



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

JULIO CESAR AGREIRA PASTORIL

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES LUMINESCENTES DO
SISTEMA VÍTREO ALUMINOSILICATO DE CÁLCIO
DOPADO COM EURÓPIO POR MEIO DE
ESPECTROSCOPIA DE EXCITAÇÃO E EMISSÃO ÓPTICA**

Orientador: Prof. Dr. Antonio Medina Neto

Dissertação de mestrado apresentada à
Universidade Estadual de Maringá para a
obtenção do título de mestre em Física.

Maringá, Maio de 2015



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

JULIO CESAR AGREIRA PASTORIL

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES LUMINESCENTES DO SISTEMA VÍTREO ALUMINOSILICATO DE CÁLCIO DOPADO COM EURÓPIO POR MEIO DE ESPECTROSCOPIA DE EXCITAÇÃO E EMISSÃO ÓPTICA

Orientador: Prof. Dr. Antonio Medina Neto

Dissertação de mestrado apresentada à
Universidade Estadual de Maringá para a
obtenção do título de mestre em Física.

Maringá, Maio de 2015

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

P293a Pastoril, Julio Cesar Agreira
Avaliação das propriedades luminescentes do sistema
vítreo aluminossilicato de cálcio dopado com európio por
meio de espectroscopia de excitação e emissão óptica /
Julio Cesar Agreira Pastoril -- Maringá, 2015.
80 f. : il., color., figs., tabs., maps.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Medina Neto.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá,
Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em
Física, 2015.

1. Espectroscopia. 2. Excitação e emissão óptica. 3.
Vidros. I. Medina Neto, Antonio, orient. II. Universidade
Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Programa de
Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDD 21.ed. 535.3

AHS-002829

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos é uma gota no meio de um oceano. Mas o oceano seria menor se lhe faltasse uma gota” Madre Teresa de Calcutá.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, e a Ele dedico esse trabalho. Ele que me concedeu saúde, força, coragem e dedicação para vencer mais este desafio em minha vida e por toda a graça concebida diariamente. Agradeço também a Nossa Senhora Aparecida por sua intercessão junto a Deus.

A minha família, meus sinceros agradecimentos. Agradeço por todo o carinho, pelo aconchego do lar, toda a atenção e distração e principalmente por sermos uma família unida.

Meu pai Vanderlei e minha mãe Cícera, exemplos para mim. Obrigado por cada sacrifício, cada “puxão de orelha”, cada oração, e a cada lágrima que caíste de seus olhos eu me tornava mais forte. Pai e mãe, sem vocês esse sonho não se tornaria realidade.

Ao meu irmão Guilherme e minha irmã Juliana. Agradeço pelos momentos de risada e descontração, pelo companheirismo, carinho e principalmente pelo apoio que tenho de cada um de vocês.

A todos os meus familiares, em especial a minha avó Disolina, minha joia preciosa. Obrigado pelos “cafezinhos” diários, carinho e amor, não só por mim mas por cada neto.

Gostaria de agradecer a todas aquelas pessoas que de forma direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

As amigades na qual eu fiz ao longo da graduação e que se mantem até os dias de hoje.

Aos amigos e colegas do GEF (em ordem alfabética): Adriane Nascimento, Ana Claudia Nogueira, Aline Milan Farias, Denise Alanis, Elton de Lima Savi, Giselly dos Santos Bianchi, Gustavo V. B. Lukasiewicz, Gutierrez R. de Moraes, José Renato M. Viana, Leandro Herculano, Leandro Santana, Lidiane V. de Castro Marcelo Sandrini, Nicolaz Bordan Aranda, Otavio A. Capeloto, Rafael da Silva, Robson F. Muniz, Rogério R. Pezarini, Taiana G. M. Bonadio, Thiago Petrucci, Thiago Moreno, Vanessa Martins, Vinicius G. Camargo e Vitor S. Zanuto, pela cooperação, ajuda, compreensão e proporcionando momentos de risada nas horas vagas.

Agradeço imensamente ao prof. Dr. Antônio Medina Neto pela orientação neste trabalho. Sua generosidade, tranquilidade, coerência e sobre tudo sua paciência e amizade, são essas algumas das inúmeras virtudes desse exímio profissional, mostrando sempre a importância da simplicidade e de buscar o conhecimento.

Ao prof. Dr Jurandir H. Rohling, agradeço a paciência, o conhecimento passado e por toda a ajuda.

Ao corpo docente do departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, que muito me ensinaram no decorrer dos últimos anos.

À Akiko e a Mônica por toda a dedicação, ajuda e esclarecimento quanto aos assuntos pertinentes, e aos demais funcionários do departamento de Física.

As agências que financiaram esse projeto, Capes, CNPq, FINEP e Fundação Araucária.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	12
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1. BREVE HISTÓRIA SOBRE OS VÍDROS	17
2.2. DEFINIÇÕES DE VIDRO	21
2.3. TEORIAS ESTRUTURAIS	23
2.4. SISTEMAS TERNÁRIOS: O VIDRO $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$	27
2.5. PROPRIEDADES GERAIS DOS TERRAS RARA.....	30
2.6. OS ÍONS TERRAS RARA.....	33
2.7. TEORIA DE CAMPO CRISTALINO	36
2.8. MATERIAIS LUMINESCÊNTES.....	39
2.9. ÍONS TERRAS RARA EM MATRIZ VÍTREA.....	41
2.9.1. UTILIZAÇÃO DE ÍONS TERRAS RARA PARA GERAR LUZ BRANCA.....	42
2.9.2. ÍONS DE EURÓPIO EM VIDROS	43
2.9.3. UTILIZAÇÃO DO ÍON EURÓPIO PARA GERAR LUZ BRANCA.....	45
3. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	46
4. DESENVOLVIMENTO DO APARATO EXPERIMENTAL E RESULTADOS	50
4.1. LUMINESCÊNCIA.....	50
4.2. ARRANJO EXPERIMENTAL	51
4.3. RESULTADOS	54
4.3.1. MAPAS DE EXCITAÇÃO E EMISSÃO ÓPTICOS	59
5. CONCLUSÃO	67
APÊNDICE	68
REFERÊNCIAS	77

ÍNDICE DE FÍGURAS E TABELAS

Tabela 1: Relação de alguns trabalhos realizados pelo grupo até o presente momento.....	15
Tabela 2: Período e região onde foram desenvolvidas importantes inovações na arte vidreira antiga [17].	18
Tabela 3: Principais estudos e desenvolvimento dos vidros nos últimos três séculos [17].	19
Tabela 4: Definições de vidros e sólidos amorfos em textos publicados [17]	22
Tabela 5: Configuração eletrônica dos átomos e íons lantanídeos no terceiro estágio de ionização [34].	31
Tabela 6: Composição das amostras do conjunto de vidros aluminosilicato de cálcio dopados com 2,5% de Eu_2O_3 , onde a concentração de sílica variou de 7 a 65% em massa [11]. ...	48
Tabela 7: Relação das quantidades de cada amostra precursora para a produção das amostras obtidas pelo método de fritas [11].	48
Figura 1: Figura ilustrativa de um composto A_2O_3 ; a) na forma cristalina e b) na forma vítrea [9].	24
Figura 2: Desenho esquemático da rede não cristalina quanto a sua topologia a) topologia ordenada e b) topologia desordenada [27].	25
Figura 3: Esquemática da variação da energia livre de Gibbs no que diz respeito a temperatura, T. A variação da energia livre de um cristal (representado pela curva C), de um líquido (representado pela curva L), de um sólido amorfo (representado pela curva pontilhada em (a)) e de um vidro (representado pela curva pontilhada em (b)). T_{AL} e T_{CL} são os pontos de fusão para um sólido e um cristal, respectivamente e T_{GL} é a temperatura de transição vítrea [26].	26
Figura 4: Diagrama de fase no sistema ternário Al_2O_3 - CaO - SiO_2 proposto por Shelby [31]. As linhas escuras indicam as regiões onde a temperatura de fusão é de 1600°C , na qual as composições se encontram no estado líquido.	28
Figura 5: Diagrama de fase do sistema ternário Al_2O_3 - CaO - SiO_2 - 4,1wt% MgO apresentado por A. Steimacher [24].	29
Figura 6: Diagrama dos diferentes termos do hamiltoniano sobre a energia de separação dos níveis do sistema íon-matriz hospedeira [38].	32
Figura 7: Diagrama parcial dos níveis de energia dos íons terras raras trivalente em vidros, onde o comprimento de onda se encontra em micro metros [41].	35
Figura 8: Representação da distribuição angular dos orbitais d [44].	36

Figura 9: Esquema representativos da posição dos ligantes (pontos) em torno dos orbitais d de um íon em uma simetria octaédrica [11].....	37
Figura 10: Ilustração da quebra de degenerescência do orbital d devido a interação com o campo cristalino [11].	38
Figura 11: Observação empírica da distinção entre fluorescência e fosforescência. A primeira se extingue no instante em que é removida a excitação. A segunda diminui a intensidade com o tempo depois de removido a excitação. Figura adaptada de [45].	40
Figura 12: Sequência de passos que levam a luminescência. Figura adaptada de [45].	41
Figura 13: Representação ilustrativa dos níveis de energia para o Eu^{2+} e Eu^{3+} [16].	44
Figura 14: Ilustração esquemática da quebra de degenerescência dos níveis de energia associado a configuração $4f^6$ do Eu^{3+} , onde estão representadas os desdobramentos devido as repulsões eletrônicas, acoplamento spin-orbita e efeitos do campo cristalino [11].	45
Figura 15: A esquerda: foto do forno utilizado. A direita: ilustração dos principais componentes do sistema [16].	46
Figura 16: (a) Foto das amostras LSCAS, CAS34, CAS50 e CAS65 dopadas com 2,5% em massa de Eu_2O_3 obtidas pela fusão direta dos precursores. (b) Foto das amostras CAS10, CAS15, CAS20, obtidas pelo método de fritas [16].	49
Figura 17: Montagem para as medidas de luminescência a fim de se obter os mapas espectros de excitação/emissão.....	51
Figura 18: Esquema ilustrativo utilizado para realizar a calibração do sistema.....	53
Figura 19: Espectros de emissão do vidro LSCAS dopado com 2,5% de európio em diferentes comprimentos de onda de excitação. Os números 0, 1, 2, 3, 4 e 5 indicam o valor de j para as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$	54
Figura 20: Espectros de luminescência da amostra CAS34 dopada com 2,5% de európio em diferentes comprimentos de onda de excitação. Os números 0, 1, 2, 3, 4 e 5 indicam o valor de j para as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$	56
Figura 21: Espectros de luminescência da amostra CAS50 dopada com 2,5% de európio em diferentes comprimentos de onda de excitação. Os números 0, 1, 2, 3, 4 e 5 indicam o valor de j para as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$	57
Figura 22: Espectros de luminescência da amostra CAS65 dopada com 2,5% de európio em diferentes comprimentos de onda de excitação. Os números 0, 1, 2, 3, 4 e 5 indicam o valor de j para as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$	58
Figura 23: Mapas de excitação/emissão ópticas para as amostras LSCAS, CAS34, CAS50 e CAS65.....	60

Figura 24: Mapa de excitação/emissão para a amostra LSCAS dopada com 2,5% de Eu com os espectros de excitação e emissão extraídos deste mapa para comprimentos de onda $\lambda_{emissão} = 613\text{nm}$ e $\lambda_{exc} = 465\text{nm}$, respectivamente.....	61
Figura 25: Comparação entre o diagrama de energia e o espectro de excitação ($\lambda_{emissão} = 613\text{nm}$) para a amostra LSCAS dopada com 2,5% de Eu.	62
Figura 26: Mapas de excitação e emissão ópticas das amostras CAS10 e CAS15 dopadas com 2,5% de európio.	63
Figura 27: Mapas de excitação e emissão ópticas das amostras CAS20 e CAS30 dopadas com európio.	64
Figura 28: Mapas de excitação e emissão ópticas das amostras CAS40 e CAS45 dopadas com európio.	65
Figura 29: Mapas de excitação e emissão ópticas das amostras CAS50 e CAS60 dopadas com európio.	65
Figura 30: Painel frontal do programa para realizar medidas de mapas de excitação e emissão ópticas.	69
Figura 31: Painel frontal do programa utilizado para realizar medidas de espectro de excitação óptica.....	70
Figura 32: Painel de controle utilizado para realização das medidas de luminescência.	71
Figura 33: Diagrama de blocos responsável por realizar o armazenamento de dados.....	71
Figura 34: Painel frontal elaborada para fazer uso do laser OPOTEK.....	72
Figura 35: Diagrama de blocos que permite ao amplificador lock-in se comunicar com o microcomputador.	73
Figura 36: Diagrama de blocos disponibilizado pela OPOTEK, que permite com que o Laser OPOTEK se comunique com o microcomputador por meio da plataforma LABView. ...	74
Figura 37: O diagrama de bloco acima é uma ilustração da primeira comunicação com o monocromador ao longo da programação, sendo que os subVI são disponibilizados pela Newport.	75
Figura 38: O diagrama de bloco que faz com que o osciloscópio possa se comunicar com o microcomputador, disponibilizados pela Tektronix.	75

RESUMO

Com um aumento contínuo no interesse de indústrias das mais diversas áreas em materiais luminescentes, cresce a necessidade de se obter materiais luminescentes que possam ser aplicados com maior eficiência. Com este propósito, nosso trabalho tem como principal foco o estudo das propriedades luminescentes de vidros aluminossilicato de cálcio dopados com európio em função das diferentes quantidades de sílica da matriz. O primeiro passo do trabalho foi a montagem e instrumentação e pôr fim a realização das medidas de excitação e emissão ópticas. Para a instrumentação foi desenvolvida uma rotina para controle e aquisição de dados que permite a obtenção de espectros de luminescência tanto no modo de emissão quanto de excitação. A partir dos espectros de emissão foram montados os mapas de excitação/emissão, os quais foram utilizados para a análise das propriedades luminescentes do sistema. Os resultados mostraram que para baixa concentração de sílica na matriz, a luminescência é predominantemente resultado da emissão do íon trivalente, enquanto a intensidade da emissão referente ao Eu^{2+} aumenta significativamente quando há um aumento na concentração de sílica, assim como, o deslocamento da banda de emissão para menores comprimentos de onda. Estes resultados estão relacionados a diminuição da basicidade óptica dos vidros que ocorre devido a adição de sílica, o que influencia diretamente a interação entre os íons de európio e o campo ligante da matriz.

ABSTRACT

Along the continuous interesting increasing in the various fields industries in luminescent materials, also growing the need to obtain luminescent materials that shows more efficiency. The aim of this work is the study of Eu-doped calcium aluminosilicate glasses luminescent properties as a function of silica matrix content. The first step of this work was to develop the experimental setup and acquisition software routine, following the samples optical excitation and emission measurements performance. The developed routine allows the control and data acquisition to obtain luminescence spectra, both emission and excitation mode. Contour plots of the excitation/emission were obtained from emission spectral which were used to analyze luminescent properties of the system. The results showed for low silica concentration the luminescence is mainly due to trivalent ion emission, while the Eu^{2+} emission intensity increasing significantly as a function of rising silica content, as well as, the emission band shift towards lower wavelength. These results were attributed to the decreasing of glasses optical basicity, which occurs due to silica addition influencing in the europium ion interaction with crystal field.

1. INTRODUÇÃO

Há dezenas de anos, já se sabe sobre as enormes aplicações de materiais vítreos os quais estão entre os mais antigos feitos pelo homem. Esses materiais apresentam características importantes que possibilitam sua utilização nos mais diversos contextos, devido às diferentes funções nas quais podem ser aplicados no dia a dia, como decorações, pratos e janelas entre outros; além disso são também utilizados em equipamentos de alta tecnologia como por exemplo, fibras ópticas, lâmpadas, lasers de estado sólido etc [1,2].

Em 1961, E. Snitzer [1] desenvolveu o primeiro laser tendo o vidro como material hospedeiro de íons de Nd^{3+} como meio ativo [3], a partir daí as propriedades ópticas de vidros tem sido investigadas minuciosamente e um avanço considerável na tecnologia de produção de lasers de diodo, favoreceu o desenvolvimento de lasers de estado sólido de alta potência. A utilização de vidros como meio ativo em laser de estado sólido é uma das mais importantes aplicações devido a sua utilização em áreas biológicas [4]. O corpo humano, apresenta uma alta absorção na região espectral de comprimento de onda entre 1,8 a 4,0 μm , região de absorção da água, principal constituinte dos tecidos biológicos, proporcionando assim a utilização do laser de emissão em 1,8 μm para fins cirúrgicos. Na região espectral do infravermelho próximo, o tecido humano apresenta baixa absorção, contudo, o emprego de tal radiação se torna um mecanismo auxiliar para a cicatrização de tecidos afetados pelo processo cirúrgico, podendo ainda ser aplicado na área odontológica onde a gengiva apresenta baixa irrigação sanguínea [5]. Entretanto, se faz necessário uma investigação de todas as características deste material, sejam elas químicas e físicas, para assim saber da possibilidade de tal material ser usado para esse fim. Outra área com grande interesse em materiais luminescentes por apresentarem emissões nas regiões entre 1,2 e 1,8 μm é a indústria de comunicação óptica [5]. Em particular, materiais dopados com Er^{3+} apresentam emissão em aproximadamente 1,5 μm , região de grande interesse pois nesta região temos a terceira janela das comunicações ópticas [6]. Fibras dopadas com Er^{3+} capazes de operar nessa região apresentam um alto ganho, utilizando baixa potência de bombeamento e exibem baixos níveis de ruídos e diafonia [6].

Outra área que vem despertando o interesse de pesquisadores é a utilização desses como fonte de luz branca artificial [7]. Atualmente utiliza-se iluminação artificial em

inúmeros setores de nossa sociedade como por exemplo, em nossa residência, no trabalho, nos hospitais, nas escolas, no trânsito etc. As primeiras fontes de iluminação artificial, eram lâmpadas incandescentes que faziam uso de filamentos metálicos aquecidos, tecnologia desenvolvida no século XIX. Embora apresentasse um espectro eletromagnético de emissão contínuo, sua fabricação fosse relativamente barata e utilizava materiais pouco poluentes, sua eficiência era muito baixa, aproximadamente apenas 3% da energia era convertida em luz visível.

Na década de 30 é dado o primeiro passo para substituir as lâmpadas incandescentes ao serem desenvolvidas as primeiras lâmpadas fluorescentes. Lâmpadas fluorescentes são mais econômicas que as incandescentes. Segundo o departamento de Energia dos Estados Unidos [8], em relação ao consumo de energia elétrica, uma lâmpada incandescente consome o mesmo valor de energia elétrica que a consumida por quatro fluorescentes. São necessárias sete lâmpadas incandescentes para iluminar o equivalente a uma lâmpada. Além disso, o tempo de vida dessa é de aproximadamente 8500 horas enquanto a incandescente apresenta um tempo de vida oito vezes menor. Porém a lâmpada fluorescente apresenta três sérios problemas, dentre os quais um deles é prejudicial à saúde humana: i) utilização de materiais poluentes como por exemplo, o mercúrio, dificultando assim o seu descarte e reciclagem; ii) O transporte desses materiais são caros e perigosos; iii) seu espectro de emissão é composto por picos estreitos superpostos a larga banda da fluorescência, podendo ser um problema no ponto de vista biológico, visto que nosso organismo está adaptado a um espectro contínuo de emissão (espectro da luz solar).

Anos mais tarde, foi dado o segundo passo, esse tem sido a utilização de lâmpadas de LED, segundo o departamento de Energia dos Estados Unidos [8], para termos a mesma quantidade de iluminação são necessárias três lâmpadas fluorescentes para cada lâmpada de LED e o consumo da mesma é 70% de uma fluorescente. Tendo em vista que as lâmpadas de LED apresentam um tempo de vida de 25000 horas, três vezes maior que as fluorescentes. Além disso, não são constituídos de materiais poluentes ou prejudiciais à saúde, podendo ser facilmente recicláveis e seu transporte apresenta baixo custo.

Para a obtenção de luz branca a partir de LEDs dois métodos são costumeiramente utilizados: combinação de LEDs que apresentem emissão em diferentes comprimentos de onda e a combinação de um LED (violeta ou azul) com a luminescência de um material excitado por esse LED. A combinação de diversos LEDs acarreta em um espectro constituído

por picos, o que difere significativamente do espectro da luz solar. No caso em que se utiliza o LED violeta ou azul, a existência da larga banda de luminescência centrada na região do amarelo faz com que o espectro se aproxime da luz natural, sendo assim, esse método tem atraído a atenção de pesquisadores pela fabricação ser mais simples, pelo baixo custo e a possibilidade de se obter alto brilho. No entanto, nos dispositivos utilizados atualmente existe uma predominância da emissão do LED (região violeta-azul) e uma deficiência na região do vermelho [7]. Sendo assim, esforços são necessários afim de obter novos materiais luminescentes que possibilitam melhor eficiência e melhor qualidade espectral das fontes de luz branca.

De forma bem sucinta, pode-se atribuir o desenvolvimento de um novo material luminescente a três aspectos básicos. O primeiro consiste no desenvolvimento do material em si, em outras palavras, quão fácil é a sua produção, métodos necessários para produzi-los, características físico-químicas apresentadas pela composição; o segundo passo refere-se a uma análise de como os íons dopantes (metais de transição, terras raras entre outros) interagem com a matriz, seja ela matriz cristalina ou vítrea. O material hospedeiro influencia fortemente as propriedades ópticas e espectroscópicas desses íons, podendo assim, aumentar a eficiência quântica, tempo de vida, entre outras propriedades. A partir das respostas obtidas nessa fase, pode-se afirmar que o material possui ou não potencial para ser utilizado como meio luminescente. O terceiro passo e também o mais crucial é o de colocar o material a prova, ou seja, verificar se o mesmo emitirá radiação desejada quando introduzido no dispositivo [9].

As excelentes propriedades mecânicas e ópticas dos vidros aluminossilicato de cálcio com baixa concentração de sílica (LSCAS) combinadas com os íons terras raras tem sido um dos incentivos para os inúmeros trabalhos realizados pelo Grupo de Estudo de Fenômenos Fototérmico (GEFF) da Universidade Estadual de Maringá há cerca de 20 anos, visando o aperfeiçoamento das propriedades (mecânicas, ópticas, termo – ópticas e espectroscópicas) necessárias para cada tipo de aplicação. Um dos trabalhos pioneiros nesta linha de pesquisa, foi a tese de doutorado desenvolvido por J. A. Sampaio [9], realizada no Instituto de Física de São Carlos-USP em colaboração com os pesquisadores do GEFF. Em seu doutorado, Sampaio preparou e caracterizou, em termos de propriedades ópticas, mecânicas e termo-ópticas, amostras de aluminato de cálcio dopados com Nd_2O_3 e Er_2O_3 , este trabalho é de grande importância para o GEFF, pois nele se encontra uma descrição minuciosa do processo de produção e preparação desses materiais citados anteriormente. Partindo do mesmo, diversos

outros trabalhos foram realizados, utilizando outros terras raras ou metais de transição. Merecem destaques alguns resultados obtidos para o vidro LSCAS (*Low Silica Calcium Aluminosilicate*) realizados pelo GEF: emissão em 1,5 e 2,5 μm na co-dopagem de Er^{3+} e Yb^{3+} [10], emissão em 1077nm quando dopado com Nd^{3+} [11] e a coexistência dos íons divalente e trivalente do európio [11,12]. A tabela abaixo contém uma relação de alguns trabalhos realizados pelo GEF até o presente momento.

Tabela 1: Relação de alguns trabalhos realizados pelo grupo até o presente momento.

M. L. Baesso		
A. Bento		Journal of Non-Crystalline Solids (1996)
A. A. Andrade	<i>Neodymium concentration dependence of thermo — optical properties in low silica calcium aluminate glasses.</i>	
T. Catunda		
J. A. Sampaio e S. Gama		
J. A. Sampaio	Preparação e caracterização de vidros Aluminato de Cálcio com baixa concentração de sílica, dopados com Nd_2O_3 e Er_2O_3 .	USP-São Carlos – 2001
J. H. Rohling	Preparação e caracterização do vidro Aluminosilicato de Cálcio dopado com terras raras para emissão laser no infravermelho próximo e médio.	UEM – 2004
A. Steimacher	Desenvolvimento e caracterização de vidros Aluminosilicato de Cálcio dopados com Nd^{3+}	UEM – 2008
A. Novatski	Vidro Aluminosilicato de Cálcio dopado com Ti^{3+} ou Ce^{3+} para geração de alta taxa de luminescência e de luz branca inteligente.	UEM – 2009
A. M. Farias	Influência da composição nas propriedades termo-ópticas e espectroscópicas de vidros aluminosilicato de Cálcio dopados com Er e Yb.	UEM – 2010
M. J. Barbosa	Propriedades termo-ópticas e transferência de energia nos vidros Aluminosilicato de Cálcio co-dopados com Er e Yb.	UEM – 2010
J. R. M. Viana	Investigação do estado de oxidação dos íons európio e titânio, incorporados na matriz vítrea aluminosilicato de cálcio.	UEM – 2010
M. Sandrini	Síntese e caracterização de vidros aluminosilicato de cálcio dopados com európio com concentração de sílica entre 7 e 30%	UEM – 2012

Recentemente o grupo tem investido na obtenção de materiais que possam ser utilizados como fonte de luz branca mais próxima da luz solar. Para tanto são utilizados vidros aluminossilicato de cálcio (CAS) dopados com terras raras ou metais de transição que possuem uma larga banda de emissão na região do amarelo quando excitado em luz azul ou ultravioleta, nestes casos é necessário explorar as propriedades luminescentes e entender a influência dos constituintes do material sobre o meio opticamente ativo.

Em seu trabalho de doutorado A. Novatski [13], investigou as propriedades luminescentes de vidros LSCAS dopados com cério, onde o objetivo de seu trabalho era analisar as propriedades luminescentes desse material em função da concentração de CeO_2 . Os resultados obtidos evidenciam o grande potencial desse vidro para ser utilizado como fonte de luz branca artificial. Desde então varios esforços vindo sendo realizado para maximizar a geração de luz branca a partir dos vidros CAS.

Esses vidros CAS dopados com europio [14,15], em particular, mostraram largas bandas de emissão na região do visível, cuja posição pode mudar desde a região do azul até o amarelo, dependendo da composição da matriz, concentração do dopante e do comprimento de onda de excitação. Portanto, para uma completa caracterização desses materiais faz-se necessário os estudos dos espectros de emissão e excitação em função da composição da matriz e concentração do dopante.

Surge assim a motivação deste trabalho, o qual tem como objetivo principal a obtenção de mapas de excitação e emissão ópticas, que até então não eram possíveis de serem obtidos em nosso laboratório. Para tanto foram desenvolvidos, a montagem experimental assim como a rotina de controle e aquisição de dados. Para checar a aplicabilidade e confiabilidade do aparato desenvolvido, foram realizadas medidas de luminescência nas amostras dos vidros CAS dopados com Eu em função da composição da matriz e os resultados comparados com os obtidos pela A. M. Farias em seu doutorado [16].

Com esse enfoque esta dissertação foi dividida em 5 capítulos. No primeiro apresentamos a introdução do trabalho com a motivação que nos levaram a realizar este estudo. No capítulo 2, tendo como objetivo contextualizar o leitor, apresentamos uma revisão bibliográfica. No

capítulo 3 tem como conteúdo a composição e a preparação das amostras. Descrição sucinta das técnicas utilizadas e os resultados obtidos estão no capítulo 4. Por fim, no capítulo 5 apresentamos as conclusões. Detalhes sobre a rotina de aquisição de dados encontra-se no apêndice.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. BREVE HISTÓRIA SOBRE OS VÍDROS

Ao se referir a materiais ditos antigo, o início de sua fabricação é geralmente, incerto.

A descoberta do vidro pelo homem está também relacionada a uma lenda, registrada por um dos primeiros historiador do século I, Plínio em sua enciclopédia *Naturalis Historia* [3], o qual atribui aos fenícios à obtenção dos vidros. Segundo o relato, mercadores fenícios precisavam executar reparos no navio em que viajavam e aportaram na costa da Síria, no Mar Mediterrâneo, há cerca de 8000 a. C. Ao cair da noite, os fenícios ao prepararem suas refeições sobre a areia, não encontrando pedras para apoiar seus caldeirões, improvisaram utilizando blocos de salitre, fonte natural de carbonato de sódio. Passado um tempo sobre ação do fogo e em combinação com a areia do mar, observaram que uma substância líquida e brilhante escorria e se solidificava rapidamente: Plínio atribui este fato a origem do vidro [3]. Admite-se que os fenícios dedicaram muito tempo à reprodução daquele fenômeno, chegando à obtenção de materiais utilizáveis, sendo assim, devido a registros históricos, o vidro foi um dos primeiros materiais desenvolvido pelo homem.

Os vidros nem sempre foram fabricados pelos homens [17].

Os vidros naturais eram formados quando rochas derretidas, resultado de fenômenos envolvendo altas temperaturas, tais como, erupções vulcânicas, queda de raios ou impacto de meteoritos, esfriavam e se solidificava rapidamente, o que era suficiente para que a estrutura líquida pudesse se vitrificar [18]. Tais vidros naturais permitiram aos nossos ancestrais, a confecção de ferramentas de corte para uso doméstico e para sua própria defesa [17]. Devido as suas características, os vidros naturais obtiveram alto valor ao longo da

história, e eram considerados pelos egípcios como materiais preciosos por conta dos diversos vidros encontrados em enfeites nas tumbas e máscaras de ouro dos antigos faraós [17].

Um marco na arte de fazer vidros ocorreu por volta do ano 200 a. C., quando artesões sírios da região da Babilônia e Sidon desenvolveram a técnica de sopragem [3]. Por meio desta, um tubo de ferro de aproximadamente 100 a 150cm de comprimento, com abertura de 1cm de diâmetro, era introduzido em um forno no qual continha a massa de vidro fundido, permitindo ao vidreiro retirar certa quantidade que soprado pela extremidade contrária, dava origem a uma peça oca. Entretanto, os primeiros vidros incolores só foram obtidos por volta do ano 100 em Alexandria, graças a introdução de óxido de manganês nas composições e de melhorias importantes nos fornos, como a produção em altas temperaturas e o controle da atmosfera de combustão [17]. Vidros coloridos começaram a serem produzidos e logo entraram em uso comum, as técnicas para produzi-los eram consideradas segredo de família e repassadas de gerações em gerações. Os métodos utilizados para produzir vidro de cor vermelha, adicionando ouro na fusão, por exemplo, foram descobertas e depois se perderam, sendo reencontrados anos mais tarde [19].

O “período de ouro” do vidro ocorreu no século XV, no império Romano (catedrais, igrejas e palácios decorados com vitrais coloridos passaram a ser comumente encontrados na Europa). Importantes desenvolvimentos tanto nas fabricações como nas aplicações de vidros aconteceram por volta dos séculos XVIII, XIX e XX, sendo que a evolução da física, química e a revolução industrial foi crucial para que isso acontecesse [17]. A tabela 2 mostra as principais regiões e épocas onde ocorreram os principais fatos marcantes na história e evolução da arte vidreira.

Tabela 2: Período e região onde foram desenvolvidas importantes inovações na arte vidreira antiga [17].

Período	Região	Desenvolvimento
8000 a. C.	Síria (?)	Primeira fabricação de vidros pelos fenícios.
7000 a. C.	Egito	Fabricação dos vidros antigos.
3000 a. C.	Egito	Fabricação de peças de joalheria e vasos.
1000 a. C.	Mediterrâneo	Fabricação de grandes vasos e bolas.
669-626 a. C.	Assíria	Formulações de vidro encontradas nas tábuas da biblioteca do Rei Assurbanipal.

100	Alexandria	Fabricação de vidro incolor.
200	Babilônia e Sidon	Técnica de sopragem de vidro.
1000-1100	Alemanha, França	Técnica de obtenção de vitrais.
1200	Alemanha	Fabricação de peças de vidro plano com um dos lados cobertos por uma camada de chumbo - antimônio: espelhos.
1688	França	Fabricação de espelhos com grandes superfícies.

Com o crescimento ascendente das utilizações de vidros com as mais diversas finalidades, aumentaram os números de cientistas interessados em pesquisar sobre tal material, visando ampliar cada vez mais a suas diversidades em aplicações. Com isso, fizeram dos materiais vítreos uma das classes de materiais mais importantes do ponto de vista científico e tecnológico [17]. Os estudos em destaque, sobre o desenvolvimento dos vidros ao longo dos últimos 300 anos estão relatados de maneira sucinta na tabela 3.

Tabela 3: Principais estudos e desenvolvimento dos vidros nos últimos três séculos [17].

Data	Estudo e desenvolvimento
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.
1875	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	Zachariasen 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.
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.

Mesmo com todas as aplicações tecnológicas dos vidros, não se pode deixar de ressaltar o seu papel estético e prático de grande valor a humanidade. Suas aplicações vão desde objetos de arte, como esculturas, vitrais e lustres até objetos utilizados em nosso cotidiano, como pratos, copos, jarras e janelas.

2.2. DEFINIÇÕES DE VIDRO

Mesmo ciente das suas enormes aplicabilidades, sendo um dos materiais mais antigos e comuns utilizados em nosso dia a dia, como se pode definir o que é vidro? Quais parâmetros utilizar? Quais propriedades físicas ou químicas definem tal material? Para responder estas questões muitas definições já foram propostas.

Do ponto de vista básico, o pioneiro em estudos sobre vidro foi Michael Faraday, em 1830 [17], onde o definiu como sendo material “mais aparentado a uma solução de diferentes substâncias do que um composto em si”. Em um período onde os vidros podiam ser preparados unicamente por fusão/resfriamento, muitas tentativas de definir o que é vidro foram feitas baseando-se no conceito de viscosidade. Com base nesse conceito, definiu-se vidro como “um material formado pelo resfriamento do estado líquido normal (ou fundido), o qual exhibe mudanças contínuas em quaisquer temperaturas, tornando-se mais ou menos rígido por meio de um progressivo aumento da viscosidade, acompanhado da redução da temperatura do fundido” [17].

Em 1921, na tentativa de explicar a estrutura dos vidros, Lebedev [17] propôs a Hipótese do Cristalino, na qual leva em conta a inter-relação entre as propriedades e a estrutura interna dos vidros. O proposto por ele basicamente é considerar os vidros como “um fundido comum consistindo de cristais altamente dispersos”. Nos dias de hoje, por meio dos métodos de análise estrutural baseado na difração de raios-X, a Hipótese do Cristalino foi descartada como definição, sendo válida apenas como curiosidade histórica.

Em nova tentativa de se obter explicações sobre a estrutura dos vidros, Shelby [19] propõe a seguinte definição: “vidro é todo sólido que não apresenta ordenação ou periodicidade atômica e estrutural de longo alcance e que apresenta o fenômeno de transição vítrea”. A partir daí, alguns questionamentos foram levantados por Shelby, cujas respostas, surgiram com o próprio processo de evolução do conhecimento científico.

- Vidros só podem ser formados a partir de materiais inorgânicos?
- A sílica é um componente necessário para a formação de vidros?
- A fusão dos componentes é sempre necessária para a formação de um vidro?

Hoje é possível afirmar que, o não, é a resposta correta para cada um dos questionamentos levantados acima [17].

Devido a tradição, a maioria dos vidros é formada por compostos inorgânicos, porém, atualmente, já se tem bastante conhecimento sobre vidros formados por compostos metálicos e orgânicos. Há um número expressivo de vidros inorgânicos que não contém sílica e há alguns processos de formação dos vidros que não sejam pelo processo de fusão/resfriamento, como por exemplo, deposição química de vapor, pirolise, irradiação de nêutrons e processo sol-gel, entre outros [17].

As respostas dadas a essas indagações deixaram claras as necessidades de se adequarem continuamente às definições de vidro. Sendo assim, novas e diferentes definições têm surgido na literatura científica. Alguns exemplos publicados recentes encontrados na literatura sobre as definições dos vidros são mostrados na tabela 4.

Tabela 4: Definições de vidros e sólidos amorfos em textos publicados [17]

Autor	Ano	Definição
Elliot [20]	1990	“Vidros são materiais amorfos que não possuem ordem de longo alcance de translação (periodicidade) característica de um cristal. Os termos, amorfos e sólidos não cristalinos, são sinônimos sobre esta definição... Um vidro é um sólido amorfo que exibe uma transição vítrea”
Zarzycki [21]	1991	“Vidro é um sólido não cristalino que exibe o fenômeno de transição vítrea.”
Doremus [22]	1994	“Vidro é um sólido amorfo. Um material é amorfo quando não apresenta ordem de longo alcance, isto é, quando não há regularidade no arranjo das moléculas constituintes em escala maior que poucas vezes o tamanho destes grupos... Nenhuma distinção é feita aqui entre a palavra vidros e amorfo.”
Varshneya [23]	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.”

Com o intuito de sanar toda e qualquer divergência empregada à definição de materiais vítreos, o comitê U. S. National Research Council propôs uma das definições mais completas encontrada na literatura: “O vidro é, por difração de raios-X, um material amorfo que exibe uma temperatura de transição vítrea. Esta é definida como o fenômeno pelo qual uma fase amorfa sólida exibe, 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” [24].

Os vidros são caracterizados por propriedades bem definidas comuns a todos eles independente de sua composição e propriedades que os diferem em relação aos sólidos cristalinos e aos líquidos [9,25]. A alta elasticidade é uma característica dos sólidos cristalinos, onde tal propriedade também é encontrada nos vidros – pode-se curvar uma fibra de vidro ao seu máximo que ao soltá-la, esta recuperará a sua forma original – Os cristais por sua vez, apresentam uma temperatura de fusão bem definida e se divide em direções preferenciadas, o mesmo não ocorre com os vidros. Os líquidos podem escoar quando sujeito a altas pressões, como por exemplo, no caso de dureza de vickers. A forma vítrea da matéria combina, portanto, a rigidez das características do estado cristalino e a fluidez do estado líquido [9].

2.3. TEORIAS ESTRUTURAIS

A base estrutural da formação dos vidros óxidos pelo processo de fusão/resfriamento foi lançada por Zachariasen [25], em 1932, ao publicar um trabalho no qual pressupõe uma série de condições para a formação de um vidro.

Ao longo de grandes intervalos de temperatura as propriedades mecânicas dos vidros são comparáveis às propriedades de um cristal. Zachariasen [25] supõe que os átomos nos vidros são mantidos juntos pela mesma força que em um cristal, oscilando em torno de posições de equilíbrio definidos, no qual se estende formando uma estrutura, uma rede tridimensional. Após obter alguns resultados de difração de raios – X, observou-se que as redes cristalinas não são periódicas e simétricas como nos cristais. Portanto, a presença ou ausência de periodicidade e de simetria na rede cristalina pode servir de parâmetro para diferir um vidro de um cristal, como pode ser visto na figura 1. O caráter isotrópico dos vidros é uma consequência natural da ausência de simetria.

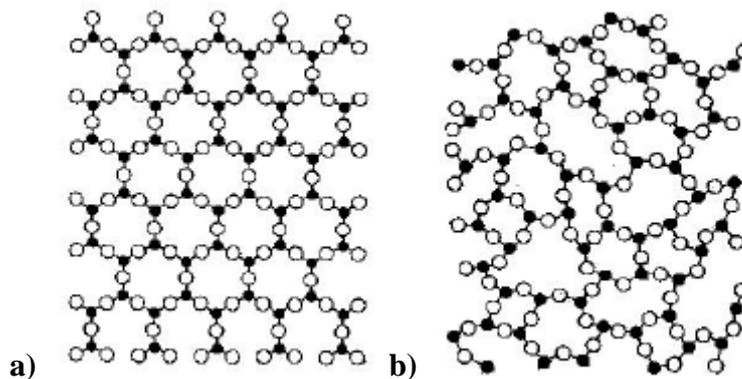


Figura 1: Figura ilustrativa de um composto A_2O_3 ; a) na forma cristalina e b) na forma vítrea [9].

Por fim, Zachariasen [25] impôs uma condição final para a formação de um vidro: “A substância pode formar extensa rede tridimensional com falta de periodicidade, com uma energia comparável aquela na forma cristalina”. Por sua vez, para que a energia de um composto óxido seja comparável em sua forma vítrea e cristalina e considerando que a formação de vidros óxidos simples gera uma rede aleatória, Zachariasen estabeleceu os arranjos estruturais que poderiam produzir tal rede, os quais são citados abaixo:

1. Um átomo de oxigênio está ligado a não mais que dois cátions;
2. O número de átomos de oxigênio ao redor dos cátions deve ser pequeno;
3. Os poliedros de oxigênio dividem vértices uns com os outros, mas não faces e arestas;
4. Ao menos três vértices em cada poliedro devem ser compartilhados para que ocorra a formação da rede tridimensional;

Para os vidros óxidos de uma forma geral, as circunstâncias são um pouco mais complicadas. As regras mencionadas para óxidos individuais, portanto, devem ser ligeiramente modificadas. Zachariasen [25] adicionou novas regras às reportadas para vidros óxidos simples que segundo ele um vidro óxido pode ser formado:

5. Se a amostra contém porcentagem elevada de cátions que estão cercados por oxigênios formando triângulos ou tetraedros.
6. Se esses triângulos ou tetraedros compartilham apenas vértices uns com os outros.
7. Se alguns átomos de oxigênio forem ligados apenas a dois cátions da rede e não formarem ligações com quaisquer outros cátions

Isso sugere que os vidros óxidos devem conter uma quantidade necessária de cátions susceptíveis a formarem óxidos que vitrificam por eles mesmos, ou possuir outros cátions que sejam capazes de substituí-los isomorficamente.

As condições atribuídas por Zachariasen [25] para a formação dos vidros não são únicas. Se uma substância formará um vidro ou não, dependerá naturalmente sobre quais condições o material fundido será resfriado. Nos dias de hoje, já se tem conhecimento que diversos tipos material, ao serem resfriados rapidamente, formará um vidro.

No ano de 1996, Gupta [26] publicou um trabalho na qual procura distinguir vidros de sólidos amorfos partindo dos conceitos de formação vítrea atribuídas por Zachariasen. Segundo Gupta, as redes não cristalinas diferem em relação a sua topologia, sendo então topologicamente ordenadas (TO) ou topologicamente desordenadas (TD). Na figura 2 se encontra os dois tipos de topologia citado.

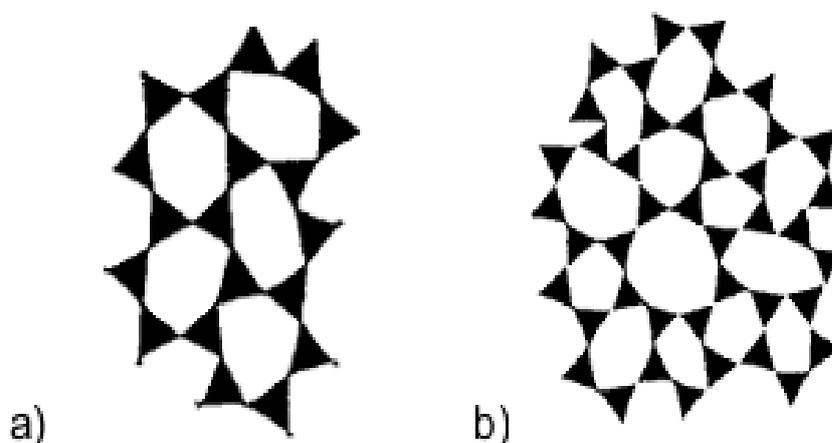


Figura 2: Desenho esquemático da rede não cristalina quanto a sua topologia a) topologia ordenada e b) topologia desordenada [27].

As condições propostas por Zachariasen para a formação dos vidros são estendidas por Gupta [26] para a formação de sólidos amorfos em geral e de forma resumida segue nas seguintes condições:

Um composto é um bom formador de sólido não cristalino se:

- i) Puder formar grandes redes tridimensionais topologicamente desordenadas.
- ii) A coordenação do sólido amorfo for a mesma que na respectiva forma cristalina (poliedro coordenado).

Caso ocorra a violação de uma das condições, o composto será considerado um mau formador de sólido não cristalino. Por sua vez, um sólido amorfo é considerado vidro se satisfizer a seguinte condição:

iii) A coordenação de um composto na fase fundida e na forma vítrea deve ser iguais.

O Composto que não satisfaz as duas primeiras condições pode formar vidro, mas apresenta uma tendência em cristalizar-se. Por sua vez, o composto que satisfaz todas as condições e de forma simultânea é considerado ótimo formador de vidro [26].

Ainda em seu trabalho, Grupta [26] procura distinguir sólidos amorfos de vidros devido a suas propriedades termodinâmicas. A figura 3 ilustra esquematicamente a variação da energia livre de Gibbs molar no que diz respeito a temperatura para (a) um sólido amorfo e (b) para um vidro, representada pela curva pontilhada.

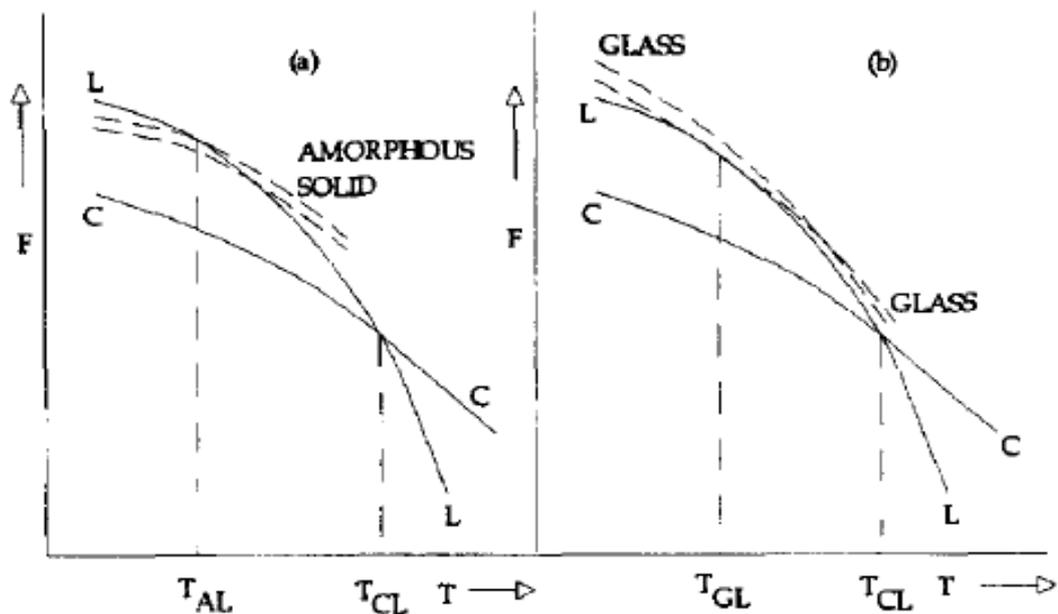


Figura 3: Esquemática da variação da energia livre de Gibbs no que diz respeito a temperatura, T . A variação da energia livre de um cristal (representado pela curva C), de um líquido (representado pela curva L), de um sólido amorfo (representado pela curva pontilhada em (a)) e de um vidro (representado pela curva pontilhada em (b)). T_{AL} e T_{CL} são os pontos de fusão para um sólido e um cristal, respectivamente e T_{GL} é a temperatura de transição vítrea [26].

O esquema ilustrado em (a) revela que a curva para a variação da energia livre para um vidro é tangente a curva da variação da energia livre para um líquido à temperatura

próxima a de transição vítrea, T_{GL} . Em qualquer outra temperatura a curva de variação da energia livre para um vidro está posta sempre acima da curva de variação da energia livre para o líquido. Conseqüentemente, não há descontinuidade nas primeiras derivadas (entropia ou volume), em contra partida, ocorre descontinuidade nas segundas derivadas (calor específico e coeficiente de expansão térmica). Por outro lado, o esquema ilustrado em (b) mostra que a curva de variação da energia livre para um sólido amorfo intercepta a curva de variação da energia de um líquido, exibindo assim uma transição de primeira ordem [26].

2.4. SISTEMAS TERNÁRIOS: O VIDRO $Al_2O_3 - CaO - SiO_2$

Historicamente, em 1909, ocorre a primeira menção aos vidros alumino silicato de cálcio com baixa concentração de sílica quando E. S. Shepherd e colaboradores [28] ao realizarem estudos sobre o diagrama de fase do sistema ternário $MgO - CaO - Al_2O_3$, obtiveram uma pequena quantidade do vidro $CaO - Al_2O_3$. Além da pouca quantidade obtida, cerca de miligramas, este demonstrava baixa estabilidade vítrea, uma vez que nenhum dos óxidos presentes apresentava-se como formadores de rede no sistema.

Posteriormente, no final da década de 1940, estudos mostram que ao adicionar pequenas quantidades de SiO_2 na formulação (< 10 % em massa) aumenta-se a possibilidade de se obter vidros, com a formação de matrizes com maior estabilidade vítrea e maior intervalo de vitrificação [29,30]. Outro fato observado foi que, ao adicionar SiO_2 ao Aluminato de cálcio houve um deslocamento da região de transmitância do mesmo, da região do infravermelho (até aproximadamente $5\mu m$) para comprimento de onda menores. Outro problema surge, a ocorrência de uma grande absorção entre 3 e 4 μm devido aos radicais OH^- . A fim de solucionar o problema da banda de absorção do íon OH^- , em 1979 Davy [27] publicou um trabalho na qual ele introduziu a preparação a vácuo fazendo com que fosse eliminada esta banda de absorção. Obteve assim o vidro aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica (LSCAS), na seguinte composição: $Al_2O_3 = 41,5 \%$, $CaO = 47,4 \%$, $MgO = 4,1 \%$, $SiO_2 = 7,0 \%$.

Sem dúvidas um dos grandes avanços nos estudos do sistema ternário $Al_2O_3 - CaO - SiO_2$ se deu a J. E. Shelby [31] no ano de 1985. Em seu trabalho, Shelby investigou a formação vítrea de amostras aluminosilicato de cálcio além de propor um diagrama de fase no sistema ternário indicando as possíveis regiões de formação vítrea e de separação de fase vítrea e cristalina, tal diagrama encontra-se ilustrado na figura 4.

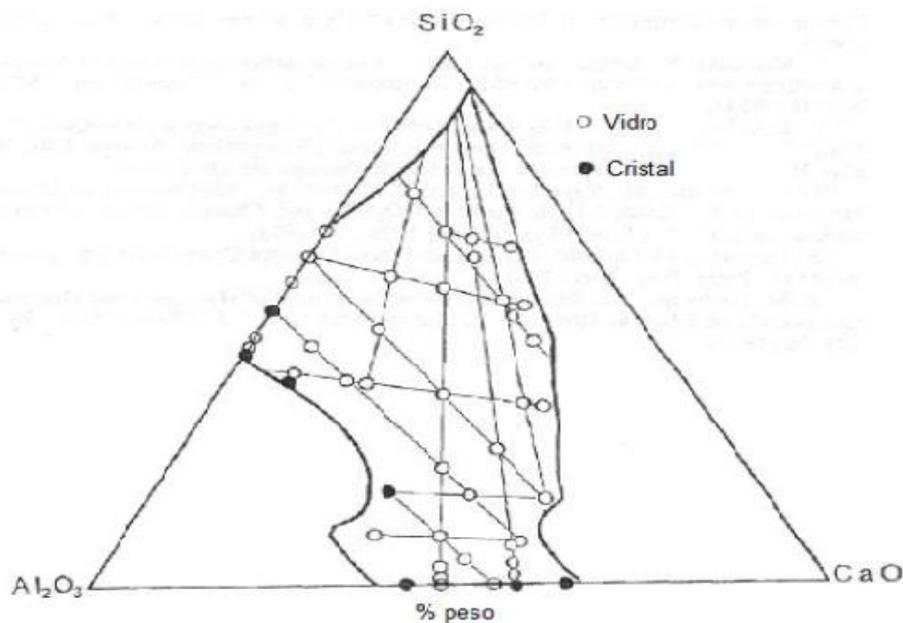


Figura 4: Diagrama de fase no sistema ternário Al_2O_3 - CaO - SiO_2 proposto por Shelby [31]. As linhas escuras indicam as regiões onde a temperatura de fusão é de 1600°C , na qual as composições se encontram no estado líquido.

Diversos trabalhos subsequentes foram desenvolvidos sobre a dopagem de vidros LSCAS com elementos terras raras ou metais de transição. Um trabalho de grande importância foi desenvolvido por J. Sampaio [9] em seu doutorado. Sua importância surge não apenas pela complexidade do trabalho realizado, mas também pela descrição minuciosa dos detalhes (produção, corte, polimento etc.), se tornando assim de grande utilidade para quem deseja começar um estudo sobre vidros.

Neste contexto, o GEFf desenvolveu e vem desenvolvendo excelentes trabalhos buscando o aperfeiçoamento de vidros aluminosilicato de cálcio fundido a vácuo, dentre os quais se destaca a tese de doutorado de J. H. Rohling [32] na qual preparou e caracterizou vidros LSCAS dopados com terras raras. Além do grande trabalho feito na caracterização dos vidros, é importante destacar a montagem de um laser de estado sólido utilizando LSCAS dopado com Nd_2O_3 . Outros trabalhos que merecem destaque nesta linha de pesquisa, são as teses de doutorado de Paulo Toshio Udo [33] e Andressa Novatski [13].

Em 2008, A. Steimacher [24] investigou a habilidade de formação e caracterizou de acordo com as propriedades físicas os vidros aluminosilicato de cálcio dopados com Nd^{3+} , variando a concentração de SiO_2 de 7 até 40 % em massa e mantendo a razão $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ fixa. Partilhando da informação de que a sílica na forma vítrea apresenta excelentes propriedades óticas, um dos objetivos de seu trabalho foi melhorar algumas propriedades, como diminuir o

espalhamento ótico, pois são considerados elevados nos vidros LSCAS além de diminuir o coeficiente térmico do caminho ótico (dS/dT). A. Steimacher propôs um diagrama para o sistema ternário onde indica regiões na qual ocorrem a formação da fase vítrea ou a formação da fase cristalina. O diagrama proposto encontra-se ilustrado na figura 5, na qual os círculos abertos representam as amostras vítreas, os círculos cheios as amostras cristalinas, os símbolos ◀ as amostras vítreas com pequenas porções cerâmicas e por fim, os símbolos ▶ as amostras cerâmicas com pequenas porções vítreas.

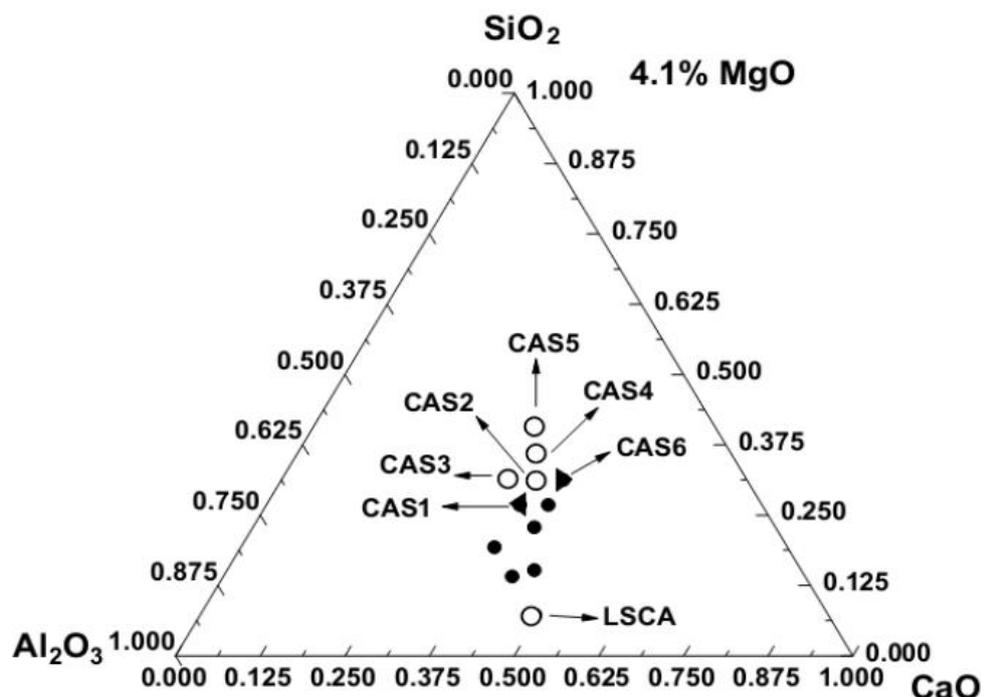


Figura 5: Diagrama de fase do sistema ternário $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{SiO}_2 - 4,1\text{wt}\% \text{MgO}$ apresentado por A. Steimacher [24].

Ao analisar o diagrama, fica evidente que ao traçar uma linha imaginária no sentido vertical para o aumento da concentração de sílica mantendo a razão $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ fixa em aproximadamente 1, uma região crítica de concentração de sílica é observado onde não ocorre vitrificação.

Em seu trabalho de mestrado, J. R. M. Viana [12] investigou a influência da composição do vidro aluminossilicato de cálcio, na formação de diferentes estados de oxidação do terra rara európio (Eu) e do metal de transição titânio (Ti). Para tal, foi preparado matrizes com 7, 34, 50 e 65% de sílica mantendo a razão $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ fixa, dopadas com 2,5% de európio. Por ele foi usado algumas ferramentas de investigação como por exemplo, XANES

(Absorção de raios-X próximo a estrutura da borda), espectroscopia de transmissão óptica, fotoacústica e luminescência, ressonância paramagnética eletrônica entre outras. Viana obteve resultados expressivos ao evidenciar a redução da valência dos íons em análise. Ele atribui esse fato a redução do número de oxigênios não ligado na rede, devido ao aumento da concentração de sílica. Além da verificação da mudança de valência dos íons, Viana sugere que, quando menor a concentração de sílica, o európio divalente ocupa, predominantemente, sítios com alta simetria e forte interação com o campo cristalino.

Em 2012, M. Sandrini [11] em sua dissertação de mestrado, realizou um trabalho complementar ao de Viana, onde procurou contornar o problema da não vitrificação das amostras de aluminossilicato de cálcio com concentração de sílica dentro do intervalo de 7 e 35 % em massa. Para tal, foi produzidas amostras com concentração de 10, 15, 20 e 25% de sílica, utilizando quantidades relativas de fritas dos vidros CAS com 7 e 34% de sílica. Surge então uma alternativa viável quando não ocorrer vitrificação pelo método convencional, a utilização do método de fritas proposto por Sandrini.

As excelentes propriedades ópticas obtidas para amostras vítreas com concentração de SiO_2 , vem motivando a dopagem e o estudo destes com elementos terras raras [24-16].

2.5. PROPRIEDADES GERAIS DOS TERRAS RARA

Apesar de existirem controvérsias na literatura sobre a descoberta dos terras raras, Dean [34] publicou um trabalho onde descreve sobre a descoberta do primeiro elemento do grupo dos terras raras. Dean relata que; na primavera de 1792, o astrônomo, físico, teólogo e professor da Universidade de Toru, Johan Gadolin, recebeu uma pequena quantidade de minerais oriunda de uma pedreira localizada na ilha de Roslaga em Estocolmo, na Suécia. Ele nomeou estes minerais de Ytterbia, em menção ao nome pedreira, e logo teve o nome encurtado para Yttria. Gadolin acabará de descobrir ali, na verdade, o óxido de ítrio e foi o primeiro dos chamados terras raras a serem descobertos.

Há uma confusão associada a esse grupo referente a sua terminologia. Ao contrário do que seu nome sugere, a ocorrência dos íons terras raras na natureza é abundante. O termo “rara” surge devido à dificuldade de separá-los dos minerais que os contêm.

Segundo as recomendações da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) [35], o grupo dos elementos terras raras é composto por metais pertencentes a família dos lantanídeos, grupo III-B da tabela periódica, apresentando número atômico Z

entre 57 e 71. A esses são incluídos o escândio (Sc) e o ítrio (Y), número atômico $Z = 21$ e $Z = 39$, respectivamente, por apresentarem propriedades físico-químicas e características de ocorrências semelhantes aos lantanídeos. A IUPAC recomenda utilizar o termo lantanídeo para os elementos com número atômico entre 57 a 71 (lantânio ao lutécio) e o termo terras raras quando são incluído o escândio e o ítrio aos lantanídeos [36]. Os lantanídeos, por sua vez, apresentam uma distribuição eletrônica de camadas completas do gás nobre Xenônio [Xe], $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$, seguido pelo preenchimento progressivo da camada $4f^N$, onde N é o número de elétron, na qual, pode variar entre 1 e 14. Sendo assim, a distribuições eletrônicas dos lantanídeos fica da seguinte forma; $[Xe]4f^N 6s^2$ e $[Xe]4f^{N-1} 5d^1 6s^2$, como pode ser visto na tabela 5. Para o escândio e o ítrio as configurações eletrônicas são respectivamente $[Ar]3d^1 4s^2$ e $[Kr]4d^1 5s^2$, onde [Ar] é a distribuição eletrônica do Argônio e [Kr] a distribuição eletrônica do Criptônio.

Tabela 5: Configuração eletrônica dos átomos e íons lantanídeos no terceiro estágio de ionização [34].

Número atômico	Elemento químico	Símbolo químico	Configuração eletrônica átomo	Configuração eletrônica do íon trivalente
57	Lantânio	La	$[Xe] 4f^0 5d^1 6s^2$	$[Xe]4f0$
58	Cério	Ce	$[Xe] 4f^2 6s^2$	$[Xe]4f1$
59	Praseodímio	Pr	$[Xe] 4f^3 6s^2$	$[Xe]4f2$
60	Neodímio	Nd	$[Xe] 4f^4 6s^2$	$[Xe]4f3$
61	Promécio	Pm	$[Xe] 4f^5 6s^2$	$[Xe]4f4$
62	Samário	Sm	$[Xe] 4f^6 6s^2$	$[Xe]4f5$
63	Európio	Eu	$[Xe] 4f^7 6s^2$	$[Xe]4f6$
64	Gadolínio	Gd	$[Xe]4f^7 5d^1 6s^2$	$[Xe]4f7$
65	Térbio	Tb	$[Xe] 4f^9 6s^2$	$[Xe]4f8$
66	Disprósio	Dy	$[Xe] 4f^{10} 6s^2$	$[Xe]4f9$
67	Hólmio	Ho	$[Xe] 4f^{11} 6s^2$	$[Xe]4f10$
68	Érbio	Er	$[Xe] 4f^{12} 6s^2$	$[Xe]4f11$
69	Túlio	Tm	$[Xe] 4f^{13} 6s^2$	$[Xe]4f12$
70	Itérbio	Yb	$[Xe] 4f^{14} 6s^2$	$[Xe]4f13$
71	Lutécio	Lu	$[Xe]4f^{14} 5d^1 6s^2$	$[Xe]4f14$

Os elementos terras raras podem ser divididos em dois grupos distintos: Os elementos leves e os pesados. A divisão é baseada em sua divisão (físico-químico) e também em função do raio iônico. Do lantânio ao európio estão os elementos que pertencem ao grupo dos elementos leves, do gadolínio ao lutécio acrescido do ítrio e escândio estão os elementos que pertencem ao grupo dos elementos pesados [36]. O Ce é o terra rara mais abundante na crosta terrestre, chegando a teores iguais ou superiores aos Zn, enquanto que o mais escasso é o Tm, com teores equivalentes aos da prata (Ag) [37].

Os níveis de energia dos elementos terras raras são estabelecidos por meio de três tipos de interações que permite a abertura do nível $4f^N$. O diagrama da figura 6 representa a solução do Hamiltoniano do sistema íon-matriz hospedeiro.

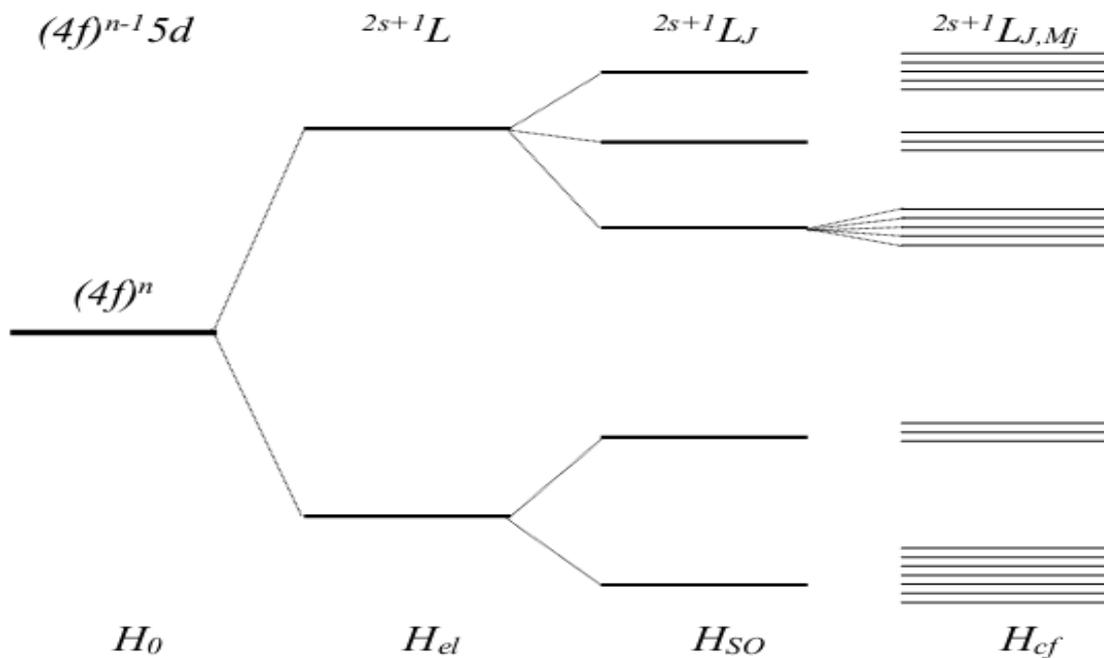


Figura 6: Diagrama dos diferentes termos do hamiltoniano sobre a energia de separação dos níveis do sistema íon-matriz hospedeira [38].

O Hamiltoniano que representa a interação entre os íons e a matriz hospedeira pode ser descrita da seguinte forma:

$$H = H_0 + H_{el} + H_{so} + H_{cf}$$

Considerando que:

H_0 = Hamiltoniano que representa o campo central devido a interação entre o núcleo e os elétrons.

H_{el} = Hamiltoniano que representa a interação entre os elétrons.

H_{so} = Hamiltoniano representativa da interação entre os momentos angulares orbital e de spin.

H_{cf} = Hamiltoniano que representa a interação entre o íon e o campo cristalino, ou campo ligante, da matriz na qual o íon está inserido.

A interação coulombiana, interação entre os elétrons, é a causadora dos termos ^{2S+1}L , onde L representa o momento angular orbital e S o momento angular de spin. A interação spin-orbita (acoplamento Russell-Sanders) é responsável pelos níveis $^{2S+1}L_J$, sendo $J = S+L$, o momento angular total devido a todos os elétrons $4f^N$ do íon, esta combina os estados com diferentes números quânticos, L e S, e as degenerescência do momento angular total são desdobradas em J níveis dados por $|L-S| \leq J \leq |L+S|$.

O campo cristalino por sua vez, ao interagir com 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 do número de elétrons envolvidos e da simetria local.

Devido a algumas peculiaridades das propriedades químicas e físicas, os elementos terras rara apresentam enumeras funções em diversos materiais eletrônicos de uso cotidiano. Nos últimos 30 anos, houve um grande aumento em aplicações dos terras raras, isso se deve, ao grande avanço das indústrias de aparelhos eletroeletrônicos, como celulares, computadores, *notbooks* e *tablets*. Todavia, a aplicação dos terras rara não fica restrita somente a indústria eletroeletrônica. Os terras raras são muito utilizado em outras indústria, como a bélica, automobilística e até a têxtil [36].

2.6. OS ÍONS TERRAS RARA

Os elementos terras raras, geralmente são encontrados no estado trivalente, sendo que nessa configuração tais íons apresentam interessantes propriedades óticas. A configuração trivalente, TR^{3+} , torna os íons mais estáveis quimicamente com as camadas mais externas $5s^2$ e $5p^6$ completamente preenchidas e tendo no seu interior a camada 4f parcialmente preenchida. Com isso, as propriedades espectroscópicas desses elementos são denominadas pelas transições que ocorrem nas camadas internas de um estado 4f para um outro estado 4f ou 5d [11,16].

Os elétrons das camadas mais externas $5s^2$ e $5p^6$ realizam uma blindagem nas camadas mais internas. Ao serem utilizados como dopantes em matrizes cristalinas, os íons terras raras experimentam a ação do campo cristalino ao redor do íon. Entretanto, a ação do campo cristalino nas transições internas da camada $4f$ ($4f^N \rightarrow 4f^N$) minimizada, impondo apenas pequenas perturbações devido a blindagem eletrostática produzida pelas camadas mais externas $5s^2$ e $5p^6$. A figura 7 representa o diagrama dos níveis terras raras trivalente em vidros [16].

As transições entre mesmo níveis do tipo: $4f^N \rightarrow 4f^N$ não são permitidas pelo mecanismo de dipolo elétrico por não envolverem mudanças de paridade, no qual constitui a regra de seleção instituída pela mecânica quântica. Mesmo não sendo permitidas, as transições citadas ocorrem e são verificadas experimentalmente e foram descrita teoricamente pela teoria de Judd-Ofelt. Em 1962, trabalhando de formas independentes, o físico B. R. Judd [39] e o químico G. S. Ofelt [40], propuseram uma teoria na qual consideram estas transições nos íons TR^{3+} como consequência das misturas de estados da configurações $4f^N$, $5d$ e $5g$. Sendo assim, foi introduzido o conceito de transições de dipolo elétrico forçada no nível $4f$. Os trabalhos publicados por ambos representam “um paradigma que tem dominado todos os futuros trabalhos sobre as intensidades de transições de terras raras em soluções e sólidos, até o presente momento” [13].

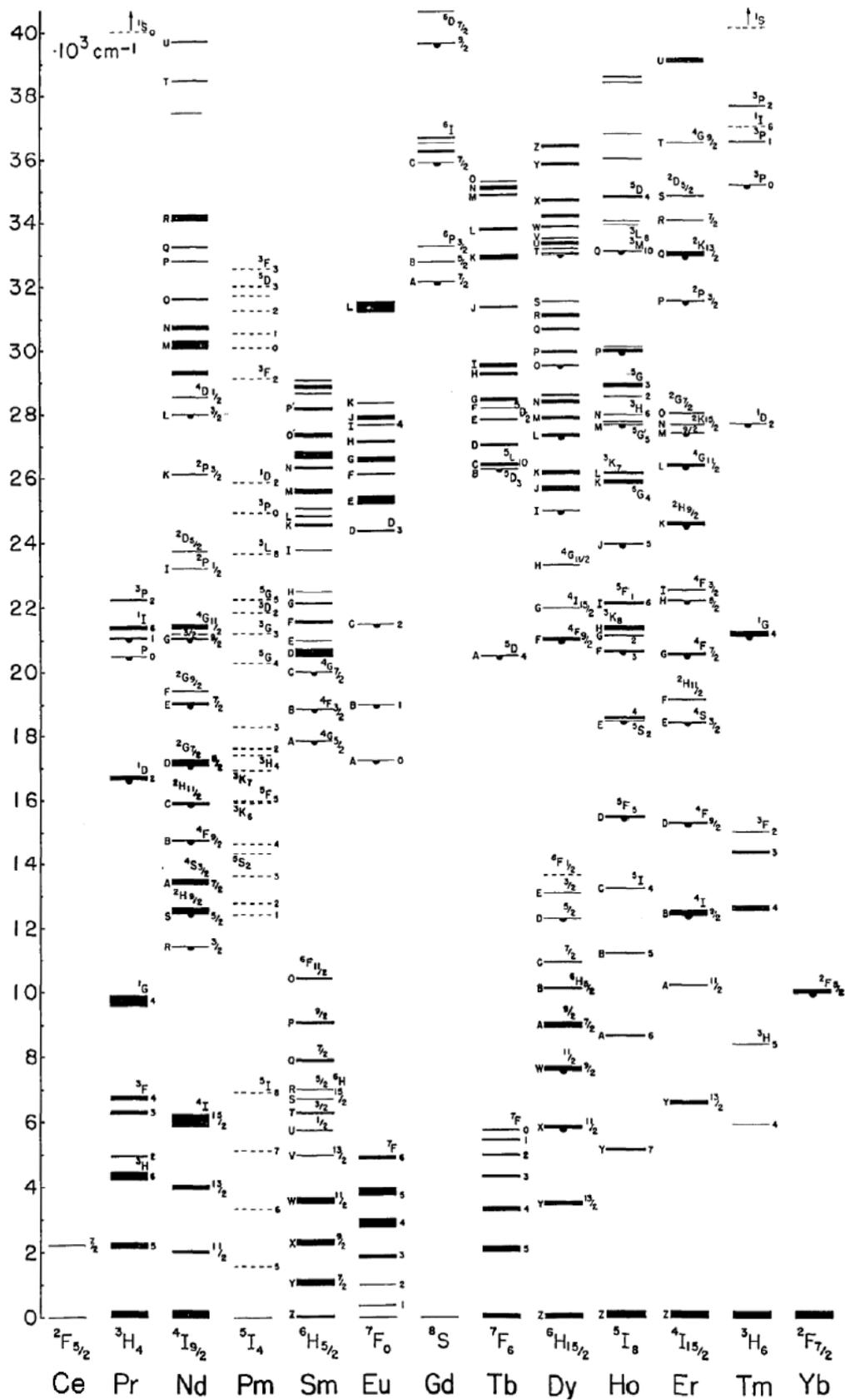


Figura 7: Diagrama parcial dos níveis de energia dos íons terras raras trivalente em vidros, onde o comprimento de onda se encontra em micro metros [41].

Por outro lado, além das transições envolvendo apenas a camada 4f, podem ocorrer transições entre a camada mais interna 4f e a mais externa 5d ($4f^N \rightarrow 4f^{N-1} 5d$), sendo que essas transições são permitidas por paridade, que por sua vez, geram bandas alargadas de absorção e emissão, da ordem de 2000 cm^{-1} [44].

2.7. TEORIA DE CAMPO CRISTALINO

A teoria de campo cristalino foi introduzida por Hans Bethe [42] no ano de 1929 e mais tarde, no ano de 1935, Van Vleck realizou algumas modificações na teoria lançada por Bethe. A teoria proposta por Bethe faz uma abordagem bem sucinta da formação dos compostos de coordenação, possibilitando visualizar os efeitos sofridos sobre os orbitais devido aos ligantes. Essa teoria foi utilizada quase que exclusivamente por físicos durante cerca de vinte anos, somente a partir da década de 50 é que alguns químicos começaram a usá-la intensivamente.

Para melhor compreender as interações responsáveis pelo campo cristalino, é necessário conhecer as relações geométricas e espaciais dos orbitais envolvidos na formação dos compostos, sendo assim, segue ilustradas na figura 8 a forma angular dos orbitais *d* e suas respectivas representações.

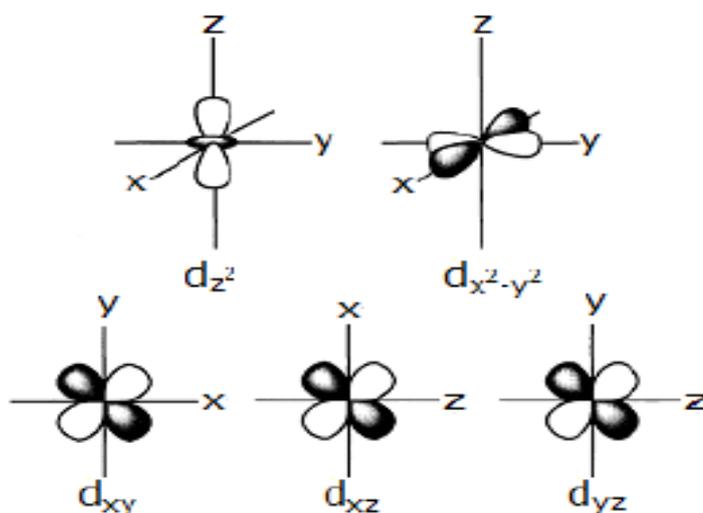


Figura 8: Representação da distribuição angular dos orbitais d [44].

A teoria de campo cristalino tem como pressuposto básico, admitir que a interação metal-ligante é puramente de natureza eletrostática. Os ligantes (ou os pares eletrônicos

ligantes) são representados por cargas pontuais negativas, que em uma geometria tetraédrica (comumente encontrada em complexos com metais de transição), assumem a posição central das faces de um cubo [11,12], figura 9.

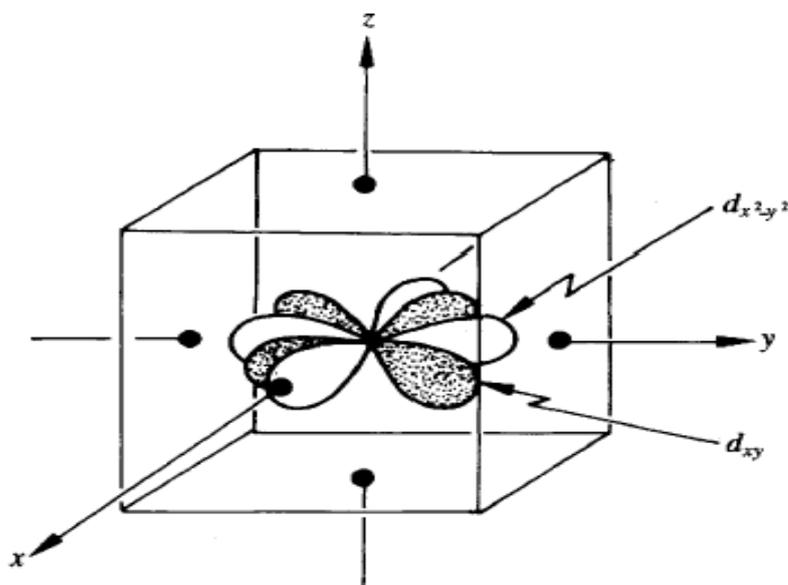


Figura 9: Esquema representativos da posição dos ligantes (pontos) em torno dos orbitais d de um íon em uma simetria octaédrica [11].

Por conta do posicionamento, os ligantes interagem mais fortemente com os elétrons dos orbitais dx^2-y^2 e dz^2 - maior densidade sobre os eixos coordenados - e menos intensamente com os elétrons dos orbitais d_{xy} , d_{yz} e d_{zx} - pois ficam sobre os eixos coordenados. Devido a simetria da geometria octaédrica, os orbitais d_{xy} , d_{yz} e d_{zx} são energeticamente equivalentes, assim como os orbitais dz^2 e dx^2-y^2 . Vale ressaltar que no caso de um íon livre, os cinco orbitais d são degenerados, ou seja, possuem a mesma energia [11,12].

A interação dos elétrons contidos no orbital d com o campo cristalino quebra a degenerescência do nível d , provocando a separação desse orbital em dois novos grupos com diferentes energias, simbolizados por t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} e d_{zx}) e e_g (dx^2-y^2 e dz^2), como pode ser visto na figura 10.

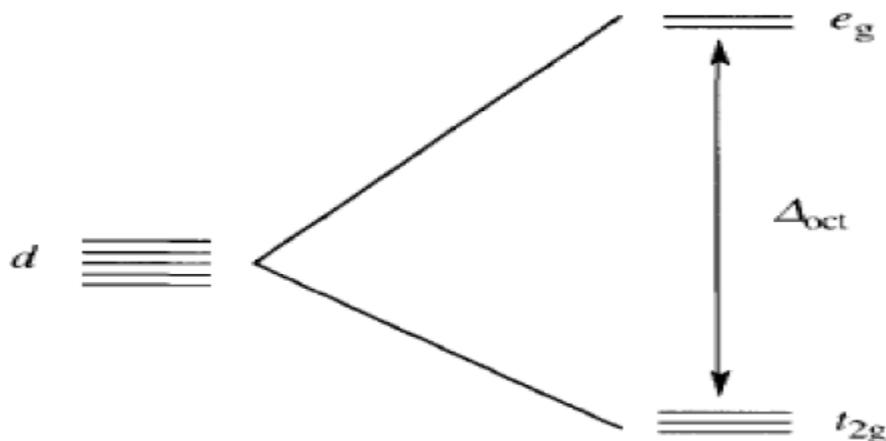


Figura 10: Ilustração da quebra de degenerescência do orbital d devido a interação com o campo cristalino [11].

A diferença energética entre o nível d de um íon livre e o nível não degenerado menos energético do grupo t_{2g} é de $-4Dq$, por outro lado a diferença do nível d com o nível não degenerado mais energético do grupo e_g é $6Dq$, de forma que a diferença entre os novos níveis seja $\Delta_{oct} = 10Dq$, onde q é a carga do ligante e D é um parâmetro relacionado com a geometria do sistema [11].

Ao considerar o caso mais simples, um átomo com apenas um elétron no orbital d (caso do titânio trivalente), onde o mesmo ocupa o estado de menor energia, sendo igualmente provável a ocupação de cada um dos três orbitais do grupo t_{2g} . Este elétron ao absorver uma quantidade de energia $E = \Delta_{oct}$, absorção de um fóton por exemplo, faz com que ocorra a promoção desse elétron para um dos orbitais do grupo e_g . O espectro de absorção para esse caso apresentaria, uma linha estreita e bem definida correspondente a essa transição. Todavia, em uma rede os átomos vibram em torno de posições de equilíbrio, resultando em repulsões entre ligantes e metais de transição fazendo com que o valor de Δ_{oct} também seja variável. Sendo assim, os fótons incidentes em um determinado material encontram moléculas em toda a parte do ciclo vibracional, podendo a luz ser absorvida em um largo intervalo de frequências. Isso implica que, no espectro de absorção, ao invés de uma linha estreita e bem definida, apareça uma banda larga referente à absorção [11].

Seguindo a mesma linha de raciocínio feita para a geometria octaédrica, é possível verificar a quebra de degenerescência do orbital d no caso em que a simetria seja tetraédrica. Ao diminuir a simetria, octaédrica para tetraédrica, há uma inversão dos níveis t_{2g} e e_g e uma nova distribuição de energia é obtida.

Considerando a interação elétron-elétron, os níveis de energia referente ao campo cristalino são desdobrados em novos níveis. Os grupos são representados por $3T1g$, $3T2g$ e

3A_{2g}, onde T indica que o grupo é triplamente degenerado, A não degenerado, 3 indica a multiplicidade e 1g e 2g estão relacionados a propriedades de simetria do grupo [11].

A abordagem descrita é referente a aproximação de campo forte no qual considera a priori a interação dos elétrons do nível *d* com o campo dos ligantes, e posteriormente a interação entre os elétrons dentro do próprio nível. Em contraste com a aproximação de campo forte, a aproximação de campo fraco considera apenas as interações entre os elétrons enquanto o campo cristalino é visto apenas como uma perturbação.

2.8. MATERIAIS LUMINESCENTES

Os material luminescente são caracterizados por emitir radiação eletromagnética a partir de estados eletrônicos excitados. A radiação eletromagnética emitida por um material luminescente é geralmente na faixa da luz visível, sendo possível obter emissões em outras regiões como ultravioleta e infravermelho [44].

O decaimento de elétrons de algum estado eletrônico excitado é denominado de luminescência. Quando essa emissão é estimulada por radiação eletromagnética, o fenômeno é conhecido como fluorescência ou fosforescência. No caso em que a emissão se encerra instantaneamente após a interrupção do estímulo luminoso, esse fenômeno é denominado de fluorescência. Em contra partida, fenômenos dito fosforescentes são aqueles que mesmo depois de cessado o estímulo luminoso a emissão ainda se mantém por um tempo, como pode ser visto na figura 11.

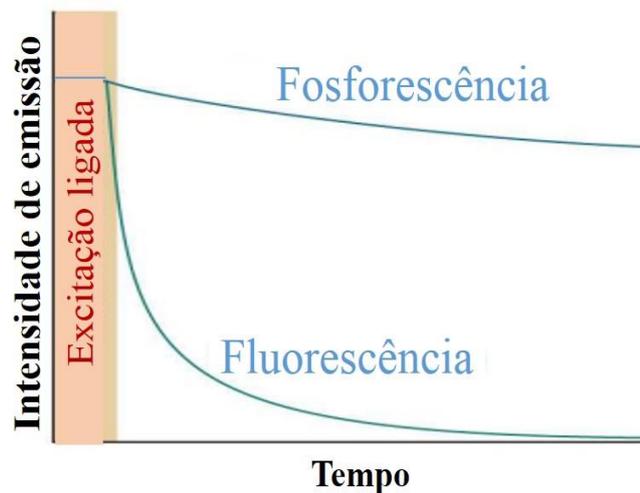


Figura 11: Observação empírica da distinção entre fluorescência e fosforescência. A primeira se extingue no instante em que é removida a excitação. A segunda diminui a intensidade com o tempo depois de removido a excitação. Figura adaptada de [45].

Ao incidir radiação eletromagnética em uma molécula de tal forma que os elétrons da camada de valência absorvam essa radiação, para tal, a energia da radiação incidente deve ser exatamente a mesma que a diferença entre os níveis de energia envolvidos, ou seja, $h\nu = E_2 - E_1$. Depois de absorver esse fóton, o elétron pode passar de um estado de menor energia para um estado de maior energia, esse processo é denominado de absorção. O regresso do elétron para o estado de menor energia pode ocorrer por meio de duas maneiras: Quando essa transição ocorre com a emissão de fótons, onde a energia dessa radiação emitida deve ser exatamente igual à energia absorvida pela molécula, denominamos de transição radiativa. O processo de emissão radiativa tem como concorrente o processo de emissão não radiativa, que faz com que o elétron excitado regresse a um estado de menor energia (podendo ser o estado fundamental) sem emissão de radiação eletromagnética. Neste processo, a energia absorvida é convertida em calor, gerando vibrações na matriz hospedeira. Com o propósito de criar materiais luminescentes eficientes, se torna necessário diminuir ao máximo o processo de emissão não radiativa [44].

Para melhor compreender os motivos desse comportamento, assim como as características do espectro, considere o diagrama de energia ilustrado na figura 12

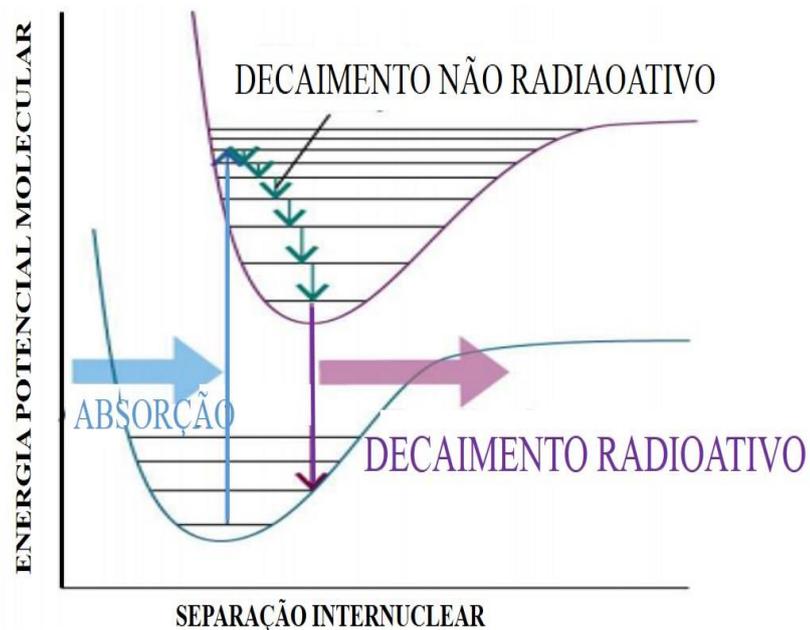


Figura 12: Sequência de passos que levam a luminescência. Figura adaptada de [45].

Também chamado de fósforo, o material luminescente é classificado pelo modo em que é excitado. Quando um dado material é excitado por meio de uma radiação eletromagnética (geralmente no ultravioleta) é conhecido como fotoluminescência. Catodoluminescência excitado por meio de um feixe de elétrons, eletroluminescência por meio de uma tensão elétrica, triboluminescência quando aplicado uma energia mecânica (por exemplo, trituração). Raio-X luminescência, o próprio nome já diz, raio-X como meio de excitação, quimiluminescência pela energia gerada em uma reação química, dentre outros métodos [44].

2.9. ÍONS TERRAS RARA EM MATRIZ VÍTRICA

Quando adicionados a uma matriz vítrea, estes são chamados de dopantes, tem como finalidade controlar a emissão de luz em um comprimento de onda específico ou até mesmo com uma energia específica de forma estável para a produção de lasers de estado sólido e amplificadores óticos. Os íons terras raras quando incorporados a uma matriz vítrea apresentam, normalmente bandas largas de fluorescência ao ser comparadas com o que ocorre

com o mesmo ao ser incorporado a matriz cristalina. Isso se deve ao fato de que o campo cristalino em vidros não é bem definido.

Uma gama de trabalhos vem sendo realizados com vidros dopados com diversos elementos do grupo das terras raras, na qual os mais utilizados são: Eu^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} , Nd^{3+} Ho^{3+} entre outros. Cada dopante é responsável pela emissão de luz em energia e comprimento de onda específico.

2.9.1. UTILIZAÇÃO DE ÍONS TERRAS RARA PARA GERAR LUZ BRANCA

Pesquisas envolvendo materiais luminescentes capazes de produzir luz branca (LB) e display eletrônicos, como fonte de luz branca, baseado em diodos emissores de luz (light-emission-diodes – LED's) vêm ganhando força nos últimos anos. LED's apresentam uma alta eficiência de conversão de energia elétrica em energia luminosa, sendo de grande interesse para a economia de energia, sem mencionar que estes materiais apresentam maior durabilidade e não são prejudiciais ao meio ambiente.

Luz é a porção do espectro eletromagnético visível ao olho humano [46], com comprimento de onda na região entre 400-700nm. O olho humano capta esse estímulo e por meio de três sensores, com diferentes sensibilidades, gera um sinal elétrico e o envia ao cérebro. Para definir a cor branca nosso cérebro precisou calibrar tais sensores, por isso a fonte de luz “padrão” foi aquela mais abundante, a luz solar.

Como já mencionado, dois métodos para a obtenção de luz branca a partir de LED's são costumeiramente utilizados. Combinação de LED's que apresentam emissões em diferentes comprimentos de onda e combinação de um LED capaz de emitir luz na região do azul ou violeta com a luminescência de um material excitado por este LED. No primeiro caso, o espectro é constituído por picos o que difere significativamente do espectro da luz solar. No segundo, a existência da larga banda de luminescência faz com que os espectros se aproxime da luz solar. O baixo custo e o alto brilho vem fazendo com que fabricantes se interessem por tal método. Os elementos terras raras e metais de transição surgem como principais candidatos a materiais luminescentes capazes de auxiliar na geração de luz branca.

Na literatura, alguns trabalhos são encontrados onde é dada uma atenção especial aos materiais dopados com as terras raras [7, 14 e 15]. A maioria dos LED's comerciais tem-se baseado na combinação de um LED azul (~450nm) e um material fosforo capaz de gerar uma banda larga de emissão na região do amarelo (~550nm), sendo o íon Ce^{3+} o fosforo mais utilizado. Essa emissão é intensa o suficiente para completar a luz residual do LED que atravessa o material fósforo, sendo assim, emitindo luz branca. Todavia, nos dispositivos

utilizados atualmente existe uma predominância da emissão do LED azul ou ultravioleta e uma deficiência significativa na região do vermelho [47]. Assim sendo, grandes esforços tem sido dedicados à obtenção de novos materiais fluorescentes, que possibilitam a melhoria da eficiência e da qualidade espectral das fontes de luz branca.

Os vidros dopados com íon európio [14, 15], em particular, aparecem como uma alternativa de material que possa ser utilizado como fósforo para geração de luz branca.

2.9.2. ÍONS DE EURÓPIO EM VIDROS

O elemento químico Európio pertence ao grupo dos terras raras e é representado na tabela periódica pelo símbolo Eu. Seu número atômico é 63 e apresenta a seguinte configuração eletrônica: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 4f^7 6s^2$ podendo ainda ser encontrado da seguinte forma: $[Xe]4f^7 6s^2$, onde $[Xe]$ é a configuração eletrônica do gás nobre xenônio. O európio possui estado de oxidação do tipo +2, +3 e +4 [36]. Tal elemento não é encontrado livre na natureza, porém existem muitos minerais que o contém.

Devido a suas propriedades luminescentes, os vidros dopados com európio tem sido motivo de muito estudo nos últimos anos. Por conta disso, nesses últimos anos, o número de trabalhos publicados em torno desse assunto tem aumentado.

O európio apresenta uma blindagem eletrônica na camada 4f ocasionada pelas camadas mais externas $5s^2$ e $5p^6$, fazendo com que os elétrons opticamente ativos da camada 4f, sofram apenas pequenas interações com o campo ligante, de tal forma que seu espectro de absorção seja semelhante a de um íon livre. Ao ser encontrado no estado de valência 2+, tendo suas transições de energia permitidas por paridade e habitualmente observada para baixas energias, o európio apresenta transição eletrônica com o nível fundamenta $4f^7$ e os níveis opticamente ativos $4f^6 5d$. Os níveis do Eu^{2+} não apresentam blindagem dos níveis, como já dito anteriormente, fazendo com que as interações dos elétrons com o campo ligante do vidro seja mais intensa, sendo assim as bandas de absorção e emissão geradas serão mais largas ao serem comparadas com as respectivas bandas do Eu^{3+} . A figura 13 apresenta a diferença entre os níveis de energia do Eu^{2+} e Eu^{3+} [16].

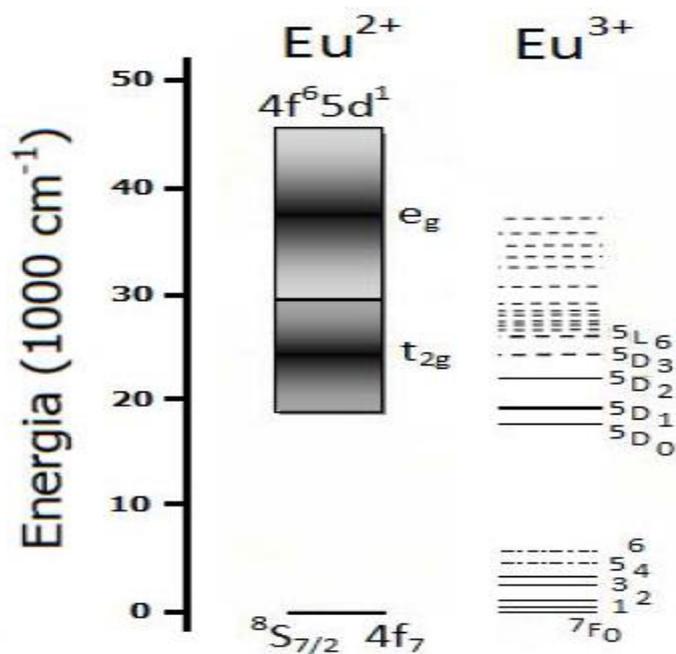


Figura 13: Representação ilustrativa dos níveis de energia para o Eu^{2+} e Eu^{3+} [16].

Por sua vez, quando o európio perde três elétrons ele se encontra no estado de valência $3+$, os níveis de energia são desdobrados devido a influência das interações repulsivas entre os elétrons, do acoplamento spin-orbita e das interações com o campo cristalino no qual se pode quebrar a degenerescência dos níveis em até $2J+1/2$ subníveis nos casos em que o número de elétrons f for ímpar e $2J+1$ caso o número de elétrons for par. O desdobramento dos níveis de energia para o Eu^{3+} está ilustrado na figura 14 [16].

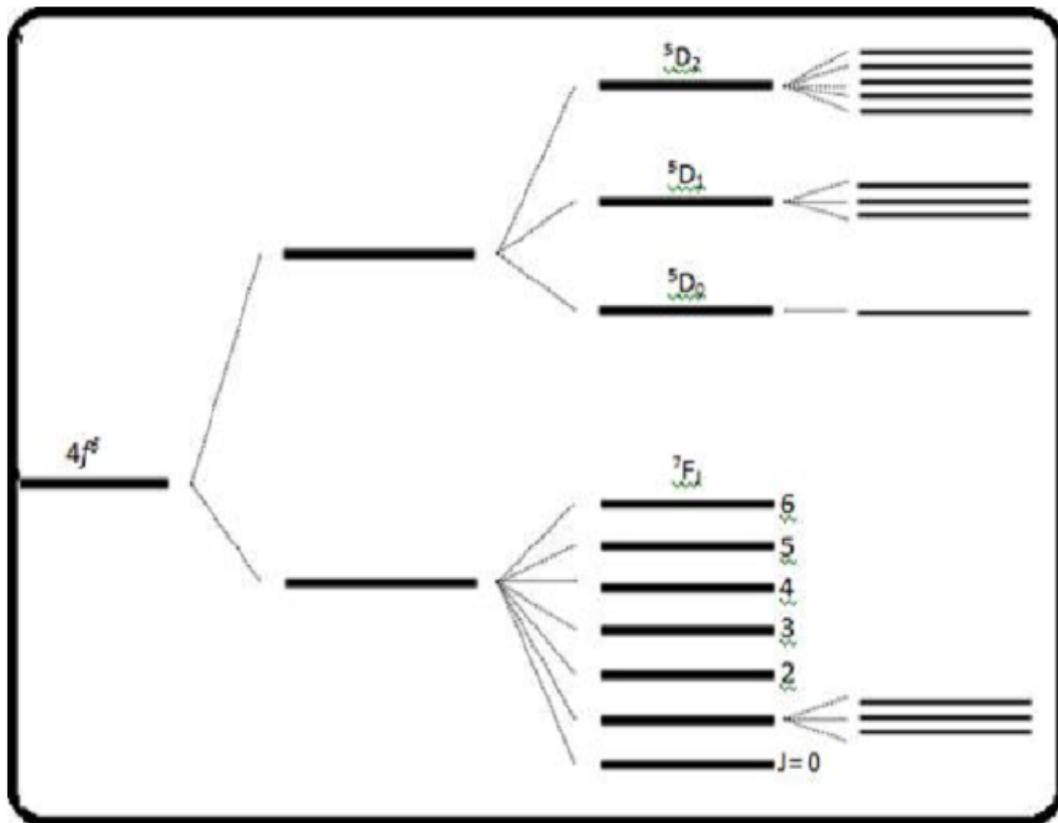


Figura 14: Ilustração esquemática da quebra de degenerescência dos níveis de energia associado a configuração $4f^6$ do Eu^{3+} , onde estão representadas os desdobramentos devido as repulsões eletrônicas, acoplamento spin-orbita e efeitos do campo cristalino [11].

2.9.3. UTILIZAÇÃO DO ÍON EURÓPIO PARA GERAR LUZ BRANCA

Alguns trabalhos na literatura apontam o európio como sendo um material muito promissor para geração de luz branca artificial. A configuração eletrônica do európio é $[\text{Xe}] 4f^7 5d^0 6s^2$. Ao ser incorporado em matriz oxida o mesmo pode assumir a forma divalente ou trivalente, como já visto anteriormente. No caso trivalente, Eu^{3+} a emissão corresponde é a $4f^6 \rightarrow 4f^6$, transição que consiste em linhas nítidas na região vermelha que são praticamente independente da intensidade do campo da matriz. Por outro lado, no caso divalente, a emissão corresponde a $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$, ampla transição na região azul esverdeada. Neste último caso, a banda de emissão são comumente amplas e depende fortemente da interação com o campo da matriz.

S. M. Lima e colaboradores [48], utilizaram vidros aluminossilicato de cálcio dopados com íon európio e por meio de técnicas espectroscópicas concluíram que é possível ajustar o comprimento de onda de emissão, alterando o comprimento de excitação, quando este é excitado na região UV-Visível. Em outro trabalho, S. M. Lima e colaboradores [14]

obtiveram resultados expressivos ao afirmarem que ao alterar o comprimento de onda de excitação dos vidros LSCAS dopados com íon Eu^{2+} é possível ajustar a emissão de verde ao laranja. Bandas de emissão alargadas e ajustáveis na região do visível potencializam a aplicação deste íon fazendo com que seja tal seja um fosforo promissor no sentido de desenvolvimento de dispositivos de iluminação inteligente.

3. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras vítreas utilizadas neste trabalho foram fornecidas pela Dr. Aline M. Farias [16], as quais foram utilizadas em seu trabalho de doutorado. Portanto, será apresentado um resumo da preparação das amostras e mais detalhes podem ser encontrados na tese de doutorado de A. M. Farias [16].

As amostras foram preparadas em forno a vácuo o qual opera em altas temperaturas, até 1600°C . A figura 15 mostra foto e um esquema detalhado dos principais componentes que o compõe.

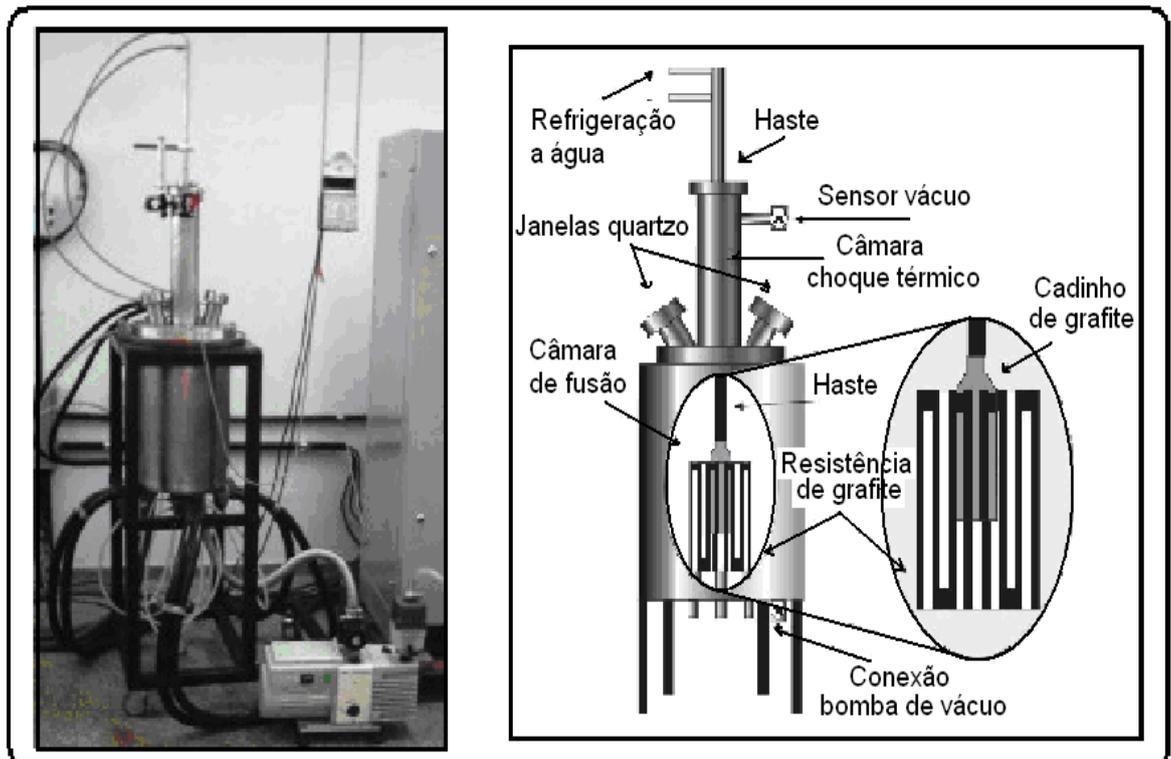


Figura 15: A esquerda: foto do forno utilizado. A direita: ilustração dos principais componentes do sistema [16].

O forno apresenta dois compartimentos: a câmara de fusão, localizada na parte inferior a tampa, onde se encontra a resistência de grafite e uma blindagem térmica feita com dois cilindros concêntricos, um externo de níquel e um interno de grafite, separados por lã do mesmo. O outro compartimento, localizado sobre a tampa, é a câmara de choque térmico. Uma haste móvel que mantém suspenso o cadinho de grafite de alta densidade, é utilizada para mover rapidamente o cadinho para a parte superior, ocorrendo assim o choque térmico. Ambos os compartimentos possuem paredes duplas em aço inox e sistema de refrigeração por meio de circulação de água a alta pressão, possibilitando que a temperatura do mesmo atinja 1600°C. A resistência é alimentada por uma fonte Faraday Equipamentos Elétricos LTDA de corrente alternada com potência máxima de 30 KVA, onde é feito o controle da corrente e tensão. O sistema possui uma bomba d'água Schneider, modelo MEBR2230, responsável pela circulação da água do sistema de refrigeração ao forno. O processo de obtenção de vácuo é realizado de forma lenta, evitando que a mistura seja expelida do cadinho causando a perda da amostra. Foi utilizado uma bomba de vácuo Edwards, modelo RV8 e um manômetro HPS Division, modelo Pirani 917, a fim de monitorar a pressão interna do forno durante o processo de preparação das amostras.

As amostras utilizadas neste trabalho foram vidros aluminossilicato de cálcio com concentração de sílica variando entre 7 a 65% em massa, dopados com 2,5% de Eu_2O_3 . A maioria da amostras é proveniente da fusão direta da mistura dos precursores, exceto as com concentrações de sílica de 10, 15 e 20% em massa, as quais foram obtidas por meio da refusão de quantidades adequadas de fritas das amostras com 7% (LSCAS) e 34% (CAS34) de sílica. Foram preparadas amostras contendo 6 gramas, utilizando reagentes de alta pureza (igual ou maiores que 99,99%), pesados em uma balança analítica com precisão de 0,01mg [16].

As tabelas 6 e 7 apresentam as composições nominais das amostras obtidas pela fusão direta dos precursores e as quantidades das amostras LSCAS e CAS34 utilizadas no método de fritas, respectivamente.

Tabela 6: Composição das amostras do conjunto de vidros aluminosilicato de cálcio dopados com 2,5% de Eu_2O_3 , onde a concentração de sílica variou de 7 a 65% em massa [11].

Amostra	CaO	Al₂O₃	SiO₂	MgO	Eu₂O₃
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	35,7	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	25,06	19,16	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	17,06	12,16	64,17	4,1	2,5

Tabela 7: Relação das quantidades de cada amostra precursora para a produção das amostras obtidas pelo método de fritas [11].

Amostra	C (% NOMINAL DE SiO₂)	X(LSCAS)	(1-X) (LSCAS)
CAS10	10	0,889	0,111
CAS15	15	0,704	0,296
CAS20	20	0,519	0,481

A figura 19 abaixo mostra as fotos das fatias polidas (a) das amostras LSCAS, CAS34, CAS50 e CAS65 e (b) das amostras CAS10, CAS15 e CAS20 dopadas com 2,5% em massa de Eu_2O_3 .

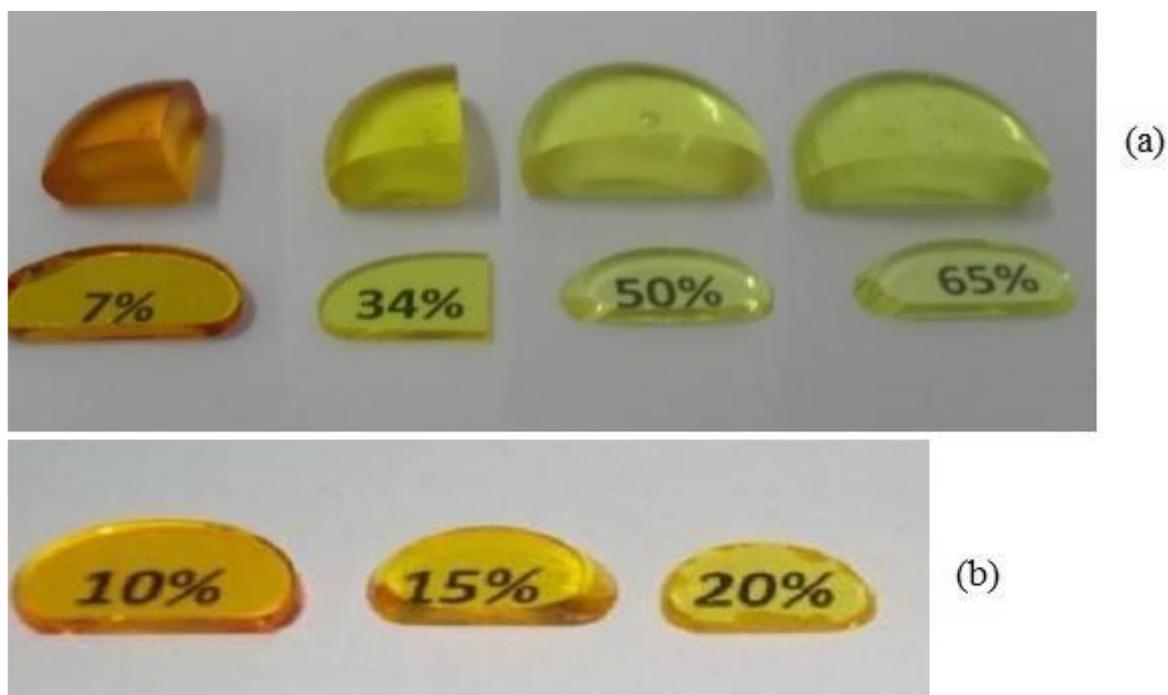


Figura 16: (a) Foto das amostras LSCAS, CAS34, CAS50 e CAS65 dopadas com 2,5% em massa de Eu_2O_3 obtidas pela fusão direta dos precursores. (b) Foto das amostras CAS10, CAS15, CAS20, obtidas pelo método de fritas [16].

É possível notar que com a variação de sílica na composição do material há também uma mudança na coloração das amostras, partindo da cor alaranjada quando adicionado 7% em massa de sílica passando para um tom amarelado a medida que é aumentado a concentração até chegar a um tom esverdeado quando a concentração de sílica é de 65%. Por fim as amostras foram cortadas com espessura de aproximadamente 2mm e polidas de forma a eliminar riscos que pudessem influenciar nas medidas.

4. DESENVOLVIMENTO DO APARATO EXPERIMENTAL E RESULTADOS

Este trabalho tem como objetivos específicos a montagem, automação e caracterização de um aparato para estudos de propriedades luminescentes, em particular espectroscopia de emissão e excitação, e a partir destes a obtenção dos mapas de emissão/excitação. Assim, optou-se por descrever separadamente, neste capítulo, a teoria básica necessária para a compreensão dos efeitos estudados, a montagem, automação e caracterização do sistema. Por fim apresentamos os resultados obtidos nas amostras dos vidros Aluminosilicato de Cálcio dopadas com Eu_2O_3 comparando-os a resultados anteriormente obtidos no *Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents* (LPCML), na *Université Claude Bernard Lyon 1* visando checar precisão e confiabilidade do aparato desenvolvido.

4.1. LUMINESCÊNCIA

Em um experimento de luminescência podemos obter informações sobre o diagrama de níveis de energia do sistema, o qual, como discutido anteriormente, é resultado das interações Coulombianas (núcleo-elétron, elétron-elétron), interação spin - orbita, interação com o campo cristalino etc.

Nos estudos de fotoluminescência, em particular, são comumente realizados experimentos de emissão e/ou de excitação. No primeiro, a amostra é excitada com uma radiação monocromática, ou seja, com intervalo de comprimento de onda (ou energia) fixo e são monitoradas as diferentes bandas de emissão correspondentes aos diferentes níveis de energia intermediários. No segundo, escolhe-se uma banda de emissão, cuja intensidade é monitorada em função da energia, ou comprimento de onda, da radiação incidente, sendo possível assim, estudar o esquema de níveis do íon ativo, bem como possíveis efeitos de transferência de energia entre matriz e dopante ou entre co-dopantes.

A partir dos espectros de excitação e emissão pode-se obter uma representação bidimensional, denominada mapa de emissão/excitação, que permite visualizar as regiões espectrais que possibilitam a otimização das propriedades luminescentes. Esta representação tem se mostrado muito útil no estudo de materiais com mais de um centro emissor, como em materiais co-dopados, ou dopados com íons que apresentam diferentes estados de oxidação,

ou em materiais fósforo destinados a produção de luz branca [14, 15], nos quais almeja-se emissões na região visível do espectro eletromagnético que se assemelhem a radiação solar (radiação natural).

4.2. ARRANJO EXPERIMENTAL

O arranjo experimental usado para se obter o espectro de luminescência por excitação laser é ilustrado na figura 17.

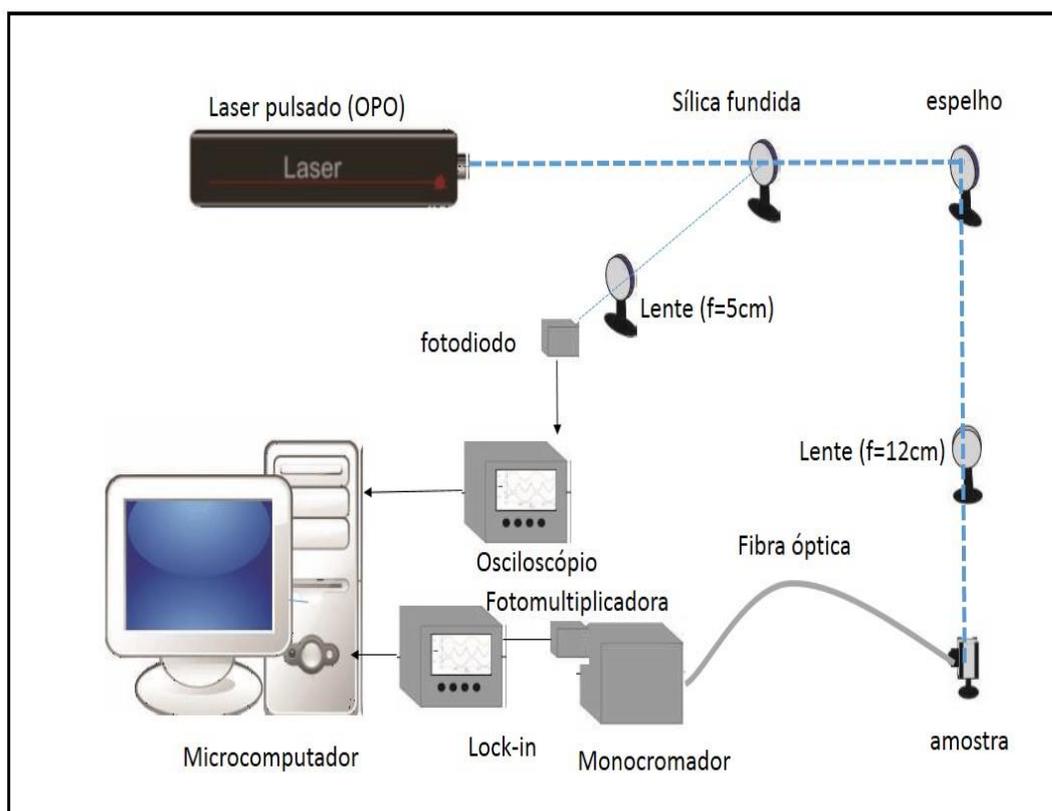


Figura 17: Montagem para as medidas de luminescência a fim de se obter os mapas espectros de excitação/emissão.

Nesta montagem foi utilizado como fonte de excitação um laser pulsado OPO (*Optical Parametric Oscillator*) modelo OPOTEK HE355LD o qual opera no intervalo de 410 a 2400nm, com frequência máxima de pulso de 20Hz, largura de 7ns, diâmetro podendo variar de 3 a 4mm e pico máximo de energia de 4,3mJ. O OPO apresenta uma curva de emissão característica cuja intensidade do laser depende fortemente do comprimento de onda da

radiação emitida, além disto, a potência de saída deste dispositivo pode variar consideravelmente dependendo de parâmetros externos, como temperatura. Para corrigir estes efeitos e controlar a intensidade da radiação incidente na amostra, o feixe incide em uma janela ótica de sílica fundida e o feixe refletido (cerca de 5% do incidente) é focalizado por uma lente de distância focal 5cm em um fotodiodo acoplado a um osciloscópio (Tektronix TDS2022C) no qual o valor médio da potência do laser para cada comprimento de onda utilizado é monitorado. O feixe transmitido pela janela de sílica fundida é refletido por um espelho e focalizado na amostra por uma lente de distância focal de 10cm. A luminescência da amostra é coletada por uma fibra óptica posta de tal forma a fazer um ângulo de 90 graus com o feixe incidente, a outra extremidade da fibra está posicionada na entrada do monocromador (Newport modelo 77780). Conectado ao monocromador se encontra a fotomultiplicadora (Newport modelo 70693), o sinal é coletado e pré amplificado por uma fonte. O sinal pré-amplificado é direcionado a um amplificador *Lock-in* (Stanford, modelo SR830DSP) afim de selecionar o sinal com a mesma frequência do sinal incidente, com isso pode-se minimizar ruídos que possa influenciar na medida.

Para controle dos equipamentos e aquisição dos dados foi desenvolvido uma rotina em LabView®, a qual encontra-se detalhada no apêndice A. Esta rotina permite o controle do laser de excitação (OPO), do monocromador e a leitura do Lock-in e osciloscópio, possibilitando assim as medidas dos espectros de emissão e excitação.

Todos os dados colhidos são automaticamente corrigidos simultaneamente, ao longo da medida pela intensidade do pulso refletido e também pelo espectro de resposta do sistema no qual foi utilizando uma lâmpada de tungstênio, cujo o espectro de emissão desta é conhecido, para tal foi utilizado-se o arranjo experimental ilustrado na figura 18.

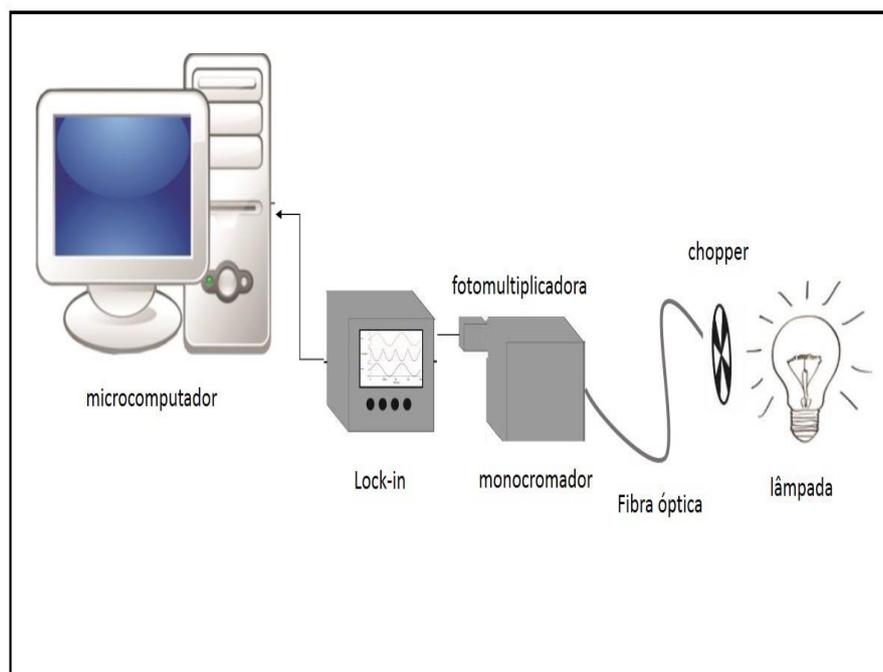


Figura 18: Esquema ilustrativo utilizado para realizar a calibração do sistema.

A resposta do sistema é obtido da seguinte forma: é posta uma lâmpada de tungstênio no lugar da amostra. Usando as configurações do sistema da forma em que serão realizada as medidas de espectroscopia de emissão e excitação, é medido o espectro de emissão da lâmpada, onde chamamos de espectro de emissão experimental da lâmpada. Com o auxílio do programa computacional Origin®, o espectro experimental é normalizado pelo máximo e dividido pelo espectro teórico da lâmpada, o resultado obtido foi denominado de resposta do sistema (salvo em arquivo .dat). Este arquivo é utilizado pela rotina de aquisição de dados para corrigir a intensidade de emissão do espectro de luminescência que está sendo gerado.

Para a obtenção dos mapas de excitação/emissão foram medidos os espectros de emissão para uma sequência de comprimentos de ondas de excitação, onde foi adotado um passo de 5nm. Os mapas são gerados com o auxílio do programa computacional Origin®.

Utilizando o mesmo arranjo experimental, é possível obter espectros de excitação. Neste caso é fixado o comprimento de onda de emissão, monitorando sua intensidade variamos o comprimento de onda de excitação. Tal espectro permite-nos identificar o melhor comprimento de onda do espectro para uma determinada emissão.

4.3. RESULTADOS

Alguns materiais ao serem utilizados como dopantes podem apresentar diferentes estados de oxidação, e em muitos casos há a coexistência de diferentes valências em uma mesma matriz [11]. O Eu, por exemplo, pode apresentar dois estados de oxidação (2+ e 3+) dependendo da matriz hospedeira, das condições de preparação da amostra, etc.

A espectroscopia de luminescência é uma ferramenta com enorme potência para distinguir a presença de diferentes valências de íons em materiais luminescentes. O Eu^{2+} em materiais sólidos apresenta uma banda larga de emissão, referente à transição $4f^65d \rightarrow 4f^7$. O Eu^{3+} , por sua vez, apresenta picos estreitos de emissão na região do vermelho, referente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ dentro do nível 4f, onde J pode obter os valores 0, 1, 2, 3 e 4 [49].

A figura 19 mostra os espectros obtidos para a amostra de aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica, LSCAS, com excitação em diferentes comprimentos de onda.

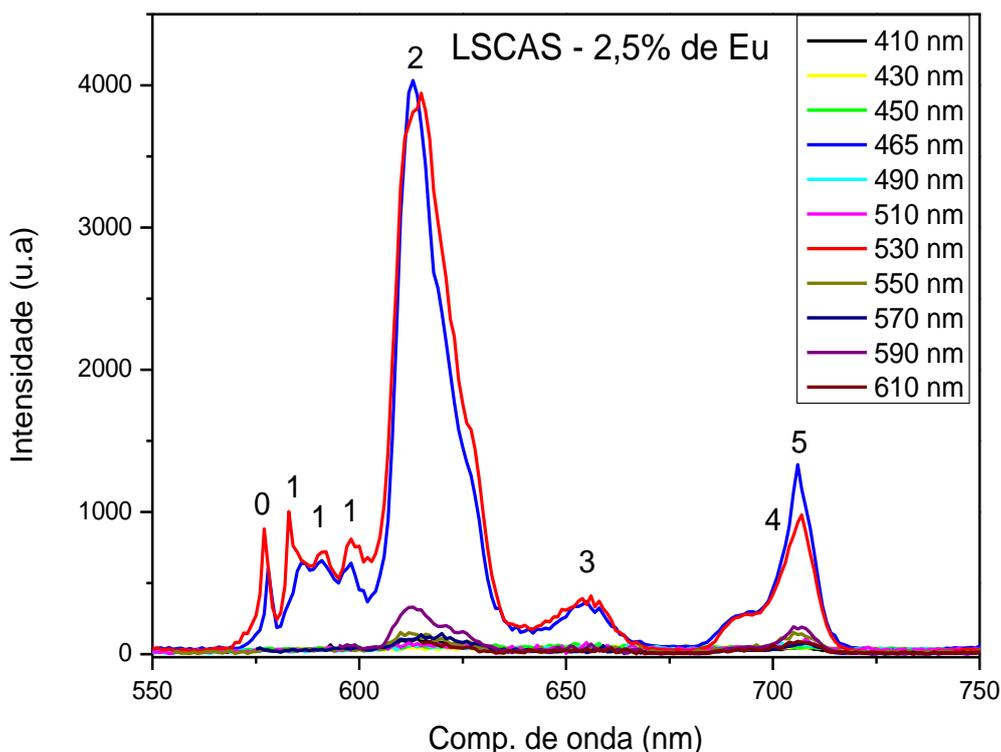


Figura 19: Espectros de emissão do vidro LSCAS dopado com 2,5% de európio em diferentes comprimentos de onda de excitação. Os números 0, 1, 2, 3, 4 e 5 indicam o valor de j para as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$.

Ao observar a figura 19, notam-se os picos estreitos referente as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ característico do íon Eu^{3+} , um significativo aumento na intensidade de emissão para a excitação da amostra com comprimentos de onda de 465 e 530nm, este fato se deve à absorção ressonante dos níveis 5D_2 e 5D_1 ilustrados no diagrama de níveis para o Eu^{3+} mostrado na figura 13, e será melhor discutido ao analisar os mapas de excitação/emissão abaixo.

Estudos recentes realizados durante o doutorado de A.M. Farias [16] mostraram, para esta amostra, uma larga banda de emissão sobreposta ao espectro do Eu^{3+} , o qual foi atribuído à presença do Eu^{2+} , no entanto esta banda é mais intensa com excitação próximo a 350nm, o qual está fora do intervalo utilizado neste trabalho. Em outro trabalho realizado recentemente, Sandrini [11] utilizando a técnica de absorção de raios-X (XANES), técnica muito utilizada para a determinação da valência dos íons terras raras em diferentes materiais, mostrou-se a redução do íon Eu^{3+} para Eu^{2+} com o aumento da concentração de sílica. Este resultado foi comprovado utilizando a técnica de ressonância paramagnética eletrônica (RPE), a partir da qual Sandrini conclui que com o aumento da concentração de sílica há um aumento da razão $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$, assim como induz a formação de sítios com baixa simetria e de interação moderada com o campo cristalino.

Estes resultados mostraram a coexistência dos íons Eu^{2+} e Eu^{3+} na matriz vítrea dos vidros CAS e, portanto, é esperado que utilizando uma excitação adequada seja possível verificar a luminescência do íon bivalente ou trivalente nas amostras com maiores concentrações de sílica. A figura 20, apresenta os espectros obtidos para a amostra CAS34 com 2,5% de európio excitado em diferentes comprimentos de onda, com base no gráfico é possível confirmar a coexistência dos íons 2+ e 3+ do európio na matriz.

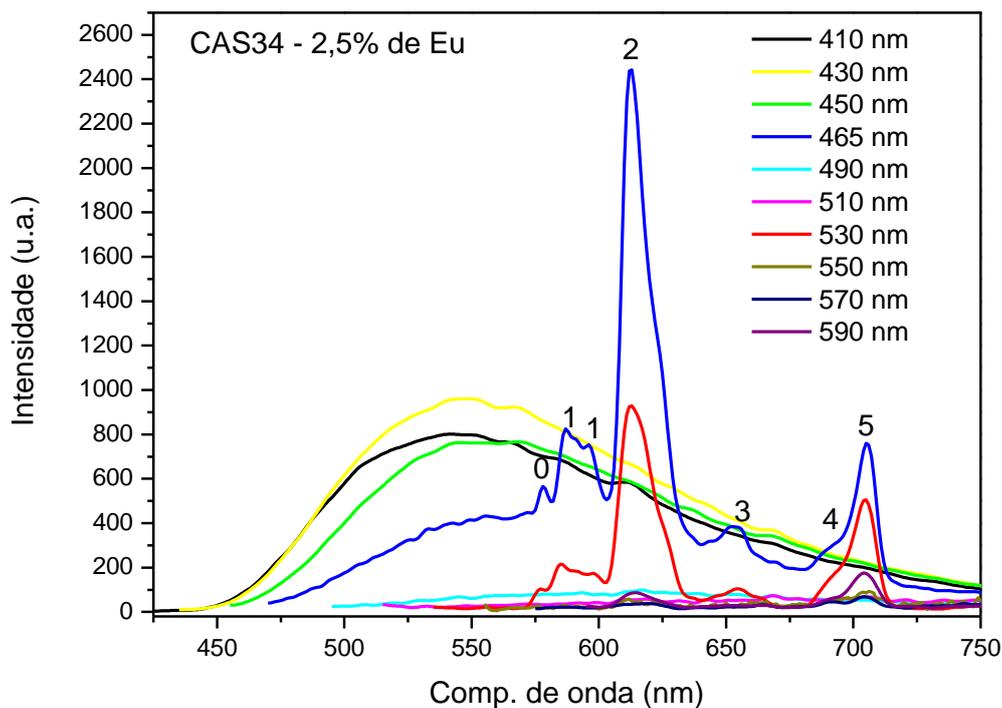


Figura 20: Espectros de luminescência da amostra CAS34 dopada com 2,5% de európio em diferentes comprimentos de onda de excitação. Os números 0, 1, 2, 3, 4 e 5 indicam o valor de j para as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$.

Ao excitar a amostra com radiação eletromagnética no intervalo de comprimento de onda entre 410 e 450nm, verificamos a banda larga de luminescência na região entre 450 e 750 nm, a qual é atribuída a transição $4f^65d \rightarrow 4f^7$ do Eu^{2+} . Por outro lado, para excitações com maiores comprimentos de onda, principalmente com excitação em 465 e 530 nm, observa-se os picos mais estreitos referente as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ dentro do nível 4f atribuídos ao Eu^{3+} .

Resultados semelhantes foram obtidos para outras amostras com concentração de sílica entre 34 e 60% em massa. Com o exemplo na figura 21 é mostrado os espectros obtidos para a amostra CAS50 com 2,5% de európio excitado em diferentes comprimentos de onda. Verificou-se o mesmo comportamento, banda larga de luminescência referente ao Eu^{2+} ao excitar o material com um comprimento de onda de 410 e 430nm e picos mais estreitos ao excitar o material com um comprimento de onda de 465 e 530nm e novamente comprovando a coexistência dos íons bivalente e trivalente.

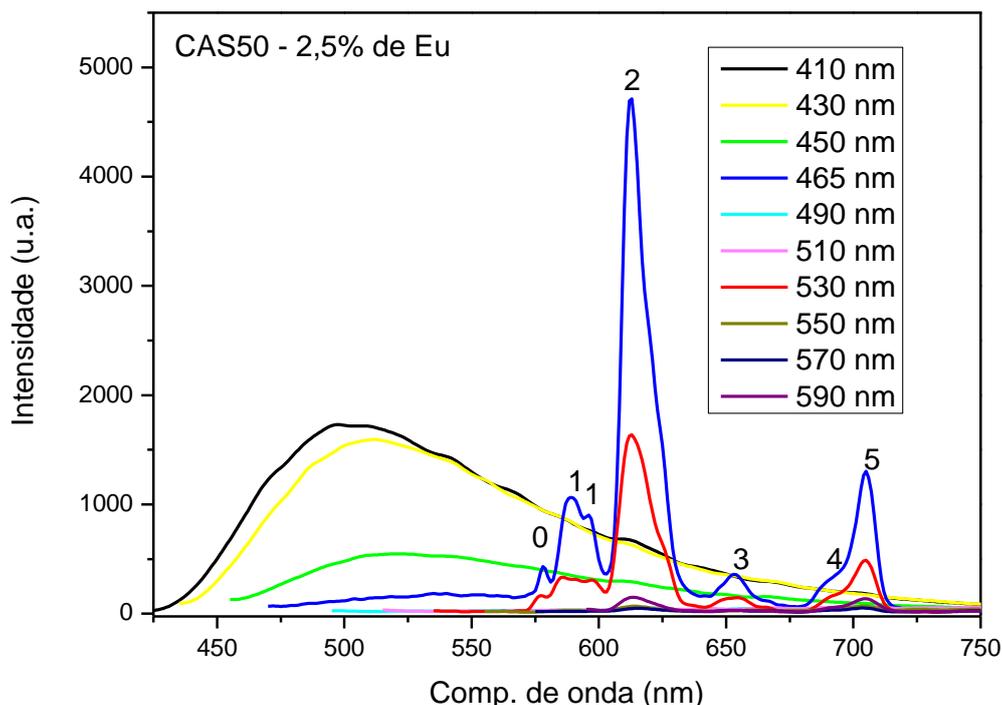


Figura 21: Espectros de luminescência da amostra CAS50 dopada com 2,5% de európio em diferentes comprimentos de onda de excitação. Os números 0, 1, 2, 3, 4 e 5 indicam o valor de j para as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$.

Por fim, analisamos o espectro de emissão da amostra CAS65 com 2,5% de európio, mostrado na figura 22 para excitação em diversos comprimentos de onda. Similarmente ao apresentado para outras amostras observa-se a coexistência dos íons bivalente e trivalente, porém, neste caso, a intensidade da emissão atribuída ao íon Eu^{2+} é maior que a emissão do íon Eu^{3+} , refletindo o aumento da razão $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ como observado no trabalho realizado por Sandrini [11].

Uma possível interpretação para a variação da razão $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ é mudança da basicidade óptica. A sílica é considerada um elemento formador de rede enquanto o CaO um modificador da rede, desta forma, ao aumentar a concentração de sílica diminui-se o número de oxigênio não ligados o que acarreta em uma diminuição na basicidade óptica, isto explica uma maior formação de íons trivalente para vidros com menor concentração de sílica (vidros conhecido como básicos) e de íons divalente para as redes com maiores concentrações de sílica (vidros conhecido como ácidos) [16]. Recentemente, em um estudo realizado por Wang [49], observou-se uma correlação entre a basicidade óptica e o deslocamento dos picos de emissão do európio divalente. Em seu estudo, Wang [49] observou que com o aumento da

basicidade óptica, há um deslocamento do pico de emissão do európio divalente para maiores comprimentos de onda. Isso está em acordo com o observado em nosso trabalho, como se pode observar nas figuras 26, 27, 28 e 29 o máximo da banda larga de emissão referente ao Eu^{2+} se desloca para menores comprimentos de onda com o aumento da quantidade de sílica. Wang atribui tal comportamento ao aumento da intensidade da força cristalina ao redor do íon Eu^{2+} , o qual ocorre devido ao aumento da basicidade óptica. O campo ligante do vidro afeta intensamente o orbital d do íon Eu^{2+} onde a separação entre os níveis t_{2g} e e_g depende diretamente da intensidade desta interação, ou seja, quanto maior a intensidade do campo ligante do vidro maior será a separação entre tais níveis.

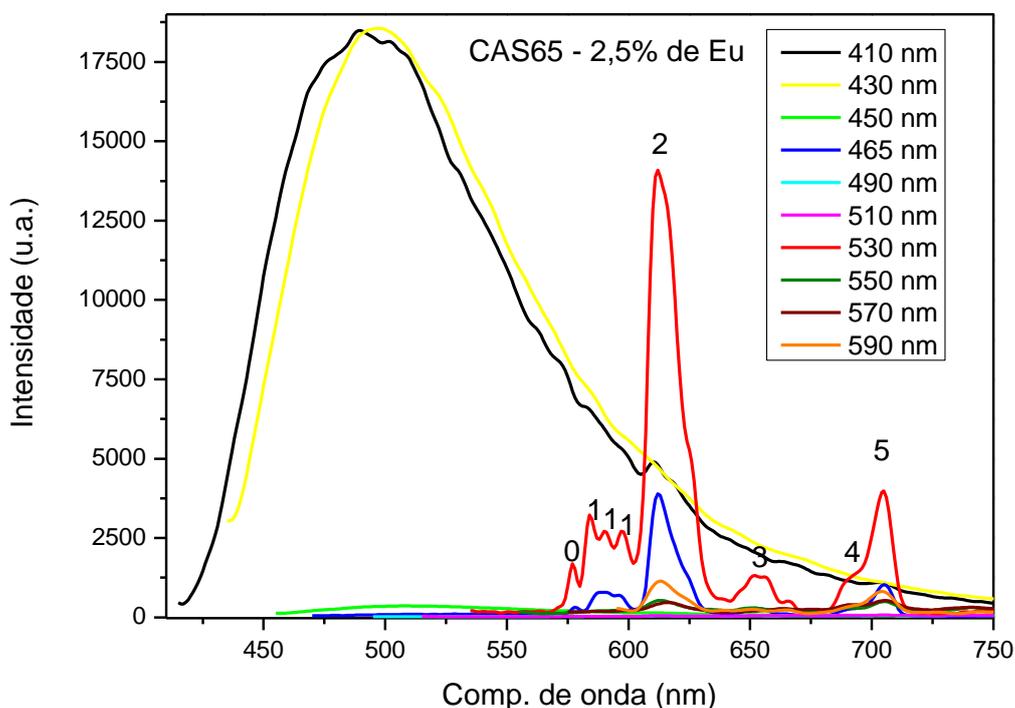


Figura 22: Espectros de luminescência da amostra CAS65 dopada com 2,5% de európio em diferentes comprimentos de onda de excitação. Os números 0, 1, 2, 3, 4 e 5 indicam o valor de j para as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$.

A partir dos resultados discutidos até aqui, pode-se notar que a luminescência destes materiais depende fortemente da composição da matriz, a qual é responsável pela relação entre os íons divalentes e trivalentes, e também por deslocamentos nas bandas de emissão devido a interação com o campo ligante. Observa-se também que o espectro de emissão é fortemente dependente do comprimento de onda (energia) da excitação, pois podemos através da escolha da radiação incidente excitar íons com valências diferentes, ou ambos os íons presentes na matriz.

Para uma melhor visualização de todos estes efeitos tem sido muito utilizado na literatura os mapas de excitação/emissão, uma representação gráfica que permite uma melhor compreensão das propriedades luminescentes de um sistema.

4.3.1. MAPAS DE EXCITAÇÃO E EMISSÃO ÓPTICOS

A partir dos espectros de emissão pode-se montar uma matriz onde as colunas correspondem ao comprimento de onda de excitação e as linhas aos comprimentos de onda da emissão, assim cada termo da matriz corresponde a intensidade da luminescência do material para um para (excitação, emissão). A cada intervalo de valores desta intensidade é associado uma cor. Desta forma os mapas de excitação/emissão nos fornece uma análise qualitativa dos comportamentos da luminescência quando comparadas amostras com diferentes composições.

Para representação das intensidades escolhemos as cores correspondentes a parte visível de espectro eletromagnético, atribuindo a cor azul ao zero de luminescência e o vermelho ao máximo, correspondendo a 1 (um) na matriz normalizada. A partir dos espectros de emissão ilustrados nas figuras 19 a 22 confeccionamos então os mapas de excitação/emissão para as amostras LSCAS, CAS34, CAS50 e CAS65 apresentados na figura 23.

Os mapas de excitação/emissão óptica nos permitem identificar as regiões espectrais de maior eficiência, seja ela, de excitação e/ou emissão.

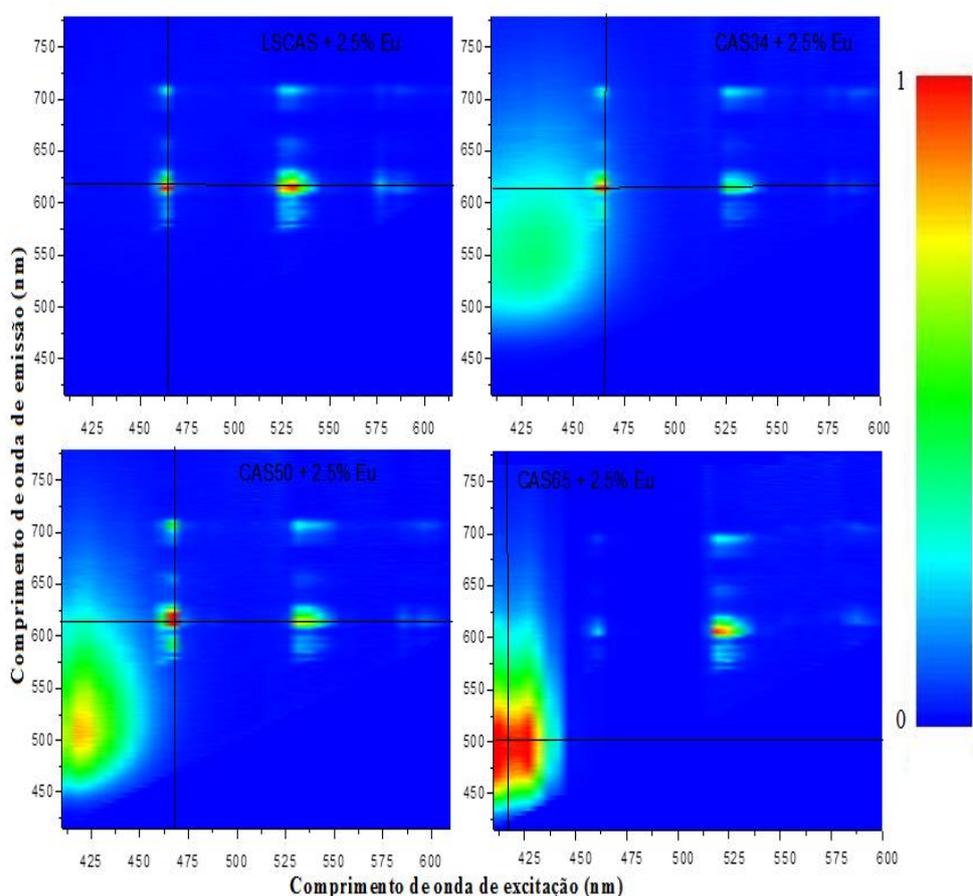


Figura 23: Mapas de excitação/emissão ópticas para as amostras LSCAS, CAS34, CAS50 e CAS65.

Ao analisar os mapas ilustrados na figura 23, observa-se que na amostra LSCAS com 2,5% de európio, para o intervalo de comprimentos de onda de excitação utilizados, apresenta basicamente emissões estreitas e localizadas características da luminescência do íon Eu^{3+} . A primeira região é referente a excitação em 465nm (21500cm^{-1}) referente a transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$, a partir deste nível o sistema decai de forma não radiativa para o nível ${}^5\text{D}_0$, decaindo de forma radiativa com emissão entre 570 e 700nm, com máxima intensidade por volta de 613nm. Este decaimento corresponde as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$, onde $j = 0, 1, 2, 3, 4$ e 5 .

Uma segunda região luminescente é observada referente à excitação por volta de 530nm, cuja emissão é a mesma da primeira região abordada. Além desta, uma terceira região com intensidade de luminescência bem menor é observada com excitação em torno de 580nm e emissão em 613nm.

Para entendermos este comportamento faz-se necessário o estudo do espectro de excitação e, neste ponto cabe ressaltar uma das grandes aplicabilidades dos mapas de excitação/emissão. A partir deste mapa obtido pelos espectros de emissão pode-se obter

matematicamente o espectro de excitação. Neste caso, escolhendo a linha correspondente ao comprimento de onda de emissão de 613nm obtém-se o espectro de excitação correspondente. Este processo é ilustrado na figura 24.

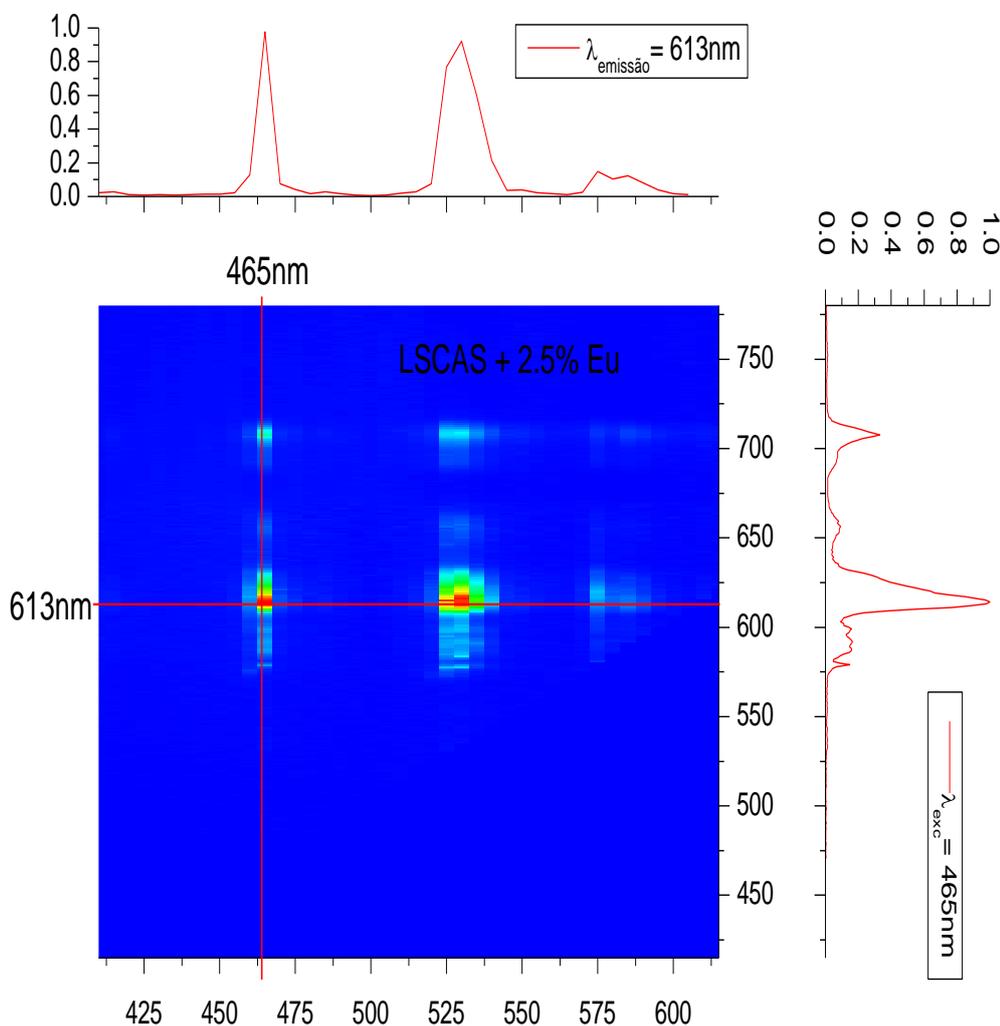


Figura 24: Mapa de excitação/emissão para a amostra LSCAS dopada com 2,5% de Eu com os espectros de excitação e emissão extraídos deste mapa para comprimentos de onda $\lambda_{emissão} = 613\text{nm}$ e $\lambda_{exc} = 465\text{nm}$, respectivamente.

O espectro de excitação obtido pode ser agora comparado ao diagrama de níveis de energia calculado para o Eu^{3+} como mostrado na figura 25, na qual o espectro de excitação foi colocado em função da energia para facilitar a comparação com o diagrama de energia.

A partir deste gráfico pode-se entender melhor o processo de luminescência apresentado por esta amostra. Quando excitado com radiação de 465, 530 e 580nm o sistema

é levado aos estados 5D_2 , 5D_1 e 5D_0 , respectivamente, a partir destes estados o sistema relaxa através de transições não radiativas, decaindo ao nível 5D_0 de onde decai de forma radiativa para os níveis 7F_J gerando o espectro de emissão observado na região próximo a 615nm.

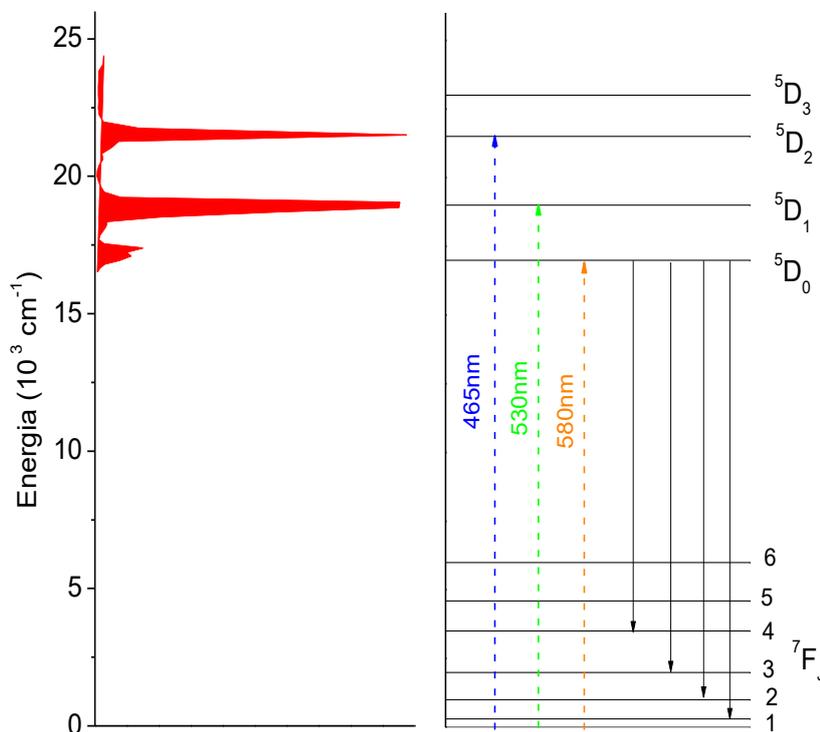


Figura 25: Comparação entre o diagrama de energia e o espectro de excitação ($\lambda_{\text{emissão}} = 613\text{nm}$) para a amostra LSCAS dopada com 2,5% de Eu.

A separação dos níveis energéticos para o Eu^{3+} são predominantemente resultado da interação spin-orbita, e como os elétrons 4f são blindados pelos 5d estes níveis de energia são pouco influenciados pela alteração no campo ligante. Deste modo para as demais amostras, nesta região do mapa de excitação/emissão o comportamento é análogo. No entanto, com o aumento da concentração de sílica, isto é para as amostras contendo 34, 50 e 65% de sílica, o mapa apresentam uma larga região emissão próximo a 500nm quando a excitadas na região em torno de 425nm. Esta emissão, como discutido anteriormente é atribuída ao Eu^{2+} , referente a transição $4f^65d \rightarrow 4f^7$ e a d. Este resultado é uma confirmação na alteração do distanciamento entre os níveis de energia do orbital d, atribuído à diferença de basicidade óptica da matriz vítrea.

Os resultados para as amostras LSCAS, CAS34, CAS50 e CAS65 apresentados até o momento, foram escolhidos por serem representativos dos efeitos dominantes em diferentes

regiões no intervalo de concentrações de sílica estudado. As demais amostras de aluminossilicato de cálcio dopadas com 2,5% em massa de európio, foram também caracterizadas obtendo os mapas de excitação e emissão que apresentaram comportamentos semelhantes aos discutidos até então e serão apresentados e discutidos sucintamente a seguir.

A figura 26 ilustra os mapas de excitação e emissão para as amostras CAS10 e CAS15 contendo 10 e 15% em massa de sílica.

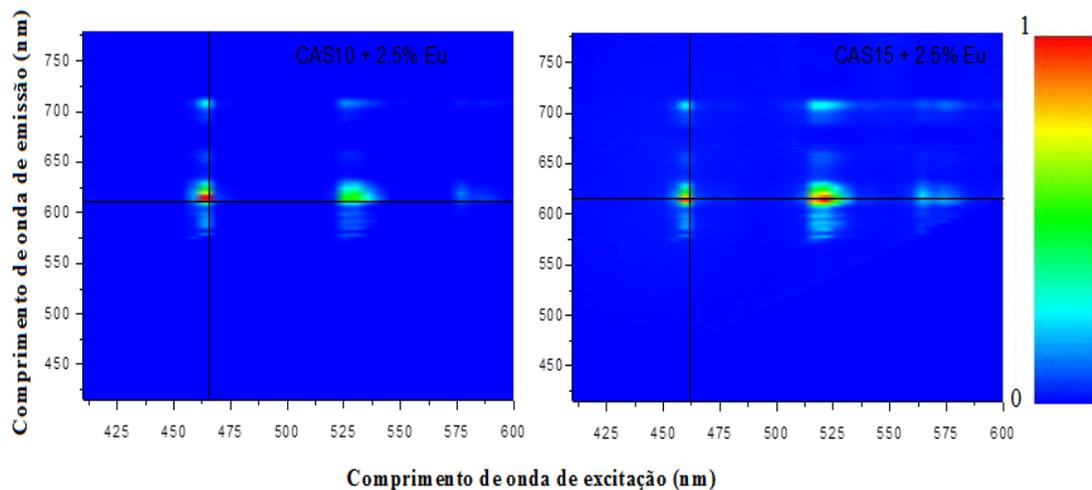


Figura 26: Mapas de excitação e emissão ópticas das amostras CAS10 e CAS15 dopadas com 2,5% de európio.

Para estas amostras o comportamento é análogo ao observado para a LSCAS, ou seja, mostram basicamente a emissão referente ao íon európio trivalente, apresentando picos estreitos e bem definidos na região em torno de 613nm ao serem excitadas com comprimento de onda de 465 e 530nm. Indicando que neste intervalo de concentração de sílica o Eu encontra-se majoritariamente na forma trivalente em concordância com resultados obtidos em trabalhos anteriores [11,16]. Os mapas referentes às amostras contendo 20 e 30% em massa de sílica estão ilustrados na figura 27.

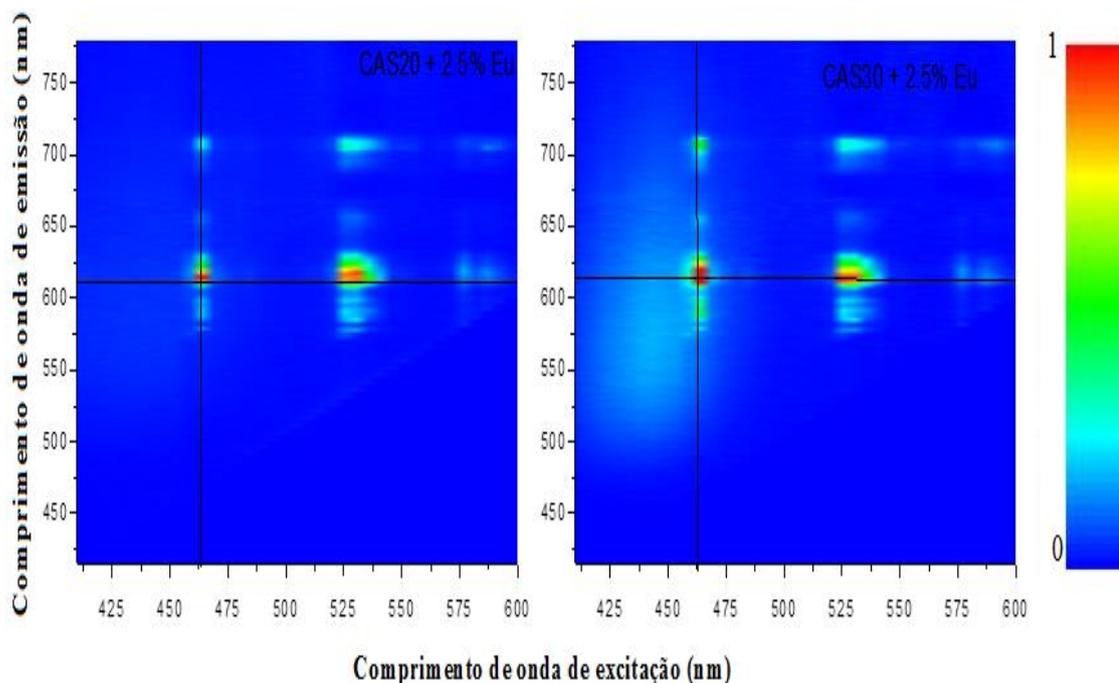


Figura 27: Mapas de excitação e emissão ópticas das amostras CAS20 e CAS30 dopadas com európio.

A emissão referente ao íon trivalente ainda é predominante nas amostras contendo 20 e 30% de sílica, sendo que na amostra CAS20 a emissão mostrada na figura é basicamente do íon Eu^{3+} , emissão em torno de 612nm ao ser excitado com comprimento de onda de 465 e 530nm, por outro lado, a amostra CAS30 apresenta uma predominância de emissão referente ao íon Eu^{3+} onde aqui, começa surgir indícios da emissão referente ao európio divalente, caracterizada por bandas de emissão mais alargadas, no qual é vista por volta de 570nm. Este indício nos sugere que, um aumento na concentração de sílica acarreta em um aumento da quantidade de íons de európio divalente.

A figura 28 ilustra os mapas obtidos para as amostras contendo 40 e 45% de sílica, onde é possível identificar uma crescente na quantidade dos íons divalente. Em ambos os casos, a emissão predominante é referente a transição ${}^7\text{D}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ como já citado anteriormente, mas há um aumento na intensidade de emissão referente ao íon Eu^{2+} . A emissão por volta de 550nm é referente à transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$, onde j pode assumir os valores 0, 1, 2, 3, 4 e 5 e ocorre ao excitar o material com comprimento de onda entre 420 e 455nm. As emissões posteriores, regiões que forem excitadas em 465 e 530nm apresentam emissões com picos estreitos sendo consequências da presença do íon Eu^{3+} .

Por fim, obtivemos os mapas de excitação e emissão para as amostras CAS55 e CAS60 onde estão ilustradas nas figuras 29.

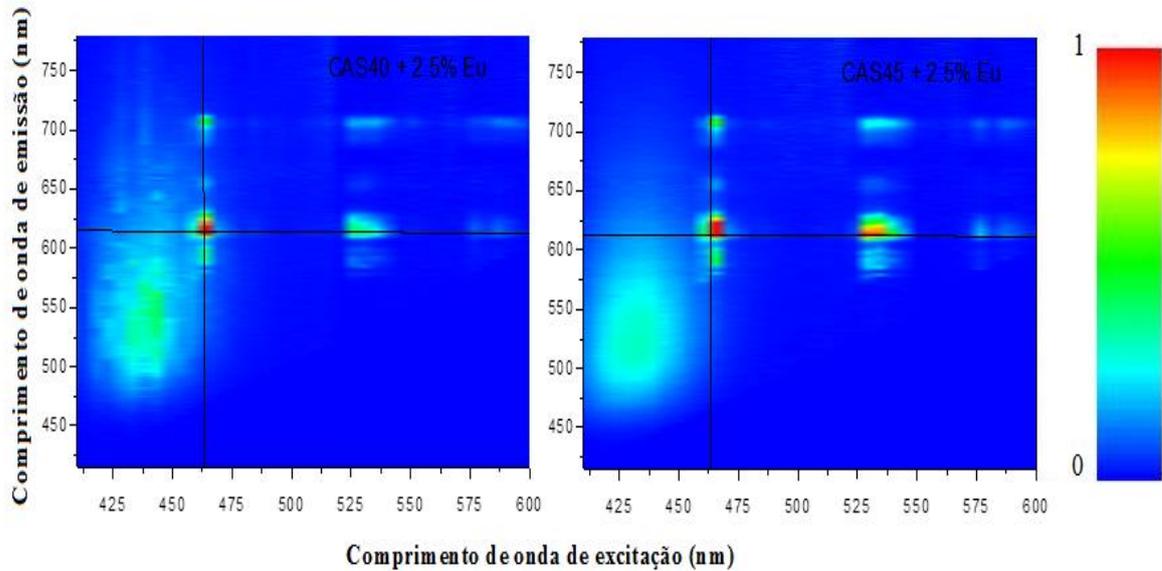


Figura 28: Mapas de excitação e emissão ópticas das amostras CAS40 e CAS45 dopadas com európio.

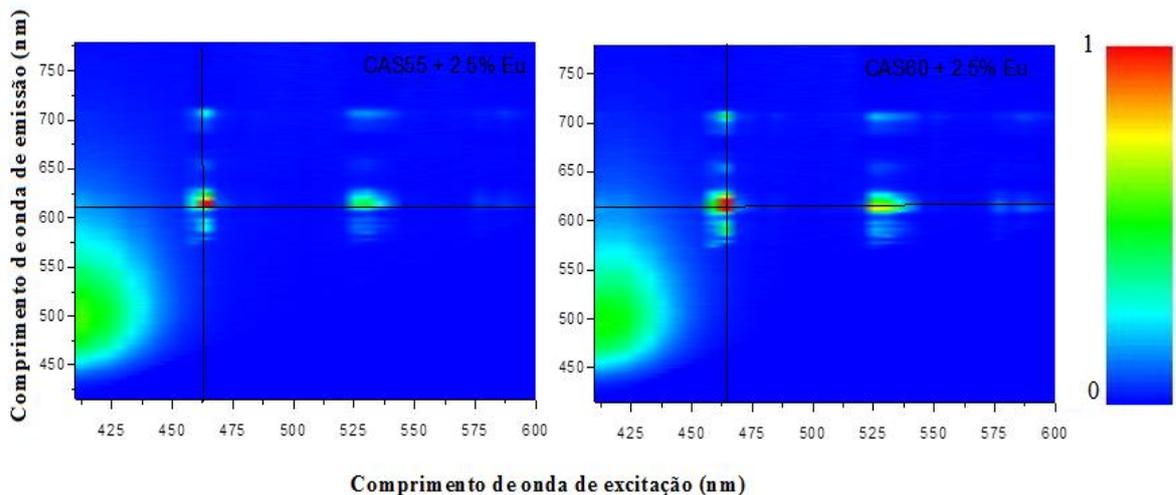


Figura 29: Mapas de excitação e emissão ópticas das amostras CAS50 e CAS60 dopadas com európio.

Nas medidas realizadas em nosso laboratório, nos deparamos com algumas restrições, pois o laser (Opotek HE355LD) que foi utilizado para realização das medidas permite a utilização de comprimentos de onda para a excitação a partir de 410nm e, portanto não foi possível realizar excitações na região do UV que seria a mais adequada para excitação do Eu^{2+} como mostrado no trabalho de A.M. Farias [16] que realizou as medidas com comprimento de onda de excitação a partir de 200nm. No entanto, ao analisar os mapas

gerados em nosso laboratório e comparar com os obtidos por A. L. Farias obtidos no *Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents (LPCML)*, na *Université Claude Bernard Lyon 1* verificamos que ambos apresentam uma excelente concordância atestando assim a confiabilidade em nosso sistema.

Outro ponto importante a ser ressaltado é que o tempo de vida da transição $4f^65d \rightarrow 4f^7$ do Eu^{2+} é muito menor que o tempo de vida das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ do Eu^{3+} e, como a detecção em nosso sistema é realizado por um *lock-in* que fornece o valor médio efetivo do sinal detectado pela fotomultiplicadora, a intensidade relativa das emissões do Eu^{2+} e Eu^{3+} depende da frequência utilizada. Neste trabalho utilizou-se o OPO como fonte de excitação, o qual tem uma frequência máxima de pulsos de 20Hz, com larguras de pulsos da ordem de 5ns, resultando em um maior valor médio efetivo para a emissão do Eu^{3+} . Assim fica como perspectivas futuras a utilização de outras fontes de excitação que permitam frequências mais altas e maior tempo de exposição.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho desenvolvemos e caracterizamos um aparato para o estudo de propriedades luminescentes de sólidos, com ênfase a espectroscopia de emissão e excitação óptica, para tanto foi desenvolvida uma rotina que permite o controle e aquisição de dado, possibilitando a obtenção de espectros no modo de emissão e/ou excitação, utilizando como fonte de excitação um laser OPO com intervalo de comprimento de onda de 410 a 2400nm.

Os resultados quando comparados a outros reportados anteriormente mostram uma boa concordância, atestando a confiabilidade no sistema e mostram que a representação gráfica na forma de mapas de excitação / emissão é uma poderosa ferramenta no auxílio da visualização e compreensão das propriedades luminescentes de materiais.

O sistema foi utilizado para o estudo das propriedades luminescentes dos vidros aluminossilicato de cálcio dopados com Eu em função da composição da matriz. E a partir dos espectros de emissão foram construídos os mapas de excitação/emissão, com os quais pudemos acompanhar a evolução da razão $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ e o deslocamento da banda de emissão do Eu^{2+} devido a alteração no campo ligante atribuída à redução da basicidade óptica resultado do aumento da quantidade de sílica.

Para baixas concentrações de sílica, menores que 30% em massa, observamos a predominância da emissão do Eu^{3+} , caracterizada por regiões estreitas nos mapas de excitação/emissão correspondentes a transições entre níveis 4f cujas separações, dominadas pelo interação spin-orbita, pode ser observada no espectro de excitação obtido matematicamente do mapa de excitação/emissão.

Para altas quantidades de sílica observa-se a predominância da emissão do Eu^{2+} , com o deslocamento desta para a região azul/verde, característico de sistemas com baixa distorção na simetria do campo ligante, ou seja, sítios que apresentam maior simetria devido ao menor número de oxigênios não ligados.

APÊNDICE

Neste apêndice traremos alguns detalhes da interface elaborada ao longo desse trabalho. Essa interface foi desenvolvida com a finalidade principal, obter dados necessários para a elaborar mapas de excitação e emissão ópticas e objetivos secundários como por exemplos, uma rotina para obtenção de espectro de luminescência e espectros de emissão. A linguagem de programação escolhida foi a do LabVIEW®.

O objetivo desse tópico é mencionar o trabalho de programação, sendo esse, uma parte de muita importância desse trabalho e também, contribuir para o processo de programação de quem necessitar de bases e tarefas em LabVIEW® em geral.

A interface elaborada tinha como meta:

- A comunicação dos equipamentos necessários com o microcomputador
- Armazenamento de dados proveniente do amplificador Lock-in, Osciloscópio e Laser OPO pulsado.
- Diminuir ao máximo a intervenção do usuário ao longo da medida.

Serão mostradas diversas ilustrações referente a alguns diagramas de blocos e suas respectivas funções. Vale mencionar que buscamos uma melhor qualidade para as imagens sendo que algumas dessas não foi obtida com êxito devido ao fato de que a plataforma LabVIEW® não fornece a opção zoom na tela de programação.

A figura 30 mostra o painel frontal criado para realizar medidas com a finalidade de obter os mapas de excitação e emissão ópticas. Como pode ser visto na figura, foram elaborados quatro painéis frontais, separados por abas sendo que, cada aba representa um tipo de medida ou uma função específica. Deve ser especificado o comprimento de onda de excitação inicial e final, assim como o passo de excitação. A intensidade do pulso de excitação é variável, variando em porcentagem de zero a cem, permitindo ao usuário modificar esse parâmetro, sendo que nas medidas realizadas neste trabalho foi usado a intensidade correspondente a 100 % devido a menor oscilação da mesma. Outros parâmetros também deve ser fixados, como por exemplo, comprimento de onda inicial e final de emissão, o tempo esperado antes de cada medida e o número de medidas que serão realizadas em cada comprimento de onda. Antes do início da medida, o usuário tem como opção obter os dados corrigido pelo espectro da lâmpada, sendo que se ele desejar, só marcar a opção normalizar. Em ARQUIVO OPO, é necessário “mostrar” ao programa onde encontra-se o arquivo para

inicializar o OPO. Por fim, deve-se mencionar o local a ser salvo e o nome do arquivo. Após preencher todos os parâmetros, clicar em SCAN onde o mesmo ficará verde, feito isso deve-se aguardar até que a medida comece.

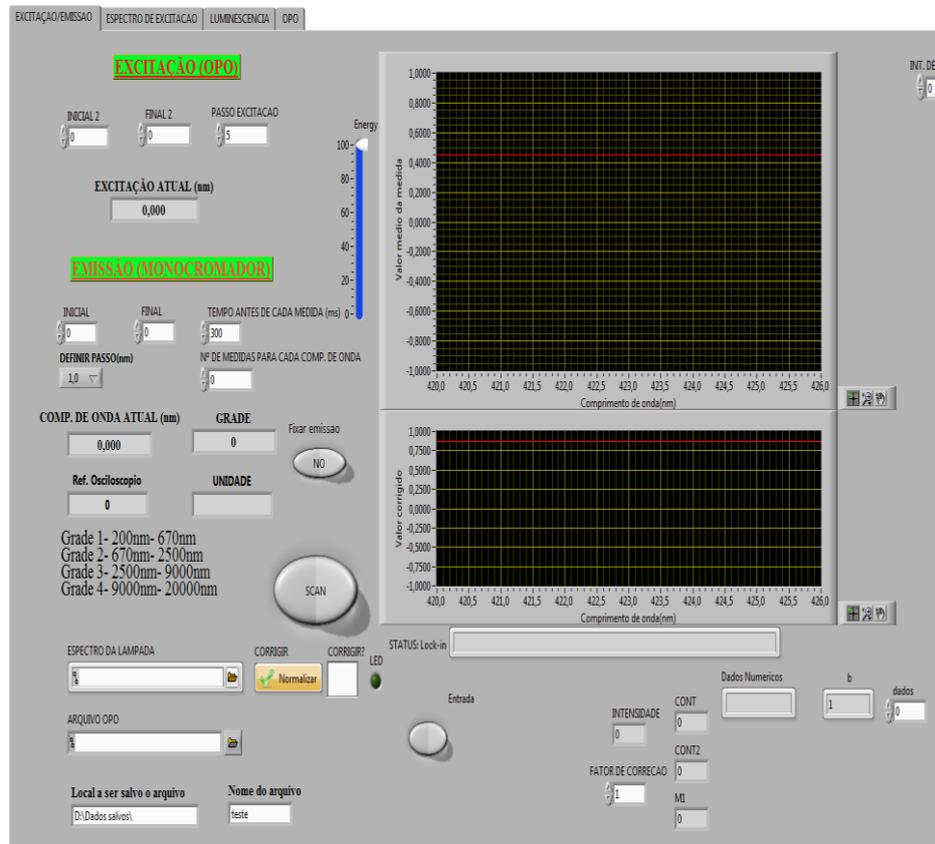


Figura 30: Painel frontal do programa para realizar medidas de mapas de excitação e emissão ópticas.

Ao clicar em espectro de excitação, abrirá uma nova aba, cuja ilustração está na figura 31. Essa medida é realizada ao fixar um comprimento de onda de emissão e varrer diferentes comprimentos de emissão. Vale lembrar que, como a intensidade de luz que chega na amostra não é constante, é feita uma correção, ou seja, divide-se o valor da intensidade de emissão da amostra pela intensidade de radiação que incide na amostra. Primeiro passo, identificar qual o comprimento de onda em que deseja fixar preenchendo o campo emissão. Outros parâmetros necessitam ser informados, comprimento de onda de excitação inicial e final, passo de excitação informados em nanômetros, tempo necessário antes de cada medida em milissegundos e número de medias necessárias em cada comprimento de onda de excitação. A intensidade do pulso fica a critério do usuário, como já citado anteriormente assim como local a ser salvo o arquivo e o nome do mesmo.

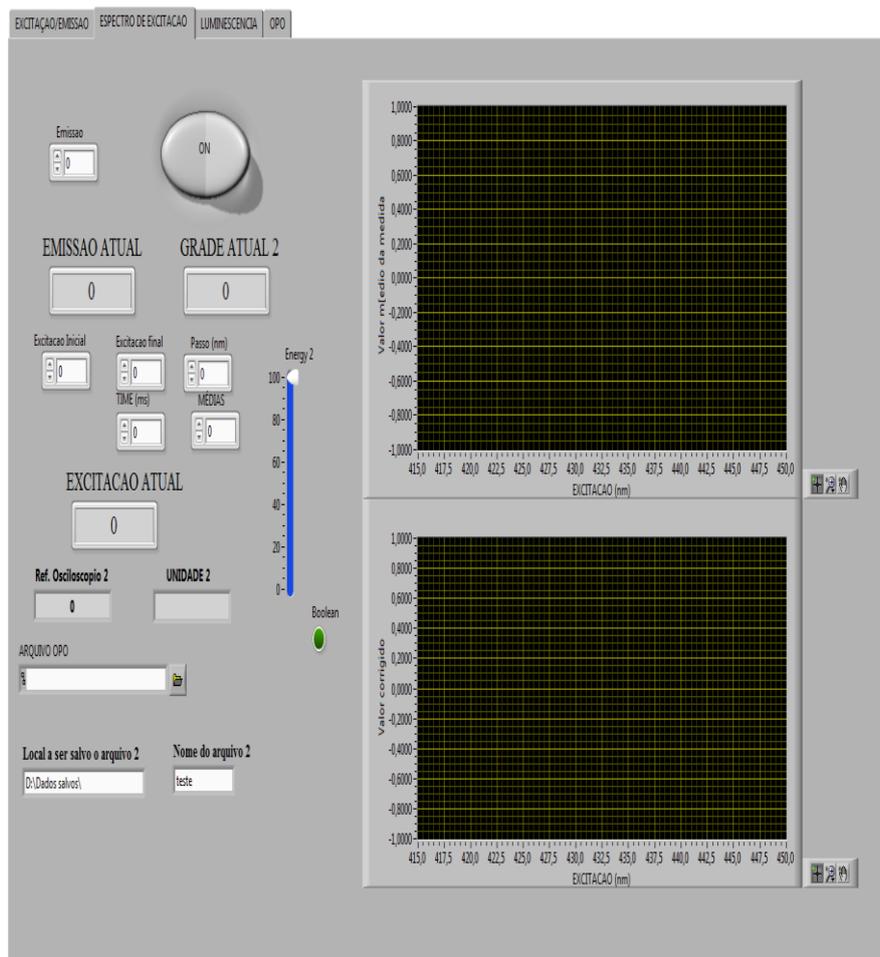


Figura 31: Painel frontal do programa utilizado para realizar medidas de espectro de excitação óptica.

Na terceira aba, encontra-se o painel frontal utilizado para realização de medidas de luminescência, cuja ilustração está na figura 32. Essa rotina de aquisição de dados já havia sido desenvolvida pelo GEF, onde recebeu alguns ajuste no decorrer desse trabalho. Pode utilizar dessa rotina para maximizar a emissão de uma amostra conhecida, utilizando a função IR PARA, em seguida GO TO. Para realização das medidas de luminescência é necessário que o usuário preencha os campos: Inicial e final, que representa o comprimento de onda de emissão inicial e final respectivamente, tempo antes de cada medida e número de medida para cada comprimento de onda. Assim como nas ilustrações anteriores, deve-se informar o local a ser salvo e o nome do arquivo, feito isso, só clicar em MEDIR e aguardar até que se inicie a medida.

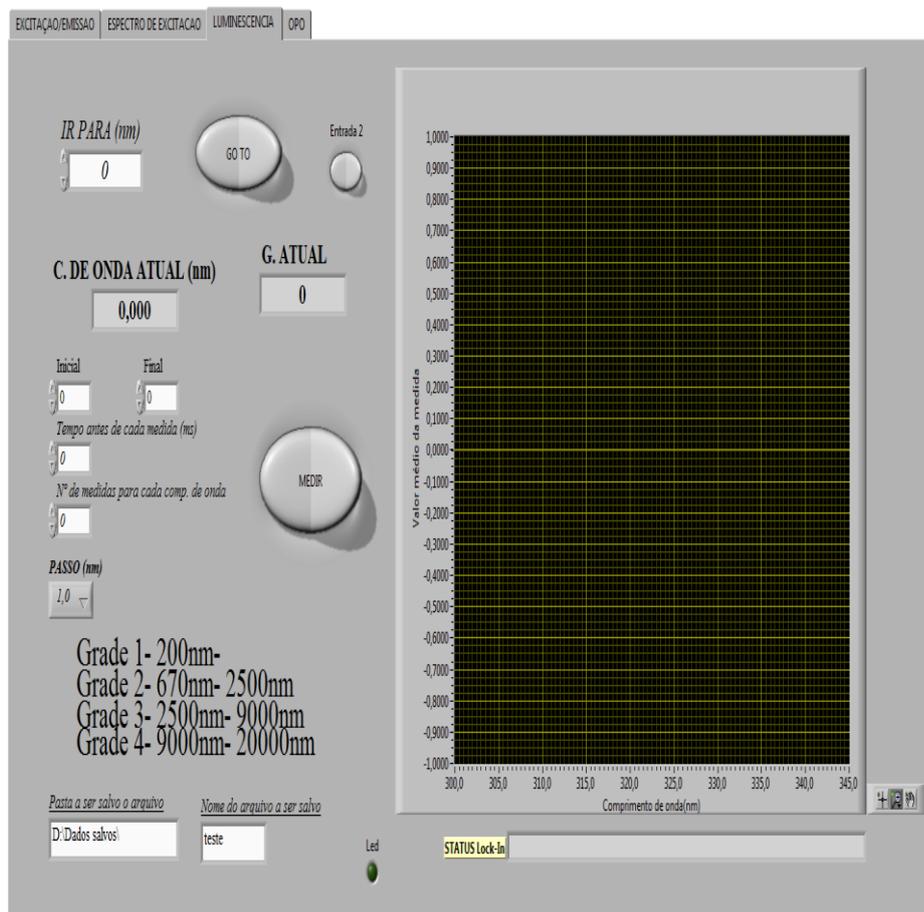


Figura 32: Painel de controle utilizado para realização das medidas de luminescência.

Todas as medidas citadas acima, utilizam o mesmo modo para salvar os arquivos. Sendo assim, vale apenas deixar para o leitor uma imagem do modelo criado, na figura 33 encontra-se o diagrama de bloco, onde demonstra alguns detalhes de como foi elaborado.

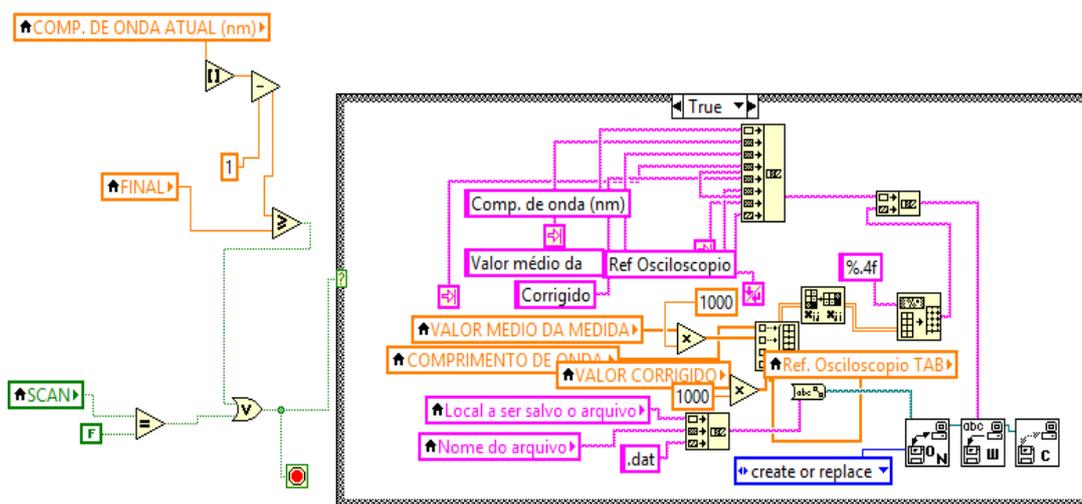


Figura 33: Diagrama de blocos responsável por realizar o armazenamento de dados.

O diagrama de bloco acima referente ao armazenamento de dados permite ao programador escolher o formato do arquivo que será salvo (nesse trabalho foi utilizado o formato .dat). Outras alterações podem ser feitas como por exemplo, a quantidade de dados a serem salvos, o número de colunas e etc. A figura 34 ilustra o painel frontal criado para o uso do OPO utilizando a plataforma LabVIEW®. Primeiro passo é indicar ao programa onde se encontra o arquivo necessário para que o OPO inicialize, em ARQUIVO OPO. Fica a critério do usuário indicar o comprimento de onda em que deseja utilizar e a intensidade do feixe de excitação proveniente do laser OPO. Foi elaborado essa rotina pois durante os experimentos foram apresentado alguns problemas com o uso do painel de controle fornecido pela OPOTEK.

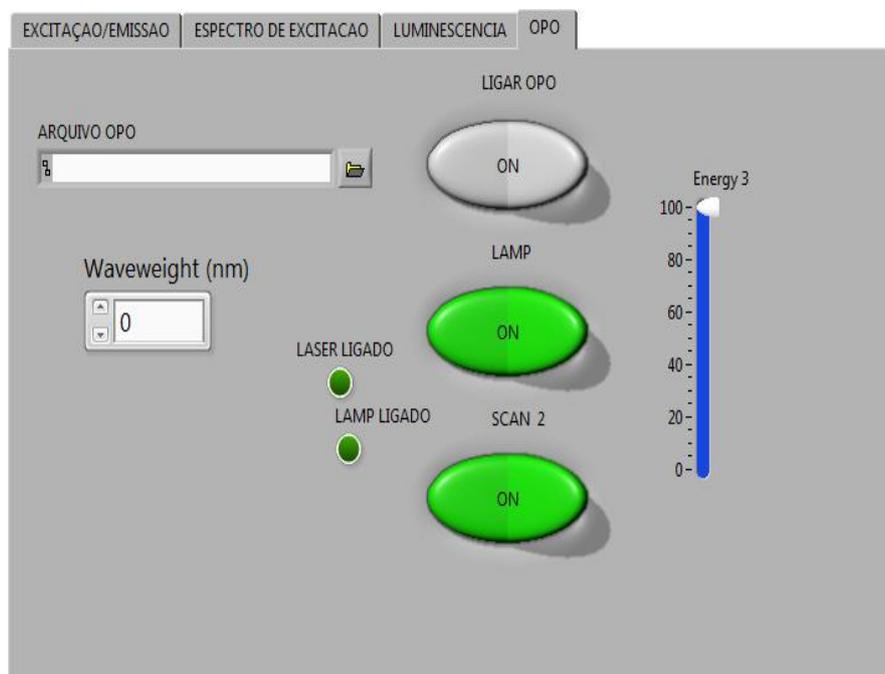


Figura 34: Painel frontal elaborada para fazer uso do laser OPOTEK.

Em seguida serão apresentados alguns diagramas de bloco referente a comunicação dos equipamentos utilizados para a realização das medidas com o microcomputador. Alguns diagramas são disponibilizados pelas empresas responsáveis pelos equipamentos, como por exemplo, a empresa OPOTEK disponibilizou em plataforma LabVIEW® alguns subVI assim como as empresas TECTRONIK e NEWPORT responsáveis pelos equipamentos osciloscópio e monocromador, respectivamente. Os subVI disponibilizados foram de grande utilidade para a realização desse trabalho. Por outro lado, para a comunicação com o amplificador lock-in

foi necessário desenvolver seu próprio subVI de tal forma que a comunicação com o aparelho tivesse êxito.

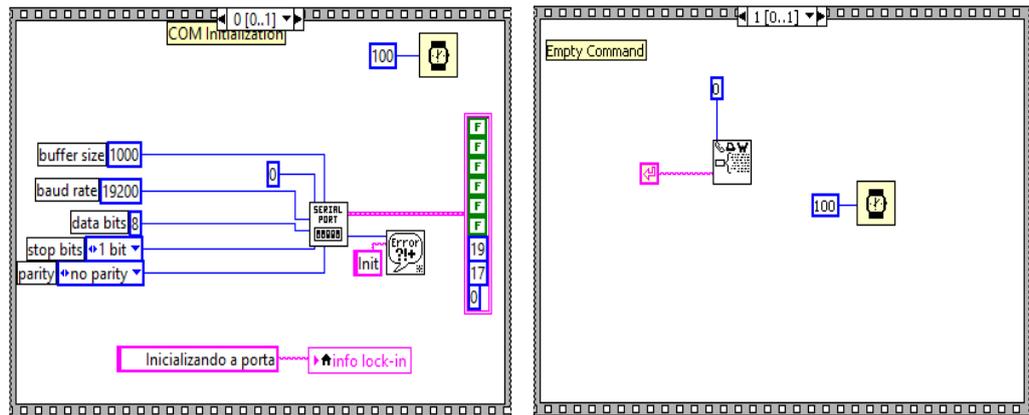


Figura 35: Diagrama de blocos que permite ao amplificador lock-in se comunicar com o microcomputador.

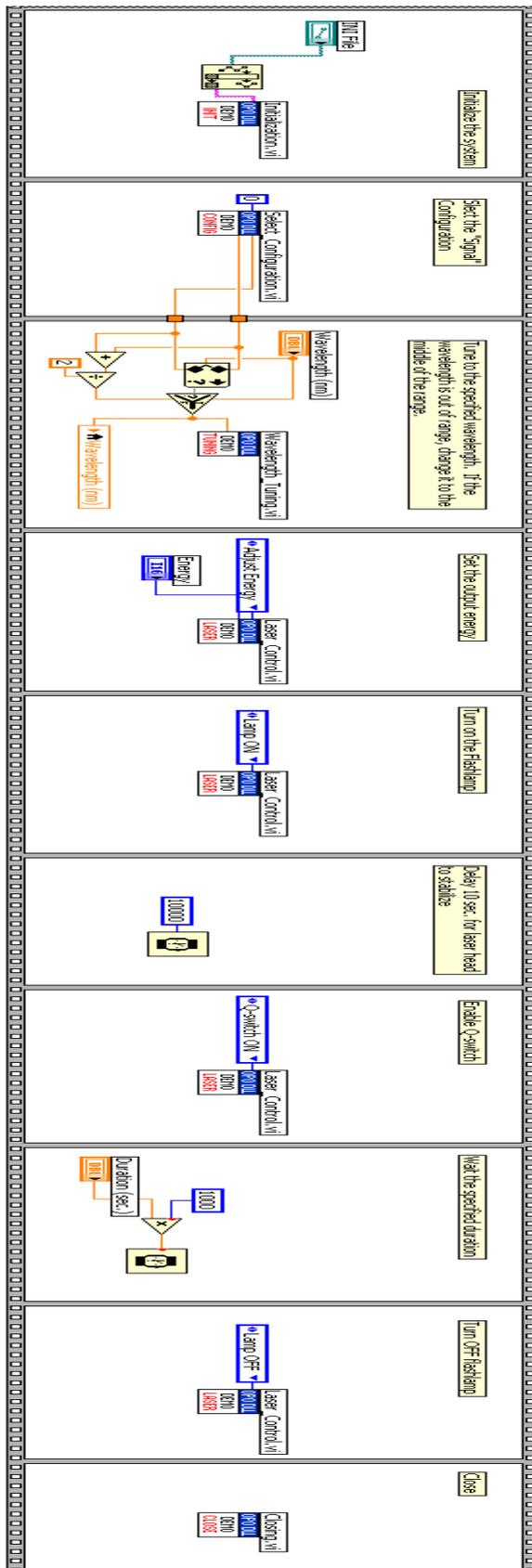


Figura 36: Diagrama de blocos disponibilizado pela OPOTEK, que permite com que o Laser OPOTEK se comunique com o microcomputador por meio da plataforma LABView.

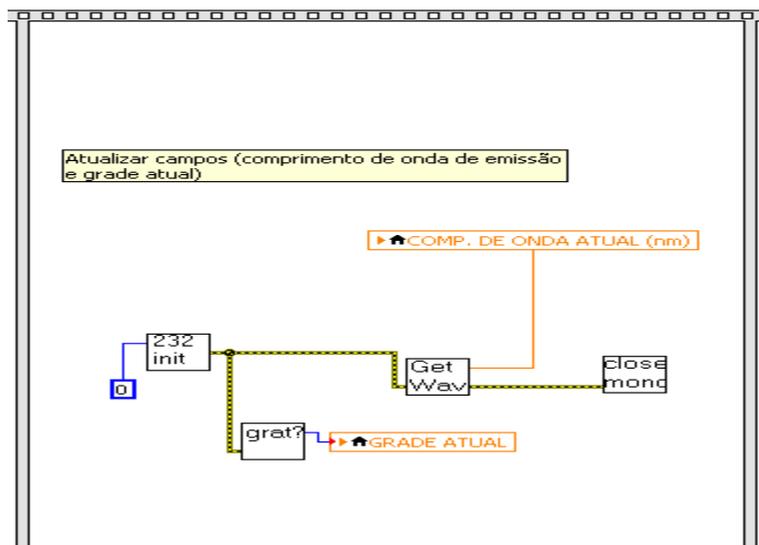


Figura 37: O diagrama de bloco acima é uma ilustração da primeira comunicação com o monocromador ao longo da programação, sendo que os subVI são disponibilizados pela Newport.

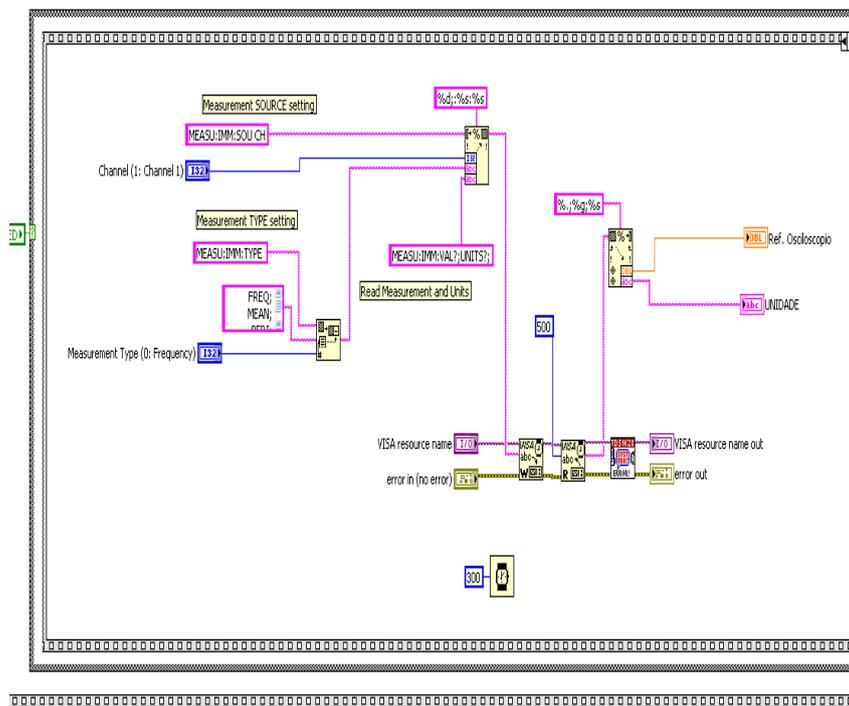


Figura 38: O diagrama de bloco que faz com que o osciloscópio possa se comunicar com o microcomputador, disponibilizados pela Tektronix.

Vale lembrar que as imagens acima foram coletadas uma a uma, a base de print screen. Suas funções estão expressas em suas respectivas legendas e podem ser encontradas em versão digital nas dependências do laboratório do GEF. Esses diagramas juntos, em

sequência da forma em que é necessário, foram os exercícios expostos e realizados nesse trabalho, e podem ser utilizados para desempenhar outras funções.

REFERÊNCIAS

- [1] E. Snitze, "Optical Maser Action of Nd^{3+} in Barium Crown Glass," *Phys. Rev. Letters*, vol. 7, p. 444, 1961.
- [2] J. A. Sampaio, T. Catunda, A. A. Coelho, S. Gama, L. C. M. Miranda e M. L. Baesso, "Thermo-mechanical and optical properties of calcium aluminosilicate glasses doped with Er^{3+} and Yb^{3+} ", vol. 273, pp. 239-245, 2000.
- [3] C. J. Phillips, *Glass: The Miracle Maker*, New York: Pitman Publishing Corporation, 1941.
- [4] J. Shen, "Theoretical Modeling of Photo thermal Lens Spectroscopy and its Experimental Applications Thesis", Manchester, University of Manchester England, 1993.
- [5] D. F. Souza, L. F. C. Zonetti, M. J. V. Bell, J. A. Sampaio, L. A. O. Nunes, M. L. Miranda e M. L. C. Baesso, "On the observation of $2.8\mu\text{m}$ emission from diode-pumped Er^{3+} - and Yb^{3+} - doped low silica calcium aluminate glasse", vol. 74, n° Applied Physics Le.
- [6] M. J. F. Digonnet, "Rare-earth doped fiber lasers and amplifiers", Marcel Dekker, New York, 1993.
- [7] L. Andrade, S. Lima, A. Novatski, A. Steimacher, J. Rohling, A. Medina, A. Bento, M. Baesso, Y. Guyot e G. Boulon, "A step forward toward smart white lighting: Combination of glass phosphor and light emitting diodes", *Applied Physics Letters*, vol. 95, pp. 81-104, 2009.
- [8] U. D. o. Energy, "Energy Efficiency & Renewable Energy", Building Technologies office - Technical Reports, [Online]. Available: http://www1.eere.energy.gov/buildings/ssl/tech_reports.html . [Acesso em 23 05 2013].
- [9] J. Sampaio, *Preparação e caracterização de vidros aluminato de cálcio com baixa concentração de sílica dopados com Nd_2O_3 e Er_2O_3* , Instituto de Física de São Carlos: Tese de doutorado , 2001.
- [10] M. Baesso, A. Bento, L. Miranda, D. d. Souza, J. Sampaio e L. Nunes, "Rare-earth doped low silica calcium aluminosilicate glasses for near and mid infrared applications", vol. 276, n° 2000, pp. 8-18, 200.
- [11] M. Sandrini, *Síntese e caracterização de vidros aluminosilicato de cálcio dopados com európio com concentração de sílica entre 7 e 30 %*, Maringa : Universidade Estadual de

Maringá, 2012.

- [12] J. R. M. Viana, *Investigação do estado de oxidação dos íons európio e titânio incorporados na matriz vítrea aluminosilicato de cálcio*, Maringá: Univesidade Estadual de Maringá, 2010.
- [13] A. Novatski, *Vidro aluminosilicato de cálcio dopado com Ti^{3+} ou Ce^{3+} para geração de alta taxa de luminescência e de luz branca inteligente*, Maringá: Universidade Estadual de Maringá, 2009.
- [14] S. M. Lima, L. H. C. Andrade, A. C. P. Rocha, J. R. Silva, A. N. Medina, M. L. Baesso, L. A. O. Nunes, Y. Guyot e G. Boulon, “ *Eu^{2+} doped OH free calcium aluminosilicate Cglass: A Phosphor for smart lighting*”, Journal of Luminescence.
- [15] H. Bouchouicha, G. Panczer, D. Ligny, Y. Guyot, M. L. Baesso, L. H. C. Andrade, S. M. Lima e R. Ternane, “*Synthesis and luminescent properties of Eu^{3+}/Eu^{2+} co-doped calcium aluminosilicate glass-ceramics*”, Journal of Luminescence.
- [16] A. M. Farias, *Estudo das propriedades luminescentes dos íons Eu^{2+} e Eu^{3+} incorporados em vidros aluminosilicato de cálcio*, Maringá: Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Física , 2013.
- [17] O. L. Alves, I. F. Gimenez e I. O. Mazali, “Vidros. Cadernos temaricos,” *Quimica nova na escola*, pp. 13-24, 2001.
- [18] L. B. Eric, “*Glass - Mechanics and Technology*”, Weinheim, Wiley-VCH, 2008, p. 25.
- [19] J. E. Shelby, *Introduction to glass science and technology*, Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1997.
- [20] S. R. Elliot, *Physics of Amorphus materials*, London: Longman, 1990, p. 6.
- [21] J. Zarzycki, *Glasses and the Vitreous State*, Cambridge: Cambridge University, 1991, p. 8.
- [22] R. H. Doremus, *Glass Science*, New York: Wiley, 1994, p. 1 e 2.
- [23] A. K. Varshneya, *Fundamentals of Inorganic Glasses*, Academic press, 1994.
- [24] A. Steimacher, *Desenvolvimento e caracterização de vidros aluminosilicato de calcio dopados com Nd^{3+}* , Maringá-Pr, 2008.
- [25] W. H. Zachariasen, *The Atomic Arrangement in Glass*, vol. 54, University of Chicago, Chicago, Illinois: J. Am. Chem. Society, 1932, pp. 3841-3851.
- [26] K. P. Gupta, *Glasses and amorphous solids*, vol. 195, Journal of Non-Crystalline Solids,

- 1996, pp. 154-158.
- [27] J. R. Davy, *Development of calcium aluminate glasses for use in the infrared spectrum to 5 mm*, vol. 10, Glass Technology, 1978, p. 32.
- [28] E. S. Shepherd, *The binary systems of alumina with*, 04 ed., vol. 28, American Journal of Science, 1909, pp. 293-333.
- [29] J. E. Stanworth, *On the structure of glass*, vol. 32, Journal Of Society of Glass, 1948, pp. 154-172.
- [30] K. H. Sun, *Aluminate Glass. Glass Industry*, 04 ed., vol. 30, Glass Ind, 1949, pp. 199-232.
- [31] J. E. Shelby, *Formation and Properties of Calcium Aluminosicate Glasses*, vol. 68, Journal of the American Ceramic Society,, 1985, pp. 155-158.
- [32] J. H. Rohling, *Preparação e caracterização do vidro aluminosilicato de cálcio dopado com terras raras para emissão laser no infravermelho próximo e médio*, Maringá: Universidade Estadual de Maringá, 2004.
- [33] P. T. Udo, *Estudo das luminescências de íons terras raras incorporados na matriz vítrea Aluminosilicato de Cálcio*, Maringá: Universidade Estadual de Maringa, 2008.
- [34] P. B. Dean e K. I. Dean, *Sir Johan Gadolin of Turku: The Grandfather of gadolinium*, Finlândia: Academic Radiology, 1996.
- [35] IUPAC, *Nomenclature of inorganic chemistry (recommendations 2005)*, N. G. Conelly, 2005.
- [36] T. Moeller, *The chemistry of the lantanides*, Oxford: Pergamon, 1975.
- [37] G. S. Dinali, *Elementos terras raras em materiais derivados da industria de fosfatos no Brasil*, Lavras, 2014.
- [38] R. M. Martin, “*Reciprocity between emission and absorption for rare earth ions in glass*”, Tese de doutorado em Física, WORCESTER POLYTECHNIC INSTITUTE, 2006.
- [39] B. R. Judd, *Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions*, California: Physical Review, 1962.
- [40] G. S. Ofelt, *Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions*, vol. 37, Maryland: The Journal of Chemical Physics, 1962.
- [41] C. J. Silva, “*Efeito Térmico e Geração de Luz Visível em Amostras Vítreas Excitadas*

- por*”, Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Alagoas, Maceió , 2002.
- [42] H. Bethe, vol. 3, Ann Physik, 1929, p. 133.
- [43] M. Gerloch e E. C. Constable, “*Transition Metal Chemistry*,” Weinheim, New York; Basel; Cambridge; Tokyo, 1994.
- [44] G. Blasse e B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer ed., Verlag Berlin Heidelberg, 1994.
- [45] P. Atkins e J. Paula, FISICO-QUIMICA, 7 ed., LTC, 2012.
- [46] G. Liu e B. Jacquier, “*Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*,” 2005.
- [47] S. Nakamura e G. Fasol:, *The Blue Laser Diode: GaN Based Light Emitters and Lasers*, Berlim, 1997.
- [48] 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 e G. Boulon, “*Broad combined orange-red emissions from Eu²⁺- and Eu³⁺-doped low-silica calcium aluminosilicate glass*”, vol. 20, pp. 12658-12665, 2012.
- [49] C. Wang, “*Tuning the Eu luminescence in glass materials synthesized in air by adjusting glass compositions*”, *Materials Letters*, vol. 61, pp. 3608-3611, 2007.