da luminescência, da região de cor laranja para a de cor vermelha para as LSCAS, de verde amarelada para amarela para as CAS34, de azul claro para verde claro para a CAS50 e de azul *cyan* para azul claro para a CAS65 com o aumento da concentração de európio.

Estes resultados mostram que os vidros aluminossilicatos de cálcio dopados com európio são excelentes candidatos para aplicação como dispositivo gerador de luz branca inteligente, sendo possível ajustar os três parâmetros, matriz, quantidade de material dopante e intensidade do LED de excitação.

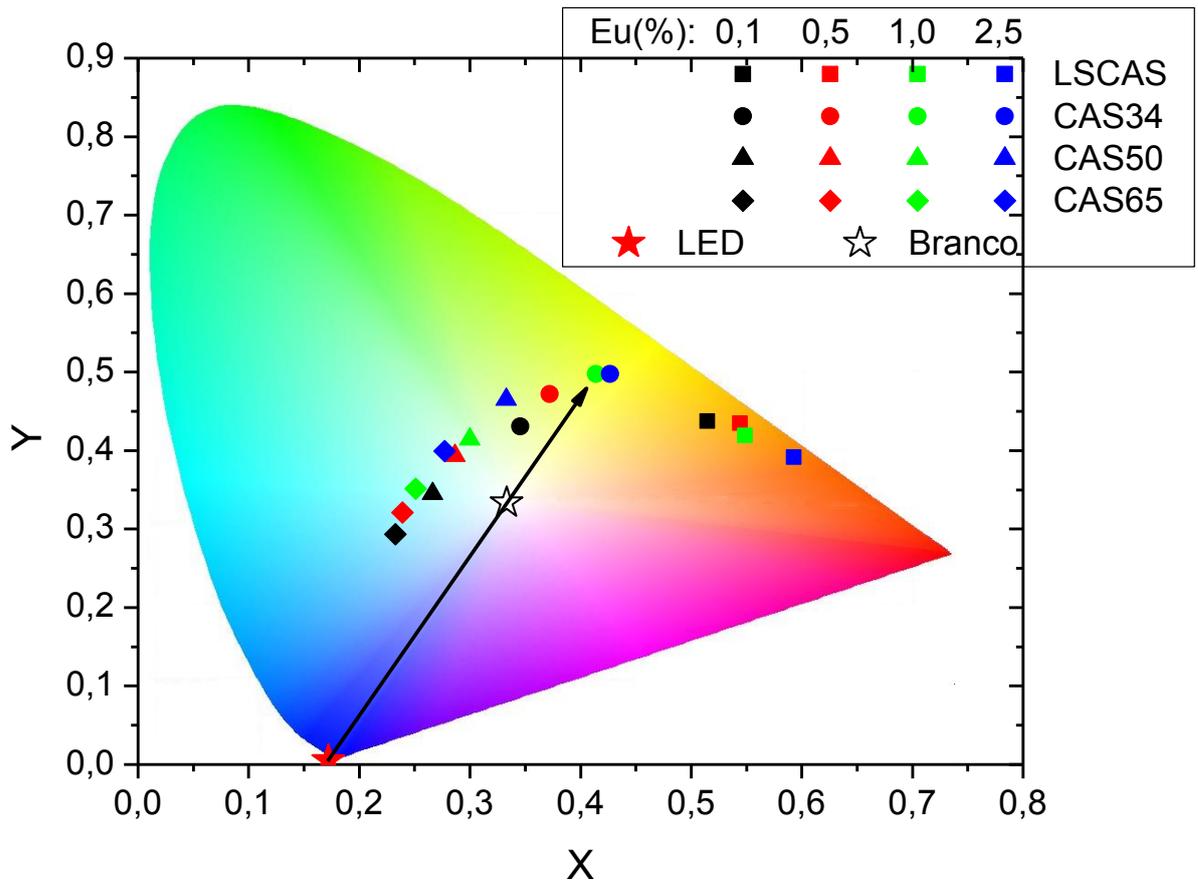


Figura 62: Diagrama de cromaticidade com os pontos que indicam a cor da emissão para as amostras LSCAS, CAS34, CAS50 e CAS65 com concentrações de európio de 0,1; 0,5; 1,0 e 2,5%.

5 – Conclusões

Neste trabalho estudamos as propriedades luminescentes do sistema vítreo aluminossilicato de cálcio dopado com európio para diferentes composições e em função da concentração do dopante.

Por meio de análises espectroscópicas como absorvância, luminescência, luminescência resolvida no tempo, mapas de excitação/emissão e tempo de vida caracterizamos inicialmente as amostras com diferentes concentrações de sílica dopadas com 2,5%, em peso, de európio e posteriormente as amostras com concentrações de sílica de 7, 34, 50 e 65% dopadas com concentrações de európio de 0,1; 0,5; 1,0 e 2,5%.

Os resultados de absorvância mostraram que a banda atribuída ao nível e_g do Eu^{2+} se desloca para menores comprimentos de onda com o aumento da concentração de sílica, este deslocamento foi associado com uma alteração na interação entre os íons de európio e o campo ligante da matriz vítrea. As medidas de luminescência mostram a coexistência dos íons $2+$ e $3+$, e que o aumento da quantidade de sílica leva a um aumento expressivo na intensidade da luminescência referente ao európio $2+$, concomitantemente esta banda se desloca para menores comprimentos de onda. O aumento na intensidade sugere que a mudança na composição gera um aumento da razão $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$, este resultado foi associado à diminuição da basicidade óptica dos vidros com o incremento da sílica. O deslocamento observado foi atribuído à interação do íon com o campo ligante na matriz, que afeta principalmente o nível e_g do orbital $5d$, provocando uma maior separação entre o nível mais energético e o nível fundamental, aumentando assim a energia das emissões. Utilizando um LED comercial como excitação, as medidas de luminescência mostraram o deslocamento da cor emitida do laranja para o azul com o aumento da quantidade de sílica de 7 para 65%. Os mapas de excitação/emissão óptica nos evidenciam o deslocamento das bandas de excitação e emissão, mostrando as regiões de máxima excitação para cada amostra. A evolução temporal da emissão das amostras, obtida pela luminescência resolvida no tempo, mostra que em poucos microssegundos a luminescência do európio divalente desaparece enquanto a luminescência do európio trivalente permanece até milissegundos. O tempo de vida para o európio divalente é da ordem de $1\mu\text{s}$ e aumenta com a concentração de sílica. Porém verificamos que para diferentes comprimentos de

onda da mesma banda de emissão, ou seja, para a mesma transição, o tempo de vida muda, aumentando com o comprimento de onda de emissão, este resultado ainda não foi totalmente compreendido e será objeto de futuros estudos.

Para as amostras com diferentes concentrações de európio não observamos nenhum deslocamento para as bandas de absorbância, somente o aumento da intensidade proporcional ao aumento da quantidade do dopante. As medidas de luminescência evidenciam o aumento monotônico da intensidade da emissão do európio trivalente enquanto para o divalente a intensidade inicialmente aumenta com a concentração de európio, apresentando um máximo para 1% de európio, diminuindo consideravelmente para maiores concentrações. Os diagramas de cromaticidade mostraram que a coloração da luz emitida muda com a quantidade de dopante.

Nossos resultados mostram que este sistema é um excelente candidato a dispositivos geradores de luz visível, cuja coloração da emissão pode ser sintonizada, tanto pela mudança do comprimento de onda de excitação quanto pela mudança da concentração de sílica e do dopante, o que possibilita a obtenção de luz branca com a escolha adequada destes parâmetros.

Referências bibliográficas

- [1] E. Snitzer, "Optical Maser Action of Nd³⁺ in a Barium Crown Glass," *Physical Review Letters*, vol. 7, p. 444, 1961.
- [2] J.A. Sampaio, T. Catunda, A.A. Coelho, S. Gama, A.C. Bento, L.C.M. Miranda, M.L. Baesso, "Thermo-mechanical and optical properties of calcium aluminosilicate glasses doped with Er³⁺ and Yb³⁺," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 273, pp. 239-245, 2000.
- [3] H. Liu, Q. Zeng, X Tang, F Gan C. Jiang, "Yb:phosphate laser glass with high emission cross-section," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 61, pp. 1217-1223, 2000.
- [4] G. Lakshminarayana, J. Ruan, J. Qiu, "NIR luminescence from Er-Yb, Bi-Yb and Bi-Nd, codoped germanate glasses for optical amplification," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 476, pp. 878-883, 2009.
- [5] F. Ondráček, J. Jagerská, L. Salavcová, M. Míka, J. Spirková, J. Ctyroký, "8. F. Ondráček, J. Jagerská, L. Salavcová, M. Er-Yb Waveguide Amplifiers in Novel Silicate Glasses," *Journal of Quantum Electronics*, vol. 44, p. 536, 2008.
- [6] A.C.P. Rocha, , L.H.C. Andrade, S.M. Lima, A.M. Farias, A.C. Bento, M.L. Baesso. Y. Guyot and G. Boulon, "Tunable color temperature of Ce³⁺/Eu-²⁺,Eu- (3+) co-doped low silica aluminosilicate glasses for white lighting," *OPTICS EXPRESS*, vol. 20, pp. 10034-10041, 2012.
- [7] Novatski, A., "Vidro aluminosilicato de cálcio dopado com Ti³⁺ ou Ce³⁺ para geração de alta taxa de luminescência e de luz branca inteligente. Tese de doutorado em física.," *Departamento de Física*, 2009.
- [8] L. Yan, Z. Xiao, F. Zhu, F. Zhang, and A. Huang, "Energy transfer processes in Tm³⁺ -doped aluminate glass," *Optical Society of American B*, vol. 27, pp. 452-457, 2010.
- [9] Nuñez, P.Y.P., *Preparação e caracterização termo-óptica do vidro Aluminosilicato de Cálcio dopado com Tm₂O₃. Dissertação de mestrado em física.* Maringá, Departamento de Física: Departamento de Física - Universidade Estadual de Maringá, 2011.
- [10] Sampaio, J.A., *Preparação e caracterização de vidros aluminato de cálcio com baixa concentração de sílica dopados com Nd₂O₃ e Er₂O₃. Tese de doutorado em física.* São Carlos: Instituto de Física-Universidade de São Paulo, 2001.
- [11] J.H. Rohling, *Preparação e caracterização do vidro aluminosilicato de cálcio dopado com terras raras para emissão laser no infravermelho próximo e médio. Tese de doutorado em física.* Maringá: Departamento de Física - Universidade Estadual de Maringá, 2004.

- [12] Steimacher, A., A. Steimacher, *Desenvolvimento e caracterização de vidros aluminosilicato de cálcio dopados com Nd³⁺*. Maringá: Departamento de Física - Universidade Estadual de Maringá, 2008.
- [13] Barboza, M.J., *Propriedades termo-ópticas e transferência de energia nos vidros aluminosilicatos de cálcio co-dopados com Er e Yb*. Tese de doutorado em física. Maringá: Departamento de Física - Universidade Estadual de Maringá, 2010.
- [14] Viana, J.R.M., *Investigação do estado de oxidação dos íons európio e titânio incorporados na matriz vítrea Aluminosilicato de Cálcio*. Dissertação de mestrado em física. Maringá: Departamento de Física - Universidade Estadual de Maringá., 2010.
- [15] Sandrini, M., *Síntese e caracterização de vidros aluminosilicato de cálcio dopados com európio, com concentração de sílica entre 7 e 30%*. Dissertação de mestrado em física. Maringá: Departamento de Física - Universidade Estadual de Maringá, 2012.
- [16] D.F. De Sousa, L.A.O. Nunes, J.H. Rohling, M.L. Baesso, "13. D.F. De Sousa, L.A.O. Nunes, J.H. Laser emission at 1077 nm in Nd³⁺-doped calcium aluminosilicate glass," *Applied Physics B*, vol. 77, pp. 59-63, 2003.
- [17] L.H.C. Andrade, S.M. Lima, A. Novatski, P.T. Udo, N.G.C. Astrath, A.N. Medina, A.C. Bento, M.L. Baesso, Y. Guyot, G. Boulon, "14. L.H.C. Andrade, S.M. Lima, A. Novatski, P.T. Udo, N.G.C. Astrath, A.N. Medina, A.C. Bento, M.L. Baesso, Y. Guyot Long Fluorescence Lifetime of Ti³⁺-Doped Low Silica Calcium Aluminosilicate Glass," *Physical Review Letters*, vol. 100, p. 027402, 2008.
- [18] L.H.C. Andrade, S.M. Lima, A. Novatski, A. Steimacher, J.H. Rohling, A.N. Medina, A.C. Bento, M.L. Baesso, Y. Guyot, G. Boulon, "A step forward toward smart white lighting: Combination of glass phosphor and light emitting diodes," *Applied Physics Letters*, vol. 95, p. 081104, 2009.
- [19] M.L. Baesso, A.C. Bento, L.C.M. Miranda, D.F. de Souza, J.A. Sampaio, L.A.O. Nunes, "Rare-earth doped low silica calcium aluminosilicate glasses for near and mid infrared applications," vol. 276, pp. 8-18, 2000.
- [20] D.F. de Sousa, L.F.C. Zonetti, M.J.V. Bell, J.A. Sampaio, L.A.O. Nunes, M.L. Baesso, L.C.M. Miranda, "On the observation of 2.8 emission from diode-pumped Er³⁺- and Yb³⁺-doped low silica calcium aluminate glass," *Applied Physics Letters*, vol. 74, p. 908, 1999.
- [21] J. Borrero-González, I.A.A. Terra, L.A.O. Nunes, A.M. Farias, M.J. Barboza, J.H. Rohling, A.N. Medina, M.L. Baesso, "The influence of SiO₂ content on spectroscopic properties and laser emission efficiency of Yb³⁺-Er³⁺ co-doped calcium aluminosilicate glasses," *Applied Physics B*, vol. 107, pp. 415-420, 2012.

- [22] Farias, A.M., *Influência da composição nas propriedades termo-ópticas e espectroscópicas de vidros Aluminossilicato de Cálcio dopados com Er:Yb. Dissertação de mestrado em física*. Maringá: Departamento de Física - Universidade Estadual de Maringá, 2010.
- [23] S. Nishiura, S. Tanabe, K. Fujioka, Y. Fujimoto, "Properties of transparent Ce:YAG ceramic phosphors for white LED," *Optical Materials*, vol. 33, pp. 688-691, 2011.
- [24] S.M. Lima, L.H.C. Andrade, J.R. Silva, A.C. Bento, M.L. Baesso, J.A. Sampaio, L.A.O. Nunes, Y. Guyot, G. Boulon, "Broad combined orange-red emissions from Eu²⁺-and Eu³⁺- doped low silica calcium aluminosilicate glass," *Optics Express*, vol. 20(12), pp. 12658-12665, 2012.
- [25] O.L. Alves, I.F. Gimenez, I.O. Mazali, "Vidros. Cadernos Temático," *Química Nova na Escola*, pp. 13-24, 2001.
- [26] C.J. Phillipsn, *Glass: The Miracle Maker*. New York: Pitman Publishing Corporation, 1941.
- [27] J.E. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1997.
- [28] W.H. Zachariasen, "The Atomic Arrangement in Glass," *J. Am. Chem. Society*, vol. 54, pp. 3841-3851, 1932.
- [29] C. Wang, "Tuning the Eu luminescence in glass materials synthesized in air by adjusting glass compositions," *Materials Letters*, vol. 61, pp. 3608-3611, 2007.
- [30] J.E. Stanworth, "On the structure of glass," *J. Soc. Glass Technology*, vol. 32, pp. 154-172, 1948.
- [31] K. P. Gupta, "Glasses and amorphous solids," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 195, pp. 154-158, 1996.
- [32] E.S. Shepherd, G. A. Rankin, F. E. Wright, "The binary systems of alumina with silica, lime and magnesia," *American Journal Science*, vol. 28, pp. 293-333, 1909.
- [33] H. Rawson, *Inorganic Glass-Forming System*. London, New Yourk: Academic Press, 1967.
- [34] G.Y. Onoda Jr., S.D. Brown, "Low-Silica glasses based on calcium aluminates," *Journal of Ceramic Society*, vol. 53, pp. 311-316, 1970.
- [35] J. R. Davy, "Development of calcium aluminate glasses for use in the infrared spectrum to 5 mm," *Glass Technology*, vol. 19, pp. 32-36, 1978.
- [36] J.E. Shelby, "Rare-Earths as Major Components in Oxide Glasses," *Rare Elements in Glasses*, vol. 94, pp. 1-41, 1994.

- [37] P.L. Higby, R.J. Ginther, I.D. Aggarwal, and E.J. Friebele, "Glass-Formation and Thermal-Properties of Low-Silica Calcium Aluminosilicate Glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 126(3), pp. 209-215, 1990.
- [38] D. A. Dutt, P. L. Higby, and D.L. Griscom, "A structural model for low silica content calcium aluminosilicate glasses," *Physics and Chemistry of Glasses*, vol. 33(2), pp. 52-55, 1992.
- [39] D. R. Neuville, L. Cormier, and D. Massiot, "Al coordination and speciation in calcium aluminosilicate glasses: Effects of composition determined by ^{27}Al MQ-MAS NMR and Raman spectroscopy," *Chemical Geology*, vol. 229(1-3), pp. 173-185, 2006.
- [40] Udo, P.T., *Estudo das luminescências de íons terras raras incorporados na matriz vítrea Aluminosilicato de Cálcio. Tese de doutorado em física*. Maringá: Departamento de Física - Universidade Estadual de Maringá, 2008.
- [41] A. Steimacher, N.G.C.Astrath, A. Novatski, F. Pedrochi, A.C. Bento, M.L. Baesso, A.N. Medina, "Characterization of thermo-optical and mechanical properties of calcium aluminosilicate glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 352, pp. 3613-3617, 2006.
- [42] J.E. Shelby, "Formation and Properties of Calcium Aluminosilicate Glasses," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 68(3), pp. 155-158, 1985.
- [43] IUPAC, União Internacional de Química Pura e Aplicada -, *Nomenclature of inorganic chemistry - IUPAC recommendations 2005*, N.G.Connelly and T.Damhus, Eds., 2005.
- [44] B.G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earths.*: Interscience Publishers, 1964.
- [45] Camargo, A. S. S., *Caracterização espectroscópica de possíveis meio ativos para lasers de Nd^{3+} e Tm^{3+} . Tese de doutorado em ciências: física aplicada*. São Carlos: Instituto de Física de São Carlos - Universidade de São Paulo, 2003.
- [46] K.A. Gschneidner Jr., L. Eyring, *Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths.*: Elsevier, 1984, vol. 1.
- [47] N.V. Sidgwick, *The Chemical Elements and Their Compounds.*: Clarendon Press, 1950, vol. 1.
- [48] T. Moeller, *The chemistry of the lanthanides*. Oxford: Pergamon, 1975.
- [49] K. Pátek, *Glass Lasers*. Cleveland: Butterworth Group, 1970.
- [50] B.R. Judd, "Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions," *Physical Review*, vol. 127(3), pp. 750-761, 1962.
- [51] G.S. Ofelt, "Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 37(3), pp. 511-520, 1962.

- [52] R.M. Martin, *Reciprocity between Emission and Absorption for Rare Earth Ions in Glass. Tese de doutorado em física.*: WORCESTER POLYTECHNIC INSTITUTE, 2006.
- [53] E.F. Schubert, *Light-Emitting Diodes*, 2nd ed. Cambridge: Cambridge Press, 2006.
- [54] D.L. MacAdam, "Specification of small chromaticity differences," *Journal of Optical Society American*, vol. 33, pp. 18-26, 1943.
- [55] Commission Internationale de l'Eclairage. [Online]. <http://www.cie.co.at/>
- [56] J.A. Sampaio, M.C. Filadelpho, A.A. Andrade, J.H. Rohling, A.N. Medina, A.C. Bento, L.M. da Silva, F.C.G. Gandra, L.A.O. Nunes, M.L. Baesso, "Study on the observation of Eu²⁺ and Eu³⁺ valence states in low silica calcium aluminosilicate glasses," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 22, p. 055601, 2010.
- [57] M. Nogami, T. Yamazaki, Y. Abe, "Fluorescence properties of Eu³⁺ and Eu²⁺ in Al₂O₃_SiO₂ glass," *Journal of Luminescence*, vol. 78, pp. 63-68, 1998.
- [58] M. Nogami, Y. Abe, "Enhanced emission from Eu²⁺ ions in sol-gel derived Al₂O₃-SiO₂ glasses," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, pp. 3776-3778, 1996.
- [59] S. Liu, G. Zhao, W. Ruan, Z. Yao, T. Xie, J. Jin, H. Ying, J. Wang, G. Han, "Reduction of Eu³⁺ to Eu²⁺ in Aluminoborosilicate Glasses Prepared in Air," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, pp. 2740-2742, 2008.
- [60] A. Biswas, C.S. Friend, P.N. Prasad, "Spontaneous reduction of Eu³⁺ ion in Al co-doped sol-gel silica matrix during densification," *Materials Letters*, vol. 39, pp. 227-231, 1999.
- [61] K. Miyata, T. Nakanishi, K. Fushimi, Y. Hasegawa, "Solvent-dependent luminescence of eight-coordinated Eu(III) complexes with bidentate phosphine oxide," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 235, pp. 35-39, 2012.
- [62] M. García-Hipólito, C.D. Hernández-Pérez, O. Alvarez-Fregoso, E. Martínez, J. Guzmán-Mendoza, C. Falcony, "Characterization of europium doped zinc aluminate luminescent coatings synthesized by ultrasonic spray pyrolysis process," *Optical Materials*, vol. 22, pp. 345-351, 2003.
- [63] X. Song, R. Fu, S. Agathopoulos, H. He, X. Zhao, S. Zhang, "Photoluminescence properties of Eu²⁺-activated CaSi₂O₂N₂: Redshift and concentration quenching," *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, vol. 106, p. 033103, 2009.
- [64] D. L. Dexter, "A Theory of Sensitized Luminescence in Solids," *THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, vol. 1 (5), pp. 836-850, 1953.