



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS- GRADUAÇÃO EM FÍSICA

RAFAELA TEIXEIRA ALVES

PROPRIEDADES DE LUMINESCÊNCIA EM VIDROS FLUOROGERMANATO
DOPADOS COM DISPRÓSIO

Maceió - AL
2017

RAFAELA TEIXEIRA ALVES

PROPRIEDADES DE LUMINESCÊNCIA EM VIDROS FLUOROGERMANATO
DOPADOS COM DISPRÓSIO

Dissertação apresentada ao
Instituto de Física da Universidade
Federal de Alagoas, como parte
dos requisitos para obtenção do
Título de Mestre em Ciências.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Artur da Silva Gouveia Neto

Maceió - AL
2017

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário Responsável: Valter dos Santos Andrade

A474p Alves, Rafaela Teixeira.
Propriedades de luminescência em vidros fluorogermanato dopados com
disprósio / Rafaela Teixeira Alves. – 2017.
70 f. : il. graf.

Orientador: Artur da Silva Gouveia Neto.
Dissertação (mestrado em Física da Matéria Condensada) – Universidade
Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2017.

Inclui bibliografia.

1. Fotônica. 2. luminescência. 2. Vidros fluorogermanatos. I. Título.

CDU: 538.958



**PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**“PROPRIEDADES DE LUMINESCÊNCIA EM VIDROS FLUORGERMNIATOS
DOPADOS COM DISPRÓCIO”**

por

Rafaela Teixeira Alves

A Banca Examinadora composta pelos professores Artur da Silva Gouveia Neto (orientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Ernande Barbosa da Costa, do Departamento de Física da Universidade Federal Rural de Pernambuco e Francisco de Assis M. G. Rego-Filho, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas consideram a candidata **aprovada com grau “A”**.

Maceió, 09 de fevereiro de 2017

Prof. Dr. Artur da Silva Gouveia Neto

Prof. Dr. Ernande Barbosa da Costa

Prof. Dr. Francisco de Assis M. G. Rego-Filho

À Elias Brito Alves Junior.

“Se você quer um final feliz, ele depende, é claro, de onde você termina a sua história” - Orson Welles

AGRADECIMENTOS

Agradecer é uma maneira de manifestar gratidão, reconhecer, retribuir e recompensar alguém por uma gentileza concedida. E neste singelo gesto de amor, agradeço à minha família por todo apoio que a mim tem dado, desde o início desta caminhada, em especial minha mãe e meus irmãos queridos.

Agradeço infinitamente ao meu marido Elias, por seu amor, pela sua paciência, pelas longas conversas e toda sua sabedoria para me acalmar.

Ao professor Artur, meu sincero obrigada, muito obrigada. És um homem incomum, dono de um saber admirável e que não faz questão alguma em passar para nós, seus alunos ‘aperreados’, um pouco de todo o conhecimento que possui. Serei eternamente grata pelas conversas, reuniões e portas na cara.

Agradeço aos colegas conquistados no Instituto de Física, em especial minhas amiguinhas de todos os dias, Waléria, Elaine e Rosa. Saibam que vocês fazem parte dessa conquista. E como não falar de Camyla? Camyla que me estressa e me tranquiliza, que me ajuda e pede ajuda o tempo todo. Agradeço muito por esses dois anos de convivência, de amizade e companheirismo. Espero que esse sentimento bom esteja presente entre nós sempre!

Aos professores, funcionários e colegas de sala o meu obrigada. Jefferson, Leandro e Leonade, obrigada.

Por fim, agradeço a Deus pela graça alcançada de chegar até aqui e peço forças para continuar.

RESUMO

Atualmente a tecnologia baseada em LEDs é considerada a quarta geração em iluminação e tem recebido uma atenção especial devido a geração de luz branca usando materiais vítreos para aplicação em fotônica e biofotônica. Os LEDs apresentam muitas vantagens quando comparadas com as técnicas de iluminação que foram desenvolvidas até os dias atuais, como por exemplo o baixo consumo de energia, alta eficiência luminosa, longa durabilidade, dentre outras. Neste trabalho apresentamos o estudo de propriedades ópticas e espectroscópicas da matriz vítrea $\text{PbGeO}_3:\text{PbF}_2:\text{CdF}_2$ dopada com íon terra rara disprósio (Dy^{3+}), com o objetivo de produzir luz branca na região de baixa temperatura de cor. Essa é uma região de interesse porque a iluminação gerada por LEDs pode ser controlada. A matriz vítrea que utilizamos, dopada com Dy^{3+} , apresenta bandas definidas na região do visível, quando excitada por fontes UV (375 nm, 385 nm) e/ou azul (405 nm), das quais a fonte LED (385 nm) apresenta melhores resultados quando comparados com as fontes lasers (375 nm e 405 nm). Estas bandas apresentam emissões nas regiões do azul, amarelo e vermelho, permitindo que a temperatura de cor esteja em um intervalo próximo de 2700 K a 3000 K, o que garante baixa temperatura de cor. Os resultados neste trabalho sugerem que os fósforos usados atualmente, em especial o metagermanato de chumbo, apresentem uma contribuição importante para diversas aplicações, incluindo a tecnologia de iluminação baseada em LEDs brancos.

Palavras-chave: Fotônica. Luminescência. Vidros Fluorogermanatos.

ABSTRACT

Currently the technology based on LEDs is considered the fourth generation in lighting and have received particular attention due to studies of techniques for generating white light using vitreous materials that were developed for application in photonics and biophotonics. LEDs present many advantages when compared with the lighting techniques that were developed to the present day, as for example the low power consumption, high light efficiency, long life, among others. In this work we present the study of optical and spectroscopic properties of glassy matrix $\text{PbGeO}_3: \text{PbF}_2: \text{CdF}_2$ doped with the rare-earth ion dysprosium (Dy^{3+}), with the goal of producing white light in the region of low color temperature, this is a region of interest because the illumination generated by LEDs can be controlled. The glassy matrix we use, Dy^{3+} doped presents bands defined in the visible region, when excited by UV sources (375 nm, 385 nm) and/or blue (405 nm), of which the LED source (385 nm) presents better results when compared with laser sources (375 nm and 405 nm). These bands present emissions in the regions of blue, yellow and red, allowing the color temperature to be in a range around 2700 K to 3000 K, which ensures low color temperature. The results in this study suggest that the matches currently used, in particular the metagermanate of lead, presenting an important contribution for a variety of applications, including the technology-based white LEDs lighting.

Key Words: Photonics. Luminescence. Glasses.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Lamparinas utilizadas no século XI com substâncias inflamáveis.	15
Figura 1.2: Lamparinas à gás.	16
Figura 1.3: Refletores de LEDs usados na iluminação pública.	19
Figura 1.4: Técnicas de geração de luz branca baseadas em LEDs	20
Figura 1.5: Luz espalhada a partir de uma fonte natural.	24
Figura 1.6: Curva padrão do sistema CIE para a composição de cores.	25
Figura 1.7: Diagrama de cromaticidade com o Locus Planckiano.	27
Figura 1.8: Elementos químicos que compõe os LEDs	28
Figura 2.1: Diagrama da estrutura do cristal e do vidro.	32
Figura 2.2: Variação do volume específico em função da temperatura.	33
Figura 2.3: Análise térmica exploratória do PbGeO_3 .	36
Figura 2.4: Níveis de energia dos íons terras raras trivalentes.	41
Figura 2.5: Fósforo metagermanato de chumbo dopado com Dy^{3+} .	45
Figura 2.6: Espectrofotômetro Lambda 1050 e o computador.	46
Figura 2.7: Espectro de absorção - Lambda 1050.	47
Figura 2.8: Espectrofluorímetro Nanolog.	48
Figura 2.9: Espectro de emissão das fontes de excitação.	49
Figura 2.10: Esquema do aparato experimental.	50
Figura 2.11: Amostra de disprósio excitada em 385 nm.	50
Figura 2.12: Espectro de excitação e de emissão do disprósio.	51
Figura 3.1: Espectro de absorção do Dy^{3+}	56
Figura 3.2: Espectro de excitação do Dy^{3+}	57
Figura 3.3: Luminescência do metagermanato de chumbo dopado com Dy^{3+} .	58
Figura 3.4: Luminescência normalizada do Dy^{3+} .	59
Figura 3.5: Espectro de emissão metagermanato de chumbo	60
Figura 3.6: Intensidade de emissão em função da concentração de Dy^{3+} .	61
Figura 3.7: Diagrama de níveis de energia do Dy^{3+} .	62
Figura 3.8: Intensidade de emissão (Log-Log)	63
Figura 3.9: Diagrama de cromaticidade CIE-1931	64
Figura 3.10: Diagrama de cromaticidade CIE-1931	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Elementos Terras Raras. _____	39
Tabela 3.1: Dados das amostras dentro do diagrama de cores [Autora]. ____	65
Tabela 3.2: Temperatura de cor do comprimento de onda de excitação. ____	67

SUMÁRIO

1	Introdução Geral	14
1.1	Estado da arte	15
1.1.1	Diodo Emissor de Luz ou LED.....	18
1.2	Técnicas atuais de geração de luz branca por LEDs	19
1.2.1	Fontes Policromáticas	20
1.2.2	Fontes Inorgânicas	21
1.2.3	Sistema RGB.....	21
1.2.4	Dificuldades atuais para geração de luz branca	22
1.2.5	Iluminação ambiente.....	22
1.3	Estudo das cores	23
1.3.1	Composição de cor.....	23
1.3.2	Medida de cor	25
1.3.3	Temperatura de cor	26
1.4	Referências	30
2	fundamentos, materiais e métodos	32
2.1	Vidros	32
2.1.1	Vidros fluorogermanato	35
2.1.2	Vidros Óxidos de Germânio.....	37
2.2	ÍONS TERRA RARAS	37
2.2.1	Disprósio.....	43
2.3	Preparação das amostras	43
2.4	Aparato experimental	45
2.4.1	Absorção	46
2.4.2	Excitação	47
2.4.3	Luminescência.....	48
2.4.4	Coordenadas CIE e Temperatura de Cor	51
2.5	Referências	53
3.	LUMINESCÊNCIA EM VIDROS DOPADOS COM Dy ³⁺	55
3.1	Resultados e discussões.....	55

3.1.1	Espectros de Absorção.....	56
3.1.2	Espectros de Excitação	56
3.1.3	Espectros de Luminescência.....	58
3.1.4	Níveis de Energia	61
3.1.5	Diagrama de Cores.....	63
3.2	CONCLUSÕES	67
3.3	referências	68
4	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	69

1 INTRODUÇÃO GERAL

O homem vive em constante evolução e permanece em busca das melhores formas de otimizar tempo, serviço, dinheiro e o aperfeiçoamento da tecnologia é uma das maneiras mais eficientes de alcançar esses objetivos. Um viés que vem atraindo bastante atenção é a iluminação por LEDs (sigla do inglês *Light Emitting Diode*), isso porque ela apresenta inúmeras vantagens quando comparadas às formas convencionais, como por exemplo lâmpadas incandescentes e fluorescentes, dentre as quais podemos citar o menor consumo de energia, a maior eficiência energética, maior durabilidade, ausência de gás que causam danos à natureza, dentre outras. Então, desde o invento do fogo às atuais lâmpadas de LEDs, foi percebido a importância da iluminação artificial, visto que o aproveitamento do dia depende também do tempo em que ele está iluminado.

Atualmente, a tecnologia de iluminação baseada em LEDs tem atraído bastante atenção dos pesquisadores e a produção de luz branca por LEDs é vista como a nova tecnologia de iluminação por fontes em estado sólido, conhecida também como iluminação inteligente (“*smart light*”). Existem, basicamente, duas maneiras de gerar luz branca através dos LEDs: o sistema RGB e os fósforos dopados com terras raras excitados no UV/azul. No primeiro método, a produção de luz é feita através da combinação dos três comprimentos de onda primários (vermelho, verde e azul), o sistema RGB (*red, green e blue*), que combina a intensidade de emissão na adição destas cores. O outro método é obtido quando um LED UV/azul excita um fósforo dopado com íons terras raras, gerando luz na região do visível. Mas esta técnica apresenta problemas como o baixo índice de rendimento de cor¹, isto porque a luz branca gerada sofre com problemas de excitação e temperatura, além da ausência de componentes que emitem luz na região espectral do vermelho, o que traz como consequência uma temperatura de cor² relativamente elevada.

Diante disso, o estudo das propriedades ópticas e espectroscópicas de vidros dopados com íons terras raras, com o objetivo de gerar luz branca com

¹ CRI (*Color Rendering Index*), o índice de reprodução de cores é a grandeza que define a quantidade que a luz artificial consegue imitar a luz natural do Sol. Quanto mais próxima da luz natural for a reprodução de cores, maior será esse número [1].

² A temperatura de cor expressa a aparência de cor da luz emitida por uma fonte de luz e relaciona a temperatura de um material com a distribuição de energia da luz emitida por um corpo negro.

baixa temperatura de cor, vem sendo fortemente investigado. Neste trabalho usamos a matriz vítrea $\text{PbGeO}_3:\text{PbF}_2:\text{CdF}_2$ dopado com disprósio, excitado em uma região de alta energia (UV/azul) para gerar luz branca quente, ou seja, luz branca com baixa temperatura de cor. Quando esse fósforo é dopado com Dy^{3+} , obtém-se bandas na região do visível, em torno de 484 nm (azul), 573 nm (amarelo), 663 nm (vermelho), 754 nm e 844 nm (IR) e temperaturas de cor em torno de 3000 K. Atualmente pesquisas científicas mostram que os materiais vítreos dopados com íons terras raras são eficientes na geração de LEDs de estado sólido, na busca pela geração de luz branca e estes materiais também podem ser aplicados em iluminação inteligente.

1.1 ESTADO DA ARTE

Das conquistas históricas da humanidade, a descoberta do fogo é uma das mais importantes, porque a partir de então, o homem aprendeu a utilizá-lo em seu benefício, aproveitando e modulando a natureza, aumentando o tempo de atividades cotidianas, já que ele depende totalmente da visão para realizar suas atividades. Agora, não apenas a luz solar, mas a iluminação artificial proveniente das fontes de iluminação alternativas produzidas por combustão, como as lamparinas por exemplo, eram usadas corriqueiramente.

Figura 1.1: Lamparinas utilizadas no século XI com substâncias inflamáveis.



Foto: Autora.

As chamadas lamparinas, como podemos ver na Figura 1.1, eram a única alternativa de iluminação e eram produzidas por combustão, onde utilizava-se óleo de animais e vegetais e gás para acender. Hoje em dia as lamparinas,

candeeiros e velas são utilizados apenas para exposições e divulgação científica. As Figura 1.1 e Figura 1.2, mostram uma exposição fixa no Museu de Arte de São Paulo (MASP), localizado na Av. Paulista e que pode ser visitado diariamente.

Na constituição das lamparinas, era usado um pavio e a substância inflamável, como podemos ver na Figura 1.2. Logo após seu invento elas foram utilizadas para iluminação de ruas e de escritórios. Porém, as lamparinas eram perigosas, poluentes e apresentavam luminosidade bastante limitada.

Figura 1.2: Lamparinas à gás.



Foto: Autora.

Com a evolução tecnológica, os mecanismos de iluminação também evoluíram até que Humphry Davy, em 1809, criou um fugaz arco luminoso, colocando uma tira de carbono entre os dois polos de uma bateria. Este se tornou o princípio fundamental do funcionamento de uma lâmpada. Em 1875, Henry Woodward e Matthew Evans patentearam a lâmpada que continha um filamento de platina dentro de um tubo vazio, por onde passava eletricidade fazendo com que queimasse o filamento emitindo luz e calor [1]. Mas a patente das lâmpadas incandescentes ficou por conta de Thomas Edison, que em 1879 comprou e começou a comercializar o modelo de Henry e logo em seguida desenvolveu sua própria lâmpada incandescente, agora composta por um filamento de carbono de alta resistência em alto vácuo contido em um bulbo de vidro [2].

O homem em busca do aperfeiçoamento dos inventos, criou em 1938 a lâmpada fluorescente, a novidade no mundo da iluminação. Neste feito, Nikola Tesla criou uma lâmpada que tinha como componentes básicos um tubo de vidro

transparente, dois eletrodos, uma mistura de gases e um material fluorescente que reveste internamente o tubo. Ao contrário das lâmpadas de filamento, as novas lâmpadas fluorescentes tinham uma eficiência maior, pois elas emitem mais energia eletromagnética em forma de luz do que calor. Mas as lâmpadas fluorescentes baseadas em vapor de mercúrio possuem eficiência limitada devido à perda de energia que ocorre quando se converte energia em um fóton de luz na região do ultravioleta (~250 nm), em comparação a um fóton no espectro visível. Por outro lado, nas lâmpadas incandescentes a eficiência é limitada devido a temperatura do filamento, que chega a um máximo de 3000 K, emitindo a maior parte na região do infravermelho [3]. E assim, com o passar do tempo foram nascendo as lâmpadas de halogênio, de neon, lâmpadas de vapor de alta e baixa pressão, as de mercúrio, até chegarem nas atuais lâmpadas à base de LEDs.

No início da década de 60, Robert Biard e Gary Pittman descobriram que o arsenieto de gálio (GaAs), quando percorrido por uma corrente elétrica emitia uma radiação infravermelha. Esta descoberta foi patenteada, mas foi em 1962 que Nick Holonyak Jr. gerou luz visível vermelha a partir de um LED. Inicialmente surgiram os LEDs nas cores verde, laranja e amarelo, que até então eram utilizados em dispositivos eletrônicos e sinalização, para indicar se um determinado aparelho estava ligado ou desligado [2]. Esses LEDs emitiam apenas na região de comprimento de onda do vermelho e com os avanços, cores como laranja, verde e amarelo foram alcançadas. Os semicondutores mais comuns, usados nos LEDs para gerar as cores emitidas eram Arsenieto de gálio e alumínio (vermelho), Fosfato de alumínio, índio e gálio (amarelo) e Fosfato de gálio (verde). A tecnologia ficou limitada a estas cores durante décadas e, a partir de 1975, os LEDs começaram a ser utilizados na iluminação, quando a Siemens começou a fabricá-los. Nos anos 80, tecnologias de semicondutores permitiram que os LEDs diminuíssem de tamanho, ganhassem novos formatos e intensificassem o brilho da luz, fazendo com que eles agora fossem utilizados em semáforos. Um importante marco na história dos LEDs se deu em 1993, quando os pesquisadores japoneses Akasaki e Amano, junto com o cientista americano Nakamura inventaram o primeiro LED azul de alto brilho. A partir deste avanço foi possível criar o LED branco e então aplicá-los nos gabinetes de

computadores, indústrias automobilística, luzes de sinalização, entre outras funções [2].

1.1.1 Diodo Emissor de Luz ou LED

O LED (*“Light Emitting Diode”*), Diodo Emissor de Luz, é um dispositivo eletrônico semiconductor que transforma energia elétrica em luz, ou seja, tem seu princípio baseado na eletroluminescência, produzida pela injeção de portadores em uma junção $p-n^3$. Os LEDs não possuem filamentos, eletrodos ou tubos, como nas lâmpadas incandescentes e também não usam descargas em gases, que é o caso das lâmpadas fluorescentes. Nos LEDs, a energia elétrica que é transformada em luz é produzida na matéria, denominada de iluminação de estado sólido [4, 5]. Basicamente o sistema de iluminação de estado sólido refere-se à forma como o LED produz luz e não há excitação de elétrons em outros elementos, filamentos ou vapor de mercúrio por exemplo. O termo é utilizado pelo fato de que cada diodo emissor de luz possui um bloco de semicondutores que faz o trabalho real na produção de luz, não havendo nenhuma parte móvel ou vibrante, como é o caso das lâmpadas, que vibram quando a corrente passa através deles [2].

Dentre os principais benefícios para utilização de LEDs como nova tecnologia de iluminação, destacam-se: baixo consumo de energia, alta eficiência luminosa, longa durabilidade, dimensões reduzidas, alta resistência a ciclos de comutação, grande faixa de emissão de temperatura de cor, alta resistência a vibração e impacto, entre outras [2].

Atualmente o LED é um dos componente eletrônico mais utilizados na eletrônica e eles são aplicados em outras diversas áreas como televisores, iluminação residencial, comercial ou industrial, no ramo médico-hospitalar, sinalização automotiva ou viária, arquitetura ou em locais de difícil manutenção [7]. A Figura 1.3 ilustra a utilização de refletores de LEDs na iluminação de ambientes públicos. Estes refletores de potência de 100 W quando comparados a refletores chamados de “luz de palco”, são muito mais econômicos, pois apresentam economia de cerca de 90% no consumo de energia, além das

³ A junção $p-n$ é a estrutura fundamental dos semicondutores e é formada pela junção de dois metais, geralmente o Silício e o Germânio, de natureza P e N, segundo sua composição a nível atômico [6].

inúmeras vantagens que os LEDs apresentam como a otimização na geração de luz, alta potência luminosa e baixa emissão de calor.

Figura 1.3: Refletores de LEDs usados na iluminação pública.



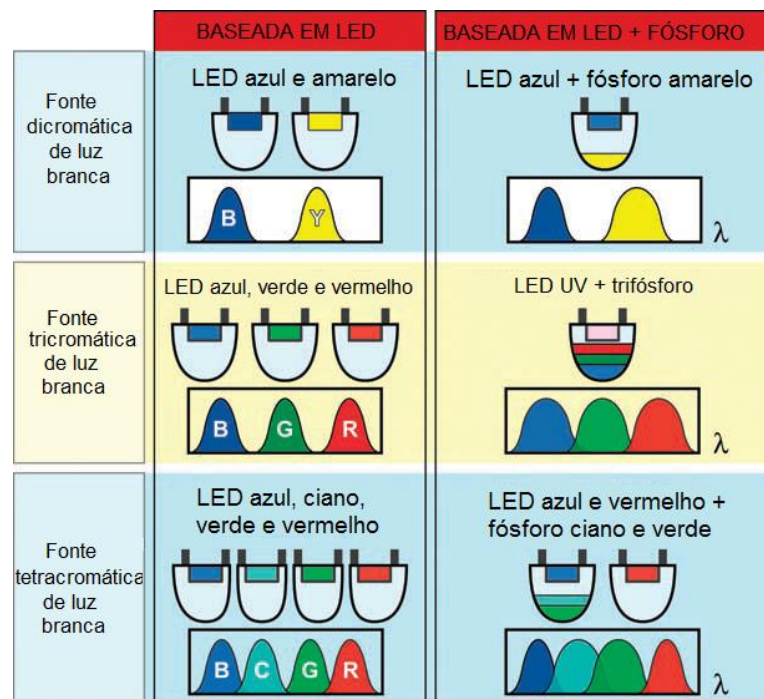
Foto: Autora.

Estes refletores duram mais de 50 mil horas, uma média de 5 anos, não emitem radiação infravermelha e ultravioleta. Em geral, estes refletores são usados na iluminação de fachadas, piscinas, jardins, árvores, parques e diversos outros locais.

1.2 TÉCNICAS ATUAIS DE GERAÇÃO DE LUZ BRANCA POR LEDS

Técnicas promissoras para geração de luz branca estão sendo estudadas, seja por fontes orgânicas, inorgânicas ou por substâncias fosforescentes. Estas técnicas apresentam características distintas quanto às suas eficiências luminosas, estabilidade de cor e capacidade de reprodução de cor, além das abordagens di, tri e tetracromáticas [1], como podemos ver na Figura 1.4.

Figura 1.4: Técnicas de geração de luz branca baseadas em LEDs e LEDs à base de fósforos por fontes di, tri e tetracromáticas.



Fonte: Adaptada da Ref. [1].

Em geral, essas fontes são formadas por um conjunto de LEDs ou LEDs + fósforos, os quais podem variar conforme suas características. Para a geração de luz branca, a combinação mais comum tratando-se de LEDs é o sistema RGB e/ou o sistema em que há um LED azul e um fósforo amarelo. Ambos serão tratados mais detalhadamente, a seguir.

1.2.1 Fontes Policromáticas

As fontes policromáticas, em termos de comprimento de onda, apresentam características distintas. As fontes dicromáticas, por exemplo, tem a maior eficiência luminosa de radiação, em torno de 425 lm/W, mas os objetos iluminados por essas fontes tem uma reprodução de cor baixa devido à falta de componentes espectrais na região do vermelho. Enquanto que as fontes tetracromáticas tem excelente capacidade de renderização de cor, mas a eficiência luminosa não é tão boa. A eficiência luminosa dessas fontes são menores do que as fontes di e tricromáticas. Já as fontes tricromáticas podem apresentar propriedades semelhantes às fontes di e tetracromáticas: eficiência

luminosa elevada, aproximadamente 300 lm/W, além de bons rendimento de cor [8].

1.2.2 Fontes Inorgânicas

Estas fontes são formadas por matrizes inorgânicas dopadas com íons terras raras, as quais são muito utilizadas por apresentarem um processo de fabricação relativamente fácil e de baixo custo, além da alta intensidade luminosa. O mais comum utilizado comercialmente é o Ce^{3+} :YAG, que tem a matriz constituída pelo óxido de alumínio-ítrio ($\text{Y}_3\text{Al}_2\text{O}_3$), conhecido e abreviado por YAG (*Yttrium Aluminium Garnet*), dopado com o íon terra rara cério (Ce^{3+}) [3, 7]. Porém esta técnica é menos eficiente do que a técnica que usa apenas LEDs, isto porque esses fósforos amarelos sofrem com a perda de energia que ocorre quando fótons de alta energia são convertidos em fótons de baixa energia que estão na região do amarelo. Essa perda de energia pode reduzir a eficiência do sistema baseado em fósforos em cerca de 10 a 30%.

1.2.3 Sistema RGB

Outra abordagem apresentada para geração de luz branca é utilizando um LED UV revestido com fósforos que emitem na região de comprimento de onda do vermelho, verde e azul. Este método é conhecido como RGB (*red, green e blue*) e a luz emitida por uma fonte que utiliza-se desse método possui um índice de rendimento de cor bom. No entanto, há perda de energia proveniente da conversão de um fóton UV para um fóton na região do espectro visível, o que diminui a eficiência luminosa dessa técnica. Uma maneira de melhorar este sistema é utilizar dois LEDs, um que emite na região do vermelho e um outro LED, este azul, revestido com fósforo ciano e verde, o que aumenta um pouco a eficiência luminosa do sistema [1].

1.2.4 Dificuldades atuais para geração de luz branca

Das dificuldades encontradas para gerar luz branca por LEDs é importante falar dos deslocamentos sofridos pela luz azul, o deslocamento de Stokes⁴, quando a emissão é transportada da região de menor comprimento de onda para regiões de maiores comprimentos de onda. Uma outra consequência do deslocamento de Stokes é a eficiência dos LEDs brancos produzidos à base de fósforos. Devido à este deslocamento, os LEDs brancos à base de fósforos tem eficiência menor que os LEDs produzidos pela técnica RGB porque eles perdem calor, o que reduz a eficiência global. Desta forma, a luz branca gerada por esta técnica tem dificuldades como o baixo índice de rendimento de cor, alteração com a potência de excitação e a temperatura de cor [1, 7, 8]. Esta perda de energia devido ao deslocamento de Stokes é a maior dificuldade enfrentada na geração de luz branca, mas a busca pelo aperfeiçoamento destes componentes é constante e o objetivo é a alta eficiência de geração de luz e a possibilidade de operação em altas temperaturas. Uma das maneiras usadas para melhorar a eficiência destes componentes são os fósforos, que surgem como candidatos para aplicação em materiais fotônicos. O metagermanato de chumbo ($\text{PbGeO}_3:\text{PbF}_2:\text{CdF}_2$), por exemplo, é utilizado neste trabalho e apresenta vantagens como boa resistência mecânica, durabilidade química, estabilidade térmica, dentre outras [9, 10, 11]. No próximo capítulo discutiremos suas características e vantagens.

1.2.5 Iluminação ambiente

Em termos de iluminação, a temperatura de cor influencia fortemente na fisiologia do corpo humano e no ambiente em que vivemos, porque considera a visão, relógio biológico, sistema nervoso, entre outros. Isto acontece porque a tonalidade da cor da luz define o ambiente desejável, ou seja, se iluminarmos um ambiente com luz branca estamos estabelecendo o padrão de um ambiente mais formal. Mas se utilizarmos uma iluminação mais amarelada, estamos fornecendo um ambiente de conforto. O corpo humano, inconscientemente conhece a iluminação de determinado ambiente considerando a luz natural do

⁴ O deslocamento de Stokes é o deslocamento que ocorre entre os estados fundamental e excitado, para evitar a sobreposição entre as bandas de excitação e de emissão. Este deslocamento ocorre para limites de baixas energias.

Sol. As responsáveis por isso são as células ganglionares (relacionadas aos cones e bastonetes), que são interligadas com o nervo óptico e funcionam como ferramenta para regular o ciclo circadiano⁵. Essas células são receptoras de cores na região de alta temperatura de cor e são mais sensíveis a luz na região do azul.

A temperatura de cor natural do Sol, em um dia de céu aberto ao meio dia, pode chegar a 20000 K e em dias nublados é em torno de 6000 K. No entanto, no fim da tarde esse valor cai para 2000K. Esses valores possuem uma luz próxima do branco que é considerada relativamente alta, quando comparada com temperaturas de cor artificiais [1]. Atualmente a atenção nesta área tem se voltado para baixas temperaturas de cor, porque deseja-se criar ambientes com variação na tonalidade da cor para que o nosso corpo se adapte a esta nova iluminação, proporcionando conforto e estabilidade no ciclo circadiano humano.

1.3 ESTUDO DAS CORES

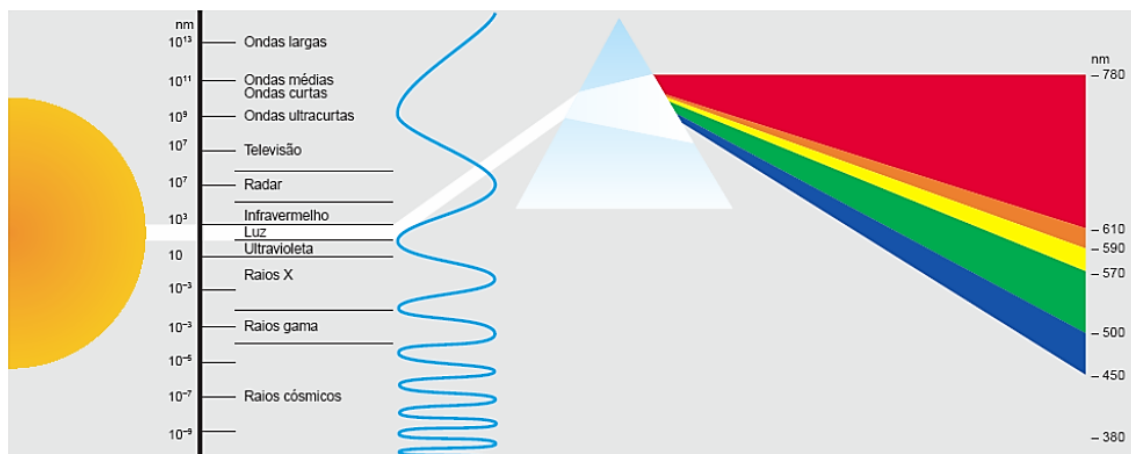
A cor é definida como a impressão que a luz refletida ou absorvida por objetos produz no sistema visual humano. Ela é a percepção visual provocada por feixes de fótons sobre células sensíveis à intensidade e a determinadas frequências do espectro eletromagnético, que transmitem informações pré processadas ao nervo óptico e impressões para o sistema nervoso.

1.3.1 Composição de cor

Fisicamente, a cor está relacionada com a região visível do espectro eletromagnético e são definidas por faixas de comprimentos de onda específicas, limitadas entre as radiações infravermelha ($\lambda > 700 \text{ nm}$) e a ultravioleta ($\lambda < 380 \text{ nm}$), como podemos ver na Figura 1.5. Na luz monocromática, há um comprimento de onda específico, enquanto que na luz policromática existe a radiância espectral que é formada pela intensidade da luz emitida em vários comprimentos de onda. A cor branca é a junção das cores do espectro: vermelho, laranja, amarelo, verde, azul, anil e violeta. Já a cor preta é a inexistência de cor ou a ausência de luz [12, 13].

⁵ Ciclo circadiano é quando se completa o período de um dia (24 horas) do ciclo biológico. A principal função deste sistema é ajustar o relógio biológico, controlando o sono e o apetite.

Figura 1.5: Luz espalhada a partir de uma fonte natural.



Fonte: Retirado da Ref. [12].

O olho humano apresenta sensibilidade de captação diferente para cada região do espectro visível, pois ele responde de acordo com a luz emitida. Essa variação diz respeito aos cones e bastonetes da visão humana, ou seja, a visão fotópica está relacionada aos cones, a visão escotópica aos bastonetes e a mesópica é quando relaciona ambos. Para cada tipo de visão, há um comprimento de onda responsável pela sua sensibilidade. A visão fotópica tem maior eficácia de absorção na faixa de 555 nm e é responsável pela sensibilidade em condições de intensidade luminosa que permitam distinguir cores, ou seja, durante o dia. Então esta visão corresponde à visão diurna. Enquanto que a visão escotópica, responde com maior intensidade na região de 505 nm, cor verde do espectro eletromagnético e perde sensibilidade nos extremos do espectro visível. A visão escotópica é produzida em condições de baixa luminosidade, por isso está associada à visão noturna [14, 15].

Os cones, que são responsáveis pela faixa de 555 nm e tem melhores condições de intensidade durante o dia, conta com três tipos de cones mais específicos, estes com sensibilidade maior nas regiões de 670 nm, 535 nm e 430 nm, onde as cores correspondem ao vermelho, verde e azul, respectivamente [13]. Essas cores são as chamadas cores primárias e formam o sistema RGB, definido pela CIE em 1931. A combinação das mesmas, como já foi discutido anteriormente, gera luz branca.

1.3.2 Medida de cor

Em 1931, a Comissão Internacional de Iluminação (do francês, *Commission Internationale de l'éclairage*) criou o sistema CIE que ficou conhecido como o padrão que descreve a cor. Este sistema foi elaborado através de experimento. No entanto, o que difere este sistema dos outros é a padronização criada para iluminantes e observadores. A CIE criou o observador padrão e os iluminantes A (representa a radiação de um corpo negro), B (representa a luz do Sol) e C (representa a luz média do dia) e desenvolveu equações para calcular os valores triestímulos (R, G e B) correspondentes às cores vermelha, verde e azul, além das coordenadas de cromaticidade (x e y). Estas funções X, Y e Z são definidas como:

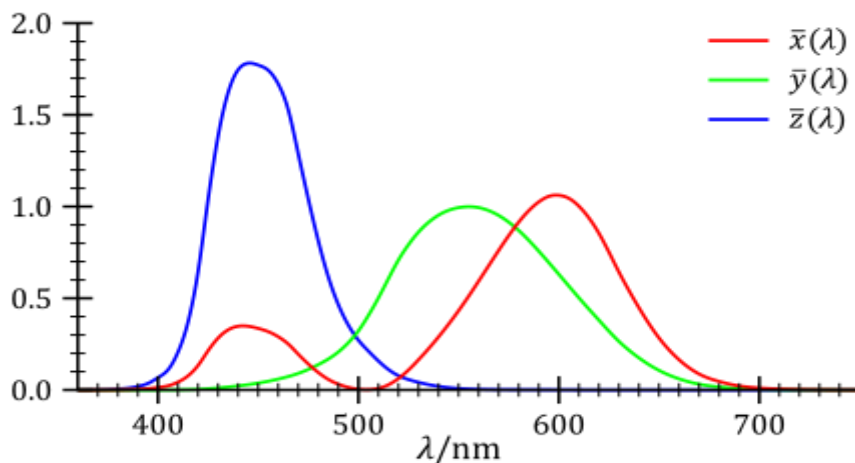
$$X = \int_0^{\infty} S'(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda$$

$$Y = \int_0^{\infty} S'(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda$$

$$Z = \int_0^{\infty} S'(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda$$

onde S' é a distribuição espectral normalizada da fonte de luz que chega aos olhos, \bar{x} e \bar{y} representam a posição da cor no espaço de cromaticidade e \bar{z} corresponde ao brilho [2]. A Figura 1.6 mostra a curva de variação dos triestímulos onde as coordenadas correspondem a unidades arbitrárias tais que as áreas delimitadas pelas três curvas sejam iguais.

Figura 1.6: Curva padrão do sistema CIE para a composição de cores.



Fonte: Retirado da Ref. [16].

É importante saber que a função \bar{y} tem a mesma distribuição espectral da curva de sensibilidade do olho humano, mas a tonalidade da cor não depende do valor de Y e sim a luminância, brilho da cor ou da fonte da luz. A cromaticidade, por exemplo, é determinada usando apenas duas coordenadas independentes (x e y), que são descritas como:

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

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

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

Mas $x + y + z = 1$, então a cromaticidade como é descrita apenas por x e y , é dada por:

$$z = 1 - x - y$$

Desta forma, uma cor é representada por três coordenadas, onde x e y representam a cromaticidade da cor e z representa o brilho ou a luminância.

1.3.3 Temperatura de cor

A temperatura de cor expressa a aparência de cor da luz emitida por uma fonte de luz. Ela relaciona a temperatura de um material com a distribuição de energia da luz emitida por um corpo negro. A radiação térmica ou radiação de corpo negro é a radiação eletromagnética emitida por um corpo em qualquer temperatura, que pode ser determinada experimentalmente [18]. Quanticamente, a intensidade da radiação emitida por um corpo negro ideal é dada pela seguinte equação:

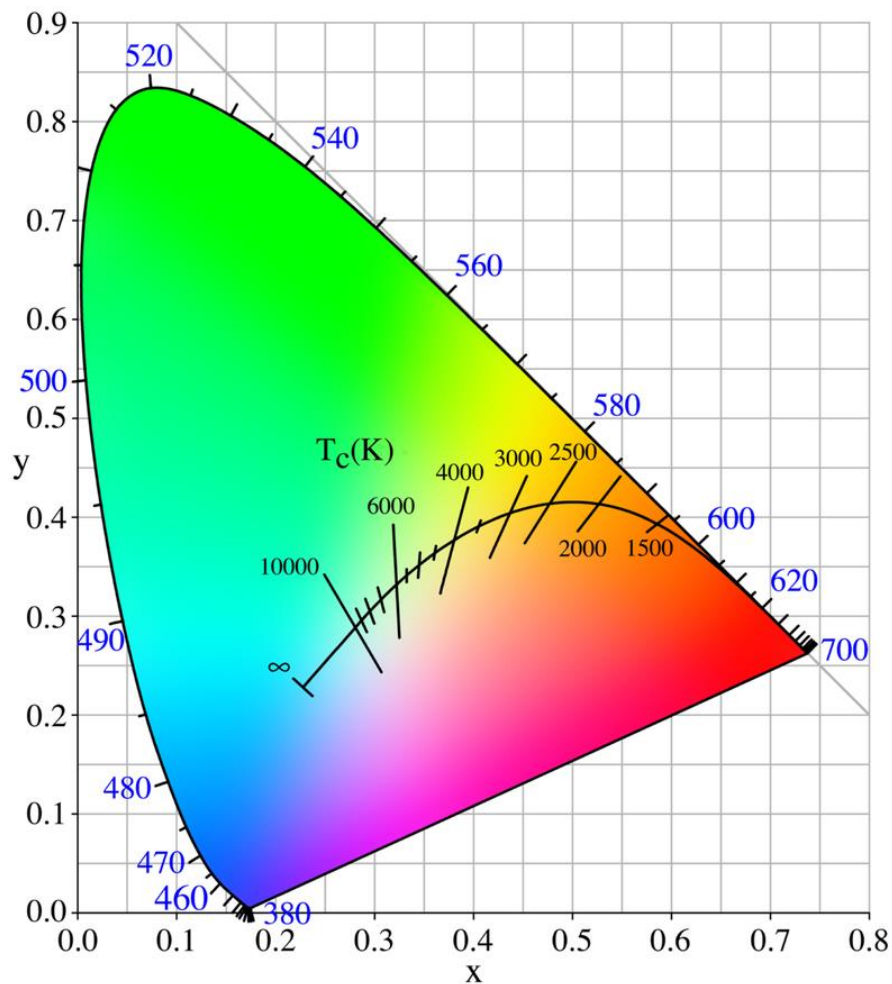
$$I(\lambda, T) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc/\lambda}{KT}\right) - 1}$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo, k é a constante de Boltzmann, λ é o comprimento de onda da radiação emitida, h é a constante de Planck e T é a temperatura absoluta [17, 19]. A radiação de um corpo negro, quando aquecido gradativamente emite radiação desde a região do infravermelho, passando pelo espectro visível, onde a temperatura do corpo negro dá origem à temperatura de

cor, isto porque cor de alta temperatura está na região do azul e cor de baixa temperatura encontra-se na região do vermelho. Erroneamente, aprendemos exatamente o contrário, uma noção equivocada de relacionar cores quentes e frias com vermelho e azul, respectivamente [12].

Para relacionar as cores com a temperatura de cor, foi desenvolvido o “locus planckiano”, que é o caminho descrito pela radiação no espaço de cromaticidade. A Figura 1.7 mostra o deslocamento da radiação eletromagnética, emitida por um corpo negro ideal, no espaço de cor em função da temperatura.

Figura 1.7: Diagrama de cromaticidade com o Locus Planckiano.

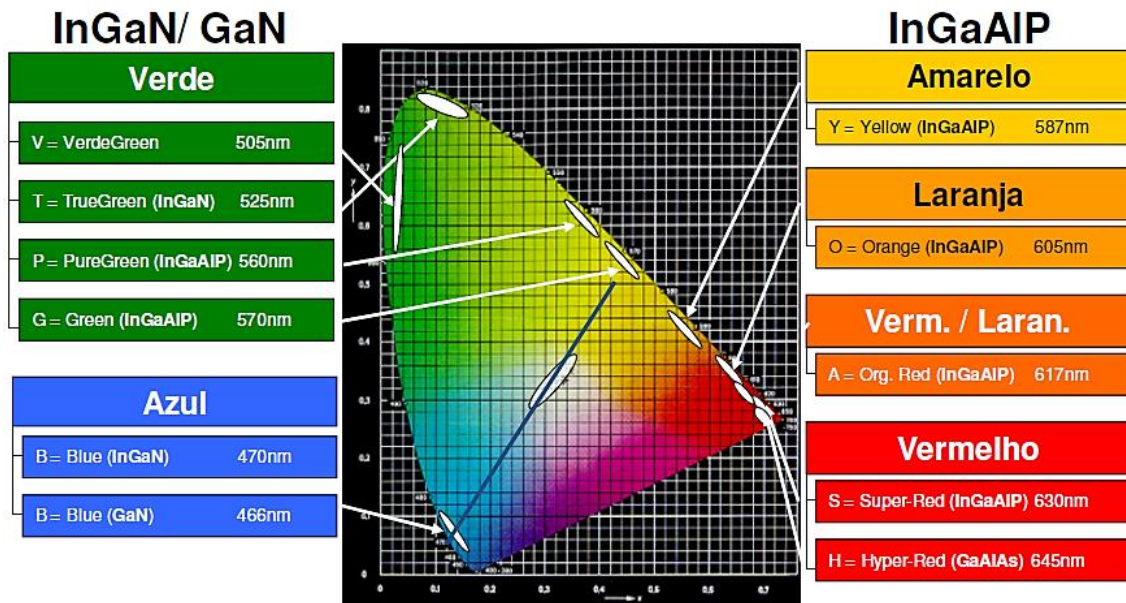


Fonte: Retirado da Ref. [16].

O diagrama de cromaticidade é um espaço de cor tridimensional, coordenado pelo sistema RGB, que varia de um vermelho profundo com baixas

temperaturas, passando pelo laranja, amarelo, verde, ciano, finalmente chegando à região azulada que tem temperaturas muito elevadas, como podemos ver na Figura 1.8.

Figura 1.8: Elementos químicos que compõe os LEDs e as cores que eles emitem, a partir do diagrama de cromaticidade.



Fonte: Retirado da Ref. [12].

A Figura 1.8 mostra a composição dos diversos elementos químicos e suas respectivas cores de luz que emitem nos LEDs, com o comprimento de onda característico dos mesmos, dentro do diagrama de cromaticidade. Quando a coordenada de cor é calculada, a cor branca é a coordenada (0.3333, 0.3333, 0.3333), que é exatamente o ponto central ou o somatório de todas as cores do diagrama de cromaticidade.

Neste primeiro capítulo discutimos as técnicas atuais utilizadas para geração de luz branca, as dificuldades encontradas e o estudo das cores. Ao longo do capítulo, pudemos perceber a importância da geração de luz na região do branco quente, já que ela proporciona conforto para a visão humana, além de estabilizar o ciclo circadiano, que é responsável pelo funcionamento do relógio biológico. No segundo capítulo discutiremos todo o conhecimento necessário para o trabalho que foi desenvolvido, abordando característica dos vidros de uma maneira mais geral, informações específicas dos vidros fluorogermanatos e da matriz vítrea utilizada neste trabalho (PbGeO₃:PbF₂:CdF₂). Discutimos também sobre os íons terras raras, relatando um pouco da história, níveis de energia,

propriedades químicas e eletrônicas desses íons. Abordamos ainda o íon disprósio, dopante fundamental no nosso estudo, apresentando suas principais características. No próximo capítulo, falaremos do preparo das amostras e dos materiais utilizados nos métodos utilizados para realizar as medidas, tanto para os espectros de absorção e excitação, quanto para os espectros de luminescência, essenciais para os resultados obtidos ao longo do trabalho. Estes resultados serão discutidos no capítulo três, onde são mostrados os espectros de absorção, de excitação e de luminescência. Neste contexto, discutiremos as variações espectrais obtidas, as bandas que o dopante apresenta e seus respectivos níveis de energia. Como resultado desse estudo, encontramos as coordenadas de cores monocromáticas, as pequenas variações apresentadas pelas mesmas e a temperatura de cor das amostras dopadas com Dy^{3+} (0.5%, 0.75% e 1.0% mol).

1.4 REFERÊNCIAS

- 1 SCHUBERT, E. F., KIM J. K., Solid-State Light Sources Getting Smart, **Science** 308, 1274 (2005).
- 2 WANDERLEY, T. C., A evolução das lâmpadas e a grande revolução dos LEDs, **Revista Especialize On-line IPOG - Goiânia - 8ª Edição**, nº 009, Vol.01/2014, 2014.
- 3 QIAN F., FU R., AGATHOPOULOS S., GU X., SONG X., Synthesis and luminescence properties of a broad-band red phosphor $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ for warm white light-emitting diodes, **Journal of Luminescence** 132, 71, 2012.
- 4 HUFNER S., Optical spectra of transparent rare earth compounds, **Academic Press**, Germany, 1978.
- 5 BORISSEVITCH I. E., GONÇALVES P. J., SCHABERLE F. A., Fundamentos da espectroscopia de absorção óptica, **Editora Livraria da Física**, 2016.
- 6 REZENDE, S. M., Materiais e dispositivos eletrônicos, 4ª ed. São Paulo, **Editora Livraria da Física**, 2015.
- 7 FELDMANN C., JUSTEL T., RONDA C., SCHIDT P., Inorganic luminescent materials: 100 years of research and application, **Advanced functional materials**, V 13, 2003.
- 8 DONG T., YUJUN L., RONG L., DAOYI L., Eu/Tb ions co-doped white light luminescence Y_2O_3 phosphors, **Journal of luminescence** 131, 2569, 2011.
- 9 GENG L., FANGFANG L., HUAIHAI P., QINGXI C., JIANRONG Q., Three primary colors emitting from $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ co-doped oxygen-deficient glasses, **Journal of Alloys and Compounds** 509, 6462, 2011.
- 10 BUENO, L. A., GOUVEIA NETO, A. S., RIOS, P. N., Spectroscopic study and white-light simulation using praseodymium-doped fluorogermanate glass as single phosphor for white LEDs, **Optical Materials** 35, 126-129, 2013.
- 11 WACHTLER, M., SPEGHINI, A., GATTERER, K., Optical properties of rare-earth ions in lead germanate glasses, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, 1998.
- 12 Workshop On-line, disponível em http://www.lightingnow.com.br/cursos/leds/modulo_02.pdf, acessado em 06/11/2016.

- 13 ATKINS, P. W.; JONES, L., Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. 3.ed. Porto Alegre: **Bookman**. 965 p., 2006.
- 14 ARAUJO, E. J., Práticas de anatomia e histologia para a educação básica, Londrina, **Editora Kan**, 2011.
- 15 CAMPBELL, F. W., GUBISH, R. W., The effect of chromatic aberrations on the visual acuity. **J Physiol** **192**. 345-358, 1976.
- 16 Planckian locus, disponível em <https://en.wikipedia.org/wiki/Planckian_locus>, acessado em 05/11/2016.
- 17 EISBERG, R., RESNICK, R., Física quântica, **Editora Campus**, 1994.
- 18 CARUSO F., OGURI V., Física Moderna: origens clássicas e fundamentos quânticos. **Elsevir**, 2006.
- 19 MILLER, N. J., ROYER, M., Color spaces and Planckian Loci: Understanding all those crazy color metrics, **Energy Efficiency & Renewable Energy**, 2013.

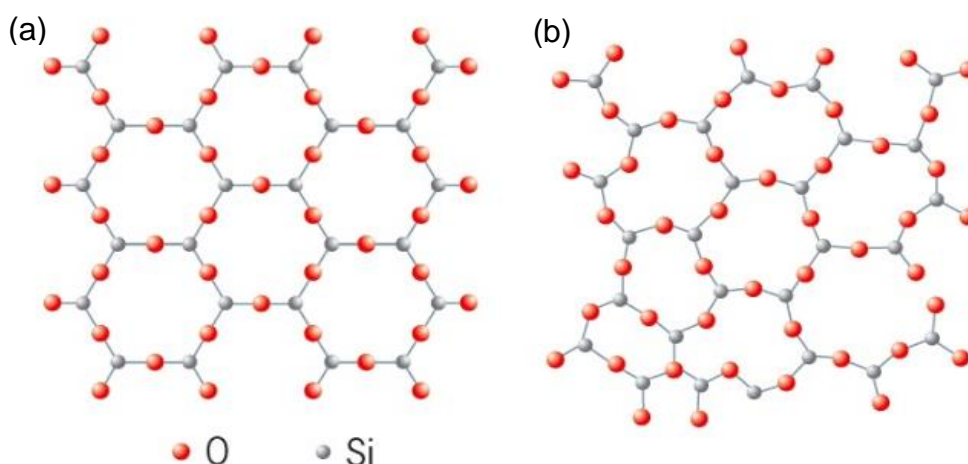
2 FUNDAMENTOS, MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento deste trabalho, foi utilizado o vidro fluorogermanato dopado com o íon terra rara disprósio, excitado com três fontes de comprimentos de onda na região do UV/azul. Os vidros germanatos transmitem bem na região do infravermelho, por terem energia de fônon entre 700 cm^{-1} a 900 cm^{-1} , o que aumenta o tempo de luminescência e a alta solubilidade dos íons terra raras [1]. Neste capítulo serão abordados a formação do vidro fluorogermanato, apontando suas características, as propriedades do íon terra rara disprósio, além do detalhamento do processo experimental, dos aparelhos utilizados, o mecanismo de aquisição e tratamento de dados.

2.1 VIDROS

Vidros são sólidos não cristalinos, com estrutura desordenada e amorfa, que tem como principal característica a falta de ordenação espacial das partículas constituintes, característica contrária à do cristal, que possui estrutura completamente organizada e simétrica. Isso quer dizer que a ausência de ordem a longo alcance impede que a estrutura do vidro, em uma escala de algumas centenas de átomos seja tão homogênea quanto a de um cristal, como pode ser visto na Figura 2.1. No entanto, embora apresentem um arranjo desordenado, os átomos no vidro tem posição fixa.

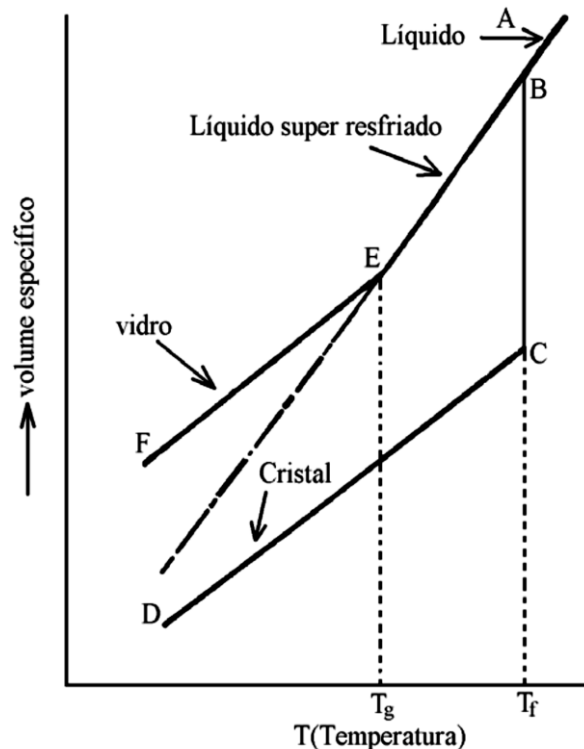
Figura 2.1: Diagrama da (a) a estrutura regular de um cristal e (b) a estrutura desordenada de um vidro.



Fonte: Retirada da Ref. [2].

A distribuição dos átomos que caracteriza a desordem da estrutura vítrea pode ser observada pela análise da difração de raio-X, onde as reflexões não obedecem à lei de Bragg⁶, o que é contrário à estrutura cristalina. O vidro apresenta características próprias durante o processo de fabricação, isto porque na etapa em que são fundidos e resfriados bruscamente, o vidro sofre com um fenômeno chamado de transição vítrea. Este fenômeno pode ser entendido observando na Figura 2.2 o comportamento de um líquido em alta temperatura quando está sendo resfriado. Este processo ocorre na transição do sólido para o líquido super-resfriado, ou seja, a transição vítrea é um fenômeno que caracteriza a transição do líquido super-resfriado para o estado sólido, quando o vidro é resfriado [1]. Nesta etapa, se o processo não for rápido o suficiente, o material adquire uma estrutura sólida cristalina, ou seja, o processo tem que ocorrer de maneira tão rápida que não dê tempo de haver uma reorganização da estrutura atômica, o que é necessário para formar a cristalização.

Figura 2.2: Variação do volume específico em função da temperatura.



Fonte: Retirado da Ref. [1].

⁶ A Lei de Bragg diz respeito ao espalhamento de ondas que incidem em um cristal, relacionando os vetores de onda dos feixes incidente e espalhado em uma rede cristalina.

Quando analisamos o volume específico em função da temperatura para o resfriamento de um determinado líquido a uma alta temperatura, podemos observar o comportamento deste líquido e este comportamento é descrito através dos pontos vistos na Figura 2.2. Observando a Figura 2.2 temos que o ponto A do diagrama representa um material no estado líquido, a uma temperatura elevada. Quando este material é resfriado, o seu volume diminui gradativamente e se a taxa de resfriamento for suficientemente lenta, haverá diminuição descontínua do volume, que é representado pelo segmento BC e, conseqüentemente, ocorrerá a cristalização deste material a partir da temperatura de fusão (T_f), ou seja, quando a taxa de resfriamento é consideravelmente lenta, há uma diminuição descontínua do volume. Porém, se a taxa de resfriamento for mais rápida não haverá tempo suficiente para que ocorra a formação dos núcleos e não haverá a cristalização do material. Então este material se torna um líquido super-resfriado, o que obedece aos segmentos BE. Quando a temperatura diminui, a mobilidade em níveis atômicos também diminui, ou seja, os átomos tornam-se cada vez “menos” móveis devido ao rápido aumento da viscosidade e assim, diminui a intensidade de vibração e torna as relaxações estruturais mais restritas. Quando a viscosidade do material aumenta, a mobilidade atômica será muito pequena e o material assume o comportamento de um sólido [3]. Este é exatamente o ponto que é conhecido como temperatura de transição ou transição vítrea (T_g) e após este ponto, com a diminuição da temperatura, há a formação do vidro, representado pelo segmento EF. É neste ponto onde a variação do volume no material se torna semelhante ao dos sólidos cristalinos, que está no segmento CD e suas propriedades mecânicas, térmicas e a densidade mostram-se semelhantes. Mas a estrutura molecular dos sólidos cristalinos é similar a estrutura dos líquidos, já que para ambos a distribuição atômica apresenta uma desordem estrutural de longo alcance.

Neste trabalho foi utilizado a matriz vítrea $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$, que é um sistema transparente, que possibilita a utilização de íons lantanídeos e apresenta diversas aplicações, como por exemplo, lasers, amplificadores ópticos, fósforos comerciais, entre outros materiais.

2.1.1 Vidros fluorogermanato

Os estudos sobre os materiais vítreos têm recebido bastante atenção da comunidade científica devido à sua versatilidade e aplicabilidade na fotônica, os quais apresentam boas características físico-químicas e ópticas que dão conta das necessidades dos materiais utilizados nesta área [4]. Porém, a formação dos vidros precisam atender a algumas necessidades, como é o caso da estrutura formadora dos vidros.

Os vidros são formados pelas substâncias formadoras e modificadoras, onde as formadoras são óxidos e as modificadoras são cátions que ajudam a diminuir a temperatura de fusão. As substâncias formadoras constituem-se geralmente de óxidos, como por exemplo o GeO_2 , SiO_2 , que são substâncias capazes de formar a estrutura vítrea do material, estruturas tridimensionais formadas a partir das unidades básicas. As substâncias modificadoras são formadas pelos cátions, como por exemplo o chumbo, cádmio, além de metais alcalinos e elementos terras raras. Estas substâncias modificam as propriedades físicas do material, facilitam a obtenção de vidros e diminuem a temperatura de fusão do vidro [1]. O fluoreto de chumbo, por exemplo, é uma substância modificadora que aumenta a estabilidade térmica de vidros germanatos de chumbo.

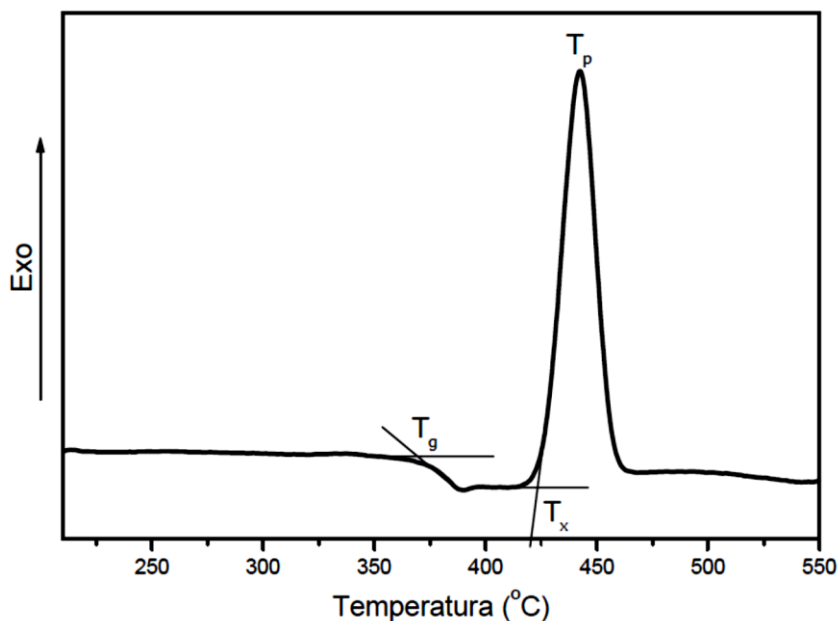
As amostras utilizadas neste trabalho tem como substância formadora o metagermanato de chumbo (PbGeO_3) e como substâncias modificadoras o fluoreto de chumbo (PbF_2) e o fluoreto de cádmio (CdF_2), os quais formam a matriz vítrea $x\text{PbGeO}_3 : y\text{PbF}_2 : z\text{CdF}_2$, onde x , y e z representam as proporções utilizadas das substâncias formadoras e modificadoras na composição da matriz [5]. As proporções utilizadas destas amostras são de 80% de PbGeO_3 , 10% de PbF_2 e 10% de CdF_2 , formando o $80\text{PbGeO}_3 : 10\text{PbF}_2 : 10\text{CdF}_2$. Os vidros à base de germânio proporcionam à matriz vítrea ótimas características, como alta transparência (transmissão de luz no infravermelho), alta solubilidade com íons terra raras, aplicações em fibras ópticas, baixa energia de fônon, entre outras características [6]. A energia de fônon é a energia gasta na excitação dos fônons, consequência das transições não radiativas, que diminuem o tempo de vida dos estados excitados correspondentes. A baixa energia de fônon aumenta o tempo de luminescência dos íons terra rara que são misturados a essas matrizes, o que proporciona ao vidro pequenas perdas nas taxas não radiativas e otimização

das propriedades de luminescência. Nos cristais, a energia de fônon pode variar numa faixa de 250 cm^{-1} a 350 cm^{-1} , em vidros estas faixas variam de 500 cm^{-1} a 1500 cm^{-1} e nos vidros germanatos essa faixa varia entre 700 cm^{-1} e 900 cm^{-1} . Outra característica importante é que esses vidros apresentam altos índices de refração linear, além de estabilidade química. O índice de refração linear, quando incrementado com chumbo e bismuto, por exemplo, podem apresentar altos valores para os índices de refração, o que é uma característica importante para aplicação em dispositivos fotônicos [7].

Segundo Souza [2], a matriz vítrea com maior porcentagem de substância formadora apresenta maior eficiência na luminescência quando comparada com uma matriz com menor porcentagem [3]. Esse resultado foi obtido depois de um trabalho realizado com uma porcentagem de 70% e 80% para a substância formadora de PbGeO_3 . A esse resultado atribui-se o fato de a matriz com maior porcentagem de substância formadora possuir menor concentração de agente modificador, isso porque eles permitem incorporar maior concentração de íons terras raras e com isso é possível evitar a cristalização da matriz.

A temperatura de transição vítrea nos vidros PbGeO_3 ocorre em 370°C e pode ser observada na Figura 2.3, onde T_g diz respeito à transição vítrea, T_x é o início da cristalização e T_p é o máximo de cristalização [1].

Figura 2.3: Análise térmica exploratória do PbGeO_3 .



Fonte: Retirado da Ref. [1].

A temperatura de início da cristalização é em torno de 423°C e o ponto de máximo, que é a temperatura de cristalização é exatamente em 442°C.

2.1.2 Vidros Óxidos de Germânio

O dióxido de germânio é um composto conhecido pela sua habilidade de formar vidro e por isso é bastante utilizado para a criação de novas matrizes vítreas. Dois experimentos foram realizados para comprovar que este composto realmente constituía o vidro. Em 1926, Dennis e Laubengayer preparam o vidro de GeO_2 e em 1956, Zarzycki fez a investigação estrutural com o estudo da difração de raio X, mostrando que tetraedros GeO_4 são as unidades básicas que constituem a estrutura de vidros de dióxido de germânio [5].

Quando citamos as propriedades deste material, podemos falar na transmissão de luz no infravermelho em uma região maior que o tradicional SiO_2 , que faz dele um excelente material a ser utilizado em aplicações nesta região. Na investigação realizada por Zarzycki, ele mostrou ainda que GeO_2 na forma vítrea possui uma unidade estrutural composta por tetraedros (GeO_4), onde os átomos de Ge possuem coordenação igual a 4, faz a conversão em octaedros, que tem a coordenação 6, sem a presença de oxigênios não ligantes. Portanto, quando este composto cristalino apresenta polimorfismo, ele pode assumir a coordenação tetraedral (quando a estrutura cristalina é do tipo quartzo) ou ainda a estrutura octaedral (quando a estrutura cristalina é do tipo rutila) e isto reafirma que o aumento da concentração de óxidos modificadores no vidro causa a conversão dos tetraedros em octaedros de germânio sem a presença de oxigênios não ligantes [1, 5].

2.2 ÍONS TERRA RARAS

Os elementos terras raras pertencem à família dos lantanídeos, um grupo formado por 17 elementos químicos metálicos, que estão distribuídos na crosta terrestre em baixas concentrações. As maiores reservas de elementos terras raras encontram-se na China, na Comunidade dos Estados Independentes⁷

⁷ Comunidade dos Estados Independentes (CEI) é uma organização que envolve 11 republicas pertencentes à União Soviética: Armênia, Azerbaijão, Bielorrússia, Cazaquistão, Quirguistão, Moldávia, Rússia, Tadjiquistão, Turcomenistão, Ucrânia, Uzbequistão e que foi fundada em dezembro de 1991.

(CEI), nos Estados Unidos da América (EUA), na Índia e na Austrália [7]. Atualmente a China é o principal produtor dos elementos terras raras e tem o controle de cerca de 95% de toda a oferta mundial. Já em termos de consumo, os maiores consumidores são a própria China, o Japão, os EUA, a Alemanha, a França e Áustria. A demanda brasileira de consumo dos elementos terras raras é de cerca de 1% da demanda mundial, o que é significativamente baixo quando comparados a outros países [8]. As principais indústrias nacionais consumidoras diretas destes produtos são as fabricantes de catalisadores, vidros e cerâmicas e as consumidoras indiretas, são as fabricantes de motores e turbinas eólicas.

Apesar de ser um material de difícil extração devido às suas semelhanças químicas, a expressão adotada para os “terras raras” é utilizada impropriamente para denominar tais elementos. Estes elementos são macios, maleáveis, dúcteis e de coloração que variam de cinza escuro a prateado, no entanto, metais terras raras se assemelham a óxidos, não a ‘terra’ e o termo ‘raras’ também é impropriamente usado já que os lantanídeos são elementos mais abundantes do que muitos outros elementos, com exceção do promécio, que não ocorre na natureza. Um exemplo básico é o túlio, provedor de cerca de 0,5 ppm e o lutécio que tem 0,8 ppm, elementos muito mais abundantes que a prata (0,07 ppm) e o bismuto (0,0008 ppm), por exemplo [9].

O primeiro elemento a ser descoberto foi o cério, em 1751 por Cronstedt, um mineralogista suíço que o obteve a partir de um metal pesado, a cerita. No entanto, devido a algumas controvérsias, esta descoberta é atribuída ao mineralogista sueco Carl Axel Arrhenius, que em 1787 descobriu a iterbita, que também é conhecido como gadolinita. Este fato aconteceu em Ytterby, uma pequena vila na Suécia. Porém, somente em 1907 que praticamente todas as terras raras naturais foram conhecidas, isto porque, estes elementos constituem-se de propriedades físicas e químicas bastante semelhantes, o que exige muito trabalho para separá-los para a obtenção de espécies relativamente puras [8, 9]. Em 1908 o primeiro espectro dos elementos terras raras foi visto por J. Becquerel, onde ele observou uma importante característica: a extrema espessura e nitidez das linhas espectrais que geralmente são observadas apenas no espectro de átomos livres e moléculas [10].

Em termos químicos, os elementos terras raras ou metais de terras raras são formados por um conjunto de 17 elementos químicos descritos na Tabela 2.1. Estes elementos compreendem todos os elementos com número atômico entre 57 (Lantânio) e 71 (Lutécio), além do 21 (Escândio) e 39 (Ítrio), os quais tem suas configurações eletrônicas baseadas na configuração do Xenônio ($[Xe] 4f^n 6s^2$ e $[Xe] 4f^n 5d^1 6s^2$), onde n varia de 1 a 14, exceto para o Escândio e Ítrio. As camadas que participam das ligações químicas dos elementos são as camadas mais externas 5d e 6s, onde a camada 4f, ainda que incompleta, fica fortemente blindada pelas mais externas. Os orbitais 5p e 5s são mais externos que a camada 4f por terem uma extensão radial maior. Esta configuração é importante na configuração eletrônica dos átomos, pois desta forma os íons terras raras comportam-se como íons isolados e consideram apenas as interações entre os próprios elétrons na subcamada 4f [9, 11].

Tabela 2.1: Elementos Terras Raras.

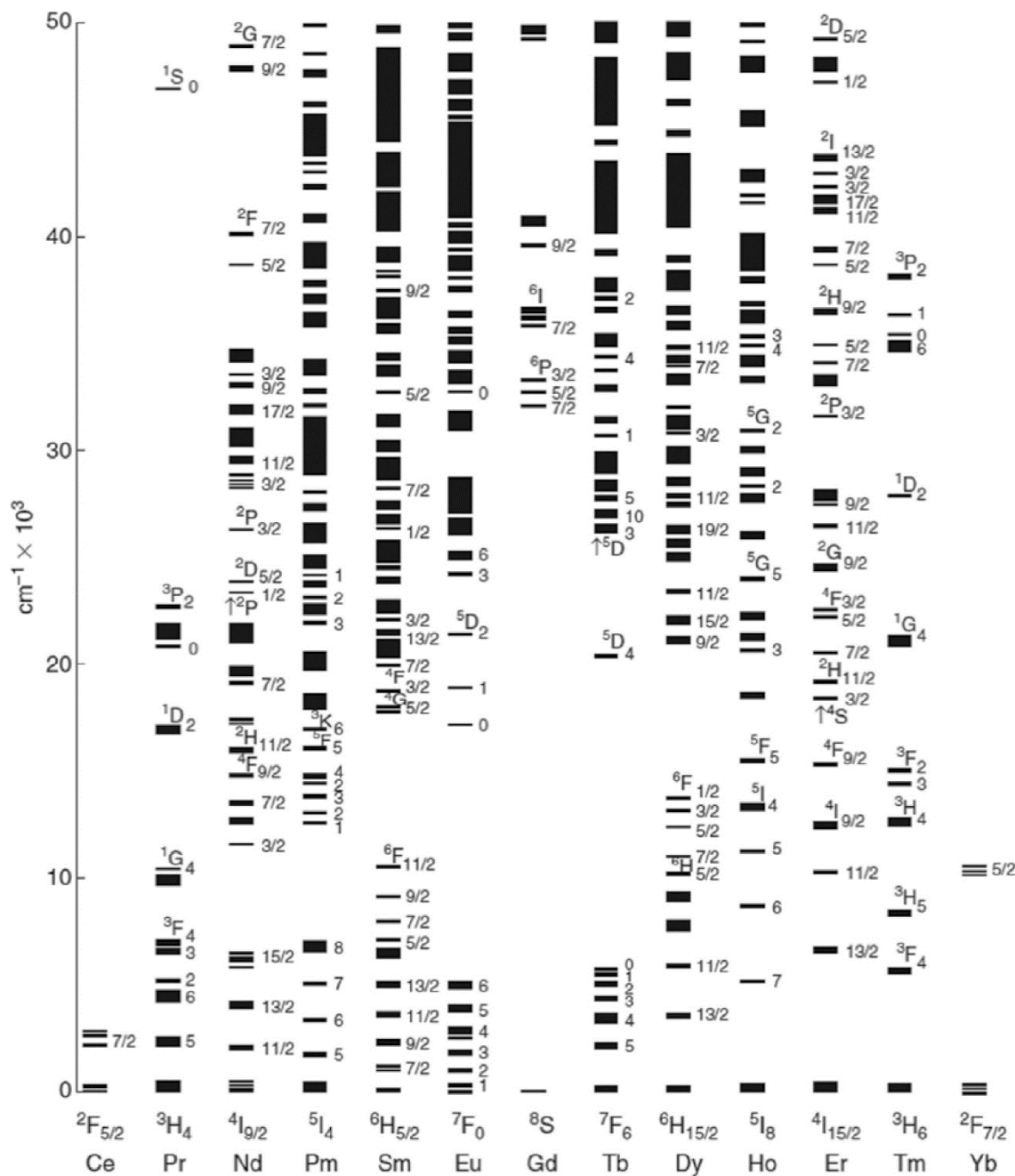
Elementos	Sigla	Número atômico	Configur. Eletrônica íon 3+	Estado Fundamental	Raio iônico (Å)
Lantânio	La	57	$[Xe]$	1S_0	1.03
Cério	Ce	58	$[Xe] 4f$	$^2F_{5/2}$	1.03
Praseodímio	Pr	59	$[Xe] 4f^2$	3H_4	1.01
Neodímio	Nd	69	$[Xe] 4f^3$	$^4I_{9/2}$	0.99
Promécio	Pm	61	$[Xe] 4f^4$	5I_4	0.98
Samário	Sm	62	$[Xe] 4f^5$	$^6H_{5/2}$	0.96
Európio	Eu	63	$[Xe] 4f^6$	7F_0	0.95
Gadolínio	Ga	64	$[Xe] 4f^7$	$^8S_{7/2}$	0.94
Térbio	Tb	65	$[Xe] 4f^8$	7F_6	0.92
Disprósio	Dy	66	$[Xe] 4f^9$	$^6H_{15/2}$	0.91
Hólmio	Ho	67	$[Xe] 4f^{10}$	5I_8	0.89
Érbio	Er	68	$[Xe] 4f^{11}$	$^4I_{15/2}$	0.88
Túlio	Tm	69	$[Xe] 4f^{12}$	3H_6	0.87
Ítérbio	Yb	70	$[Xe] 4f^{13}$	$^2F_{7/2}$	0.86
Lutécio	Lu	71	$[Xe] 4f^{14}$	1S_0	0.86

Escândio	Sc	21	[Ar] 3d ⁰	¹ S ₀	0.68
Ítrio	Y	39	[Kr] 4d ⁰	¹ S ₀	0.89

Já os elementos Yb e Lu, por exemplo, possuem a camada 4f completa, o que não permite possuir níveis de energia eletrônicos que possam induzir os processos de excitação e de emissão de luminescência. Entre os lantanídeos, todos podem apresentar o estado de oxidação 3+, no entanto, alguns casos especiais podem aparecer em estados 2+ e 4+ [10].

As linhas finas de emissão dos íons terras raras são resultado da subcamada 4f, isto porque os elétrons são responsáveis pelas transições eletrônicas. Estes íons apresentam muitas emissões de radiação que vão desde a região do infravermelho até o ultravioleta, passando pela região do espectro visível, dopados em materiais hospedeiros, tendo inúmeras aplicações na fotônica, medicina, aplicações tecnológicas, entre outras [3]. Na Figura 2.4 podemos observar os níveis de energia dos íons terras raras, o estado fundamental e seus níveis de excitação. É importante lembrar que essas transições geralmente são atribuídas ao mecanismos de dipolo elétrico.

Figura 2.4: Níveis de energia dos íons terras raras trivalentes.



Fonte: Retirado da Ref. [8].

Em 1962, B. Judd [12] e G. Ofelt [13], através de trabalhos independentes, mostraram que as transições dos íons terras raras são consequência das configurações $4f^N$ (com N variando de 1 a 14) e $5d$, onde surge o conceito de transição de dipolo elétrico forçado. Este trabalho foi realizado com o objetivo de observar experimentalmente as transições eletrônicas entre estados $4f$. Esta teoria ficou conhecida como teoria de Judd-Ofelt, onde as transições podem ser explicadas tanto qualitativamente como quantitativamente. Sabendo que as

camadas eletrônicas são basicamente esféricas, exceto a camada 4f, os efeitos causados nesta camada são os mesmos, devido a sua simetria [7, 8, 10].

Considerando o hamiltoniano de um íon terra rara livre, ele pode ser escrito como:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N_T} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_T} \frac{Z_n e^2}{r_i} + \sum_{i < j}^{N_T} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \zeta(r_i) \vec{S}_i \cdot \vec{L}_i$$

onde N_T é o número de total de elétrons, N é o número de elétrons na camada 4f, Z_n é a carga nuclear efetiva e $\zeta(r)$ é o acoplamento spin (\vec{S}), órbita (\vec{L}). Este acoplamento está relacionado com o elétron que está se movendo na camada.

O primeiro termo do hamiltoniano diz respeito à energia cinética dos elétrons 4f e o segundo termo ao potencial coulombiano que interage com o i -ésimo elétron. No entanto, as transições nos íons terras raras acontecem entre estados não degenerados, então estes elétrons não contribuem para a configuração dos níveis da camada 4f, pois apresentam um perfil esfericamente simétrico, não levantando nenhum degeneramento. O terceiro termo é a interação coulombiana residual (H_c) resultante da interação eletrostática dos elétrons da subcamada 4f, que é a repulsão eletrostática entre estes elétrons. O último termo é resultado da interação spin-órbita (H_{so}), que aparece devido a interação do momento do dipolo magnético de spin com o campo magnético sentido pelo elétron, que é consequência do movimento relativo do núcleo atômico [12, 13].

As propriedades espectroscópicas desses íons obedecem às transições eletrônicas que discutimos até agora. Na absorção, os íons lantanídeos absorvem radiação em bandas definidas e muito estreitas, provenientes destas transições f-f. No espectro de luminescência, as emissões surgem de transições radiativas entre os níveis de configurações eletrônicas $4f^N$ [10]. De uma maneira geral, os íons terras raras podem ser classificados em três grupos, considerando suas faixas de emissão. O primeiro grupo, seria aqueles que possuem os emissores mais fortes. Neste grupo está contido o Tb^{3+} , Dy^{3+} , Eu^{3+} e Sm^{3+} , onde suas emissões podem ser identificadas como Tb^{3+} : 545 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_4$); Dy^{3+} : 573 nm ($^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$), Eu^{3+} : 614 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) e Sm^{3+} : 643 nm ($^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$),

respectivamente. O segundo grupo é aquele que tem emissores fracos na região do infravermelho próximo e contam com Er^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} . Uma atribuição dada a esta fraca luminescência é o fato de os níveis eletrônicos estarem muito próximos uns dos outros, fazendo com que as transições não radiativas sejam favorecidas. O terceiro grupo, que tem os íons La^{3+} , Gd^{3+} e Lu^{3+} , não exibem fluorescência porque seu primeiro nível excitado está muito acima dos níveis de tripleto de qualquer matriz ou ligante usado comumente [14].

2.2.1 Disprósio

O disprósio (Dy) é um íon terra rara que pertence à família dos lantanídeos e foi descoberto no ano de 1886, pelo cientista francês Paul Émile Lecoq de Boisbaudran, seu nome é derivado do grego *dysprositos* e significa “difícil de atingir”. É um elemento terra rara que tem brilho metálico prateado e é relativamente estável no ar em temperatura ambiente, mas é extremamente reativo quando aquecido, ou seja, oxida-se quando se dissolve em ácidos minerais diluídos ou concentrados liberando hidrogênio [14].

Uma característica importante do disprósio é que é macio o bastante para ser cortado com uma faca, apenas pressionando-a sobre ele, que também pode ser processado com máquinas sem emitir faíscas, evitando o superaquecimento. No entanto, o disprósio é um metal que sofre bastante influência de impurezas, que afetam suas características físicas e químicas.

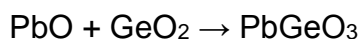
O disprósio é um sólido que tem origem natural, possui número atômico 66 e massa atômica 162,5 μ . Como um dos elementos abundantes na superfície terrestre, o disprósio dispõe de 6 ppm, uma densidade de 8550 kg/m^3 e pontos de fusão e ebulição em 1685 K e 2835 K, respectivamente [14, 15]. A configuração eletrônica do Dy é dada por $[\text{Xe}] 4f^{10} 6s^2$. As suas emissões características são na faixa do azul, amarelo, vermelho, onde as transições são respectivamente, $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ e $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ e no infravermelho próximo $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ e $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$.

2.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Neste trabalho, estudamos as propriedades de um material vítreo dopado com o íon terra rara disprósio para aplicação em LEDs, com o objetivo de obter

luz branca com baixa temperatura de cor, ou temperatura de cor menor que os WLEDs comerciais que são utilizados atualmente. Para tanto, foram realizadas diversas medidas espectrais utilizando o fósforo a base de metagermanato de chumbo (PbGeO_3) como substância formadora e fluoreto de chumbo (PbF_2) e fluoreto de cádmio (CdF_2) como substâncias modificadoras. A matriz vítrea que resulta desta composição é a $80\text{PbGeO}_3:10\text{PbF}_2:10\text{CdF}_2$, que foi dopada Dy, com concentração variando em 0.5%, 0.75% e 1.0% de mol. Nesta secção, usamos como base a dissertação de mestrado do atual Prof. Dr. Luciano Bueno [1].

A síntese das amostras utiliza reagentes de alta pureza da Aldrich, que são as substâncias modificadoras (PbF_2 e CdF_2). No entanto, o processo de síntese da amostra é iniciado pelo metagermanato de chumbo (PbGeO_3), que foi preparado a partir da fusão do óxido de chumbo (PbO) e do óxido de germânio (GeO_2), ambos em estado sólido. A preparação deste composto consiste em três etapas: separação e pesagem das massas, homogeneização, fusão e resfriamento. Na primeira etapa é feita a separação das massas e pesagem dos dois reagentes, que são medidos em uma proporção de 1 mol - 1 mol (1g de GeO_2 para 2,13g de PbO). Essas medidas foram feitas para a produção de 20g de PbGeO_3 [5]. A homogeneização é feita em um almofariz de ágata para misturar os reagentes em pó, que depois é colocado na estufa a 80°C por 1h, para que o n-heptano, que é utilizado como meio homogeneizante, seja eliminado. Essa reação é representada por:



Em seguida é adicionado o íon terra rara disprósio em forma de óxido. Neste processo, foram usadas três diferentes concentrações para o disprósio (0,5%, 0,75% e 1,0% de mol). Agora a matriz vítrea tem a seguinte estrutura, $80\text{PbGeO}_3 : 10\text{PbF}_2 : 10\text{CdF}_2 : x\text{Dy}^{3+}$, onde x é a concentração do Dy (x %mol). Após essa homogeneização, a mistura é colocada em um cadinho de Pt/Au e levada para o forno a 900°C por 30 minutos. Após esta etapa, a amostra é rapidamente retirada do forno e colocada em uma placa metálica à temperatura ambiente e chapada com outra placa metálica, também em temperatura ambiente. Por fim, a mistura já é um vidro [1, 3, 5]. Esta etapa é muito importante ser feita o mais

rápido possível, proporcionado à mistura um choque térmico, com o objetivo de evitar a cristalização das amostras [1].

As amostras resultado desta etapa são muito sensíveis e tem espessura média de 0,04 mm, ou seja, são bem finas e transparentes, como podemos ver na Figura 2.5.

Figura 2.5: Fósforo metagermanato de chumbo dopado com Dy³⁺.



Foto: Autora.

2.4 APARATO EXPERIMENTAL

Nesta secção serão mostrados os equipamentos utilizados para as medidas experimentais. As análises espectroscópicas foram realizadas a partir da medida dos espectros de absorção, onde foi usando o espectrofotômetro PerkinElmer Lambda 1050, para as medidas de excitação foi usando o espectrofluorímetro NanoLog e para a obtenção dos espectros de emissão, usamos o espectrômetro Spectra Suite, com dois lasers (375 nm e 405 nm) da OBIS e um LED (385 nm) da Ocean Optics. Além de mostrar os métodos (softwares Spectra Lux e site brucelindbloom.com) usados para calcular as medidas de cromaticidade e temperatura de cor.

2.4.1 Absorção

Para as medidas de absorção, é utilizado o espectrofotômetro PerkinElmer Lambda 1050, que realiza medidas nas regiões do UV, Visível e infravermelho próximo, em uma gama de 250 nm a 2500 nm, com resolução de até 0,5 nm. Porém, nas nossas medidas, utilizamos a resolução de 1 nm. A amostra então é fixada em uma placa de metal acoplada no equipamento e inicialmente, é feita a linha de base. Posteriormente, realizamos as medidas experimentais, controlando todo o sistema através do computador conectado ao aparelho, como pode ser visto na Figura 2.6.

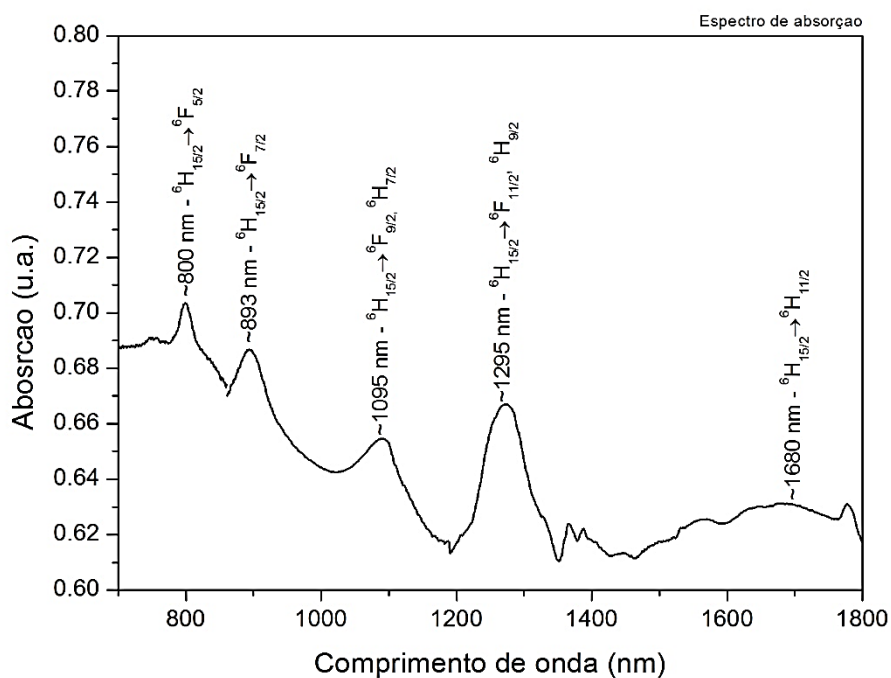
Figura 2.6: Espectrofotômetro Lambda 1050 e o computador.



Foto: Autora.

Estes dados são tratados no software *OriginLab Corporation 8* e obtemos como resultado a Figura 2.7. Este espectrofotômetro realiza medidas de absorção, transmitância, entre outros.

Figura 2.7: Espectro de absorção medido no espectrofotômetro Lambda 1050.



Fonte: Autora.

Dentro da região de atuação, há a troca de duas grades, 860 nm e 1800nm. Nesta região, quando os espelhos são trocados, o espectro é fracionado. Nas medidas que realizamos, a região de menor comprimento de onda medido pelo aparelho, aproximadamente 400 nm, apresenta muitos ruídos devido à lâmpada utilizada no aparelho. Mas, ainda assim, podemos identificar algumas absorções na região apresentada na

2.4.2 Excitação

Usando o espectrofluorímetro Horiba NanoLog (Figura 2.8), medimos o espectro de excitação das amostras, usando um filtro de 400 nm e emitindo em um comprimento de onda de 576 nm. Este comprimento de onda é próximo da emissão de maior intensidade do Dy. O aparelho utilizado varia em uma região de 200 a 850 nm, com resolução de 1 nm.

Figura 2.8: Espectrofluorímetro Nanolog.



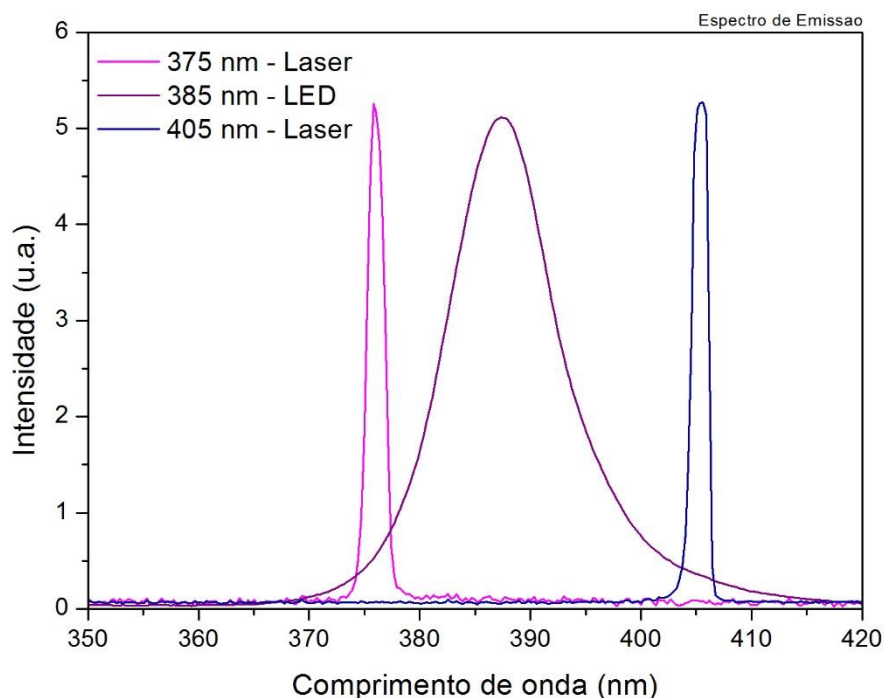
Fonte: Retirado da Ref. [16].

As medidas foram realizadas em uma faixa espectral de 300 a 500 nm. A partir deste espectro, detectamos os melhores comprimentos de onda para excitação da amostra de Dy e assim, realizamos as medidas de luminescência.

2.4.3 Luminescência

O aparato experimental para obtenção dos dados de luminescência foi montado sobre uma mesa óptica, onde as amostras foram colocadas em um suporte e excitadas por duas fontes de laser (375 nm e 405 nm) e uma fonte de LED (385 nm) correspondentes as regiões do ultravioleta e azul. O laser UV (375 nm), tem a potência em 10 mW, por exemplo. Na Figura 2.9, temos os espectros de emissão das fontes de excitação.

Figura 2.9: Espectro de emissão das fontes de excitação.



Fonte: Autora.

Nesta etapa, utilizamos um sistema bem simples que é integrado pela fonte de excitação, um cabo de fibra óptica bifurcada, um espectrômetro e um computador. Como já citamos anteriormente, as fontes de excitação operam em três comprimentos de onda de alta energia (UV/Azul); a fibra óptica bifurcada R400-7-UV/VIS da *Ocean Optics* funciona como um coletor de sinal quando usamos o laser e quando usamos o LED, essa fibra transporta luz até a amostra por um caminho óptico (uma das pernas) e a outra perna funciona como um coletor de sinal; o espectrômetro é o *Ocean Optics HR 4000* e o computador pessoal trata desses dados através dos softwares *SpectraSuit* e *OriginLab Corporation 8*.

Para realizar as medidas, montamos o aparato experimental, como podemos ver na Figura 2.10, ligamos os equipamentos e eliminamos a iluminação do laboratório para evitar ruídos nos espectros.

Figura 2.10: Esquema do aparato experimental.

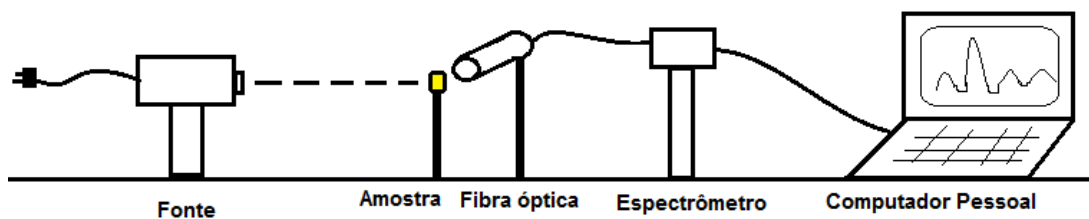


Foto: Autora.

Após a coleta de dados, o tratamento é feito no computador pessoal, através do software *OriginLab Corporation 8*, onde investigamos medidas de luminescência, analisando os espectros obtidos, formando os grupos de amostras e/ou comprimentos de onda. A amostra de disprósio quando excitada na região do UV/azul, apresenta a cor amarelada, como podemos ver na Figura 2.11.

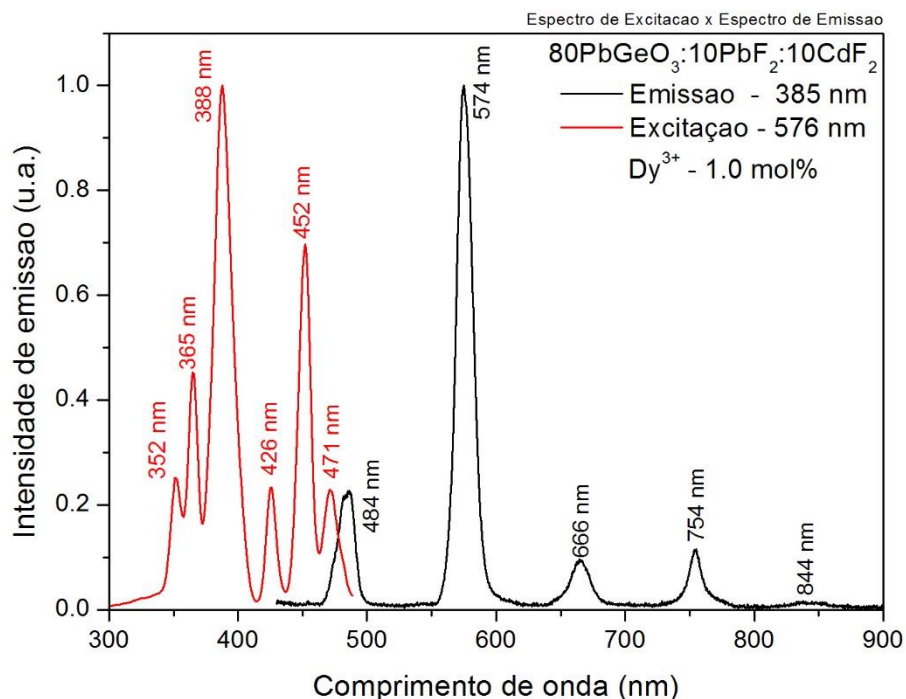
Figura 2.11: Amostra de disprósio excitada em 385 nm.



Foto: Autora.

Esta emissão é característica e bem definida do disprósio e pode ser vista na Figura 2.12, onde temos os espectros de excitação e espectro de emissão, obtidos a partir das medidas realizadas em laboratório.

Figura 2.12: Espectro de excitação ($\lambda_{emi} = 576 \text{ nm}$) e espectro de emissão ($\lambda_{exc} = 385 \text{ nm}$) do disprósio.



Fonte: Autora.

Portanto, a partir deste gráfico, podemos observar que as amostras dopadas com disprósio apresentam picos de emissão característicos em 484 nm, 574 nm, 666 nm, 754 nm e 844 nm, aproximadamente, onde o pico de maior intensidade é o de 574 nm, que apresenta a cor amarelada, como vimos na Figura 2.11.

2.4.4 Coordenadas CIE e Temperatura de Cor

Agora que os espectros das amostras já foram analisados, partimos para a CIE. Para gerar as coordenadas cromáticas, utilizamos o *Spectra Lux*, software usado para calcular as coordenadas CIE, que opera em uma gama de comprimento de onda entre 200 nm a 1100 nm, com resolução espectral de 0,27 nm. No entanto, é preciso converter os dados obtidos a partir das medidas de

luminescência em formato *.txt e limitar a região de comprimento de onda no espectro visível, entre 400 nm a 700 nm. Este software fornece os dados em coordenadas x, y e z, onde o somatório dessas coordenadas totalizam 1.

Com a determinação das coordenadas de cromaticidade, temos o padrão do espectro de luminescência das amostras excitadas e, a partir de então, podemos calcular a temperatura de cor. Para o cálculo da temperatura de cor, utilizamos um site da internet, que fornece esta temperatura quando inserimos as coordenadas de cromaticidade. Este site foi desenvolvido por Bruce Justin Lindbloom e está disponível no endereço eletrônico <http://www.brucelindbloom.com/index.html?ColorCalcHelp.html>. A temperatura é dada em Kelvin (K) e é de fácil obtenção.

2.5 REFERÊNCIAS

- 1 BUENO L. A., Estudo estrutural e cristalização em vidros fluorogermanatos. **Dissertação de Mestrado**, UNESP-Araraquara, 148f, 1999.
- 2 Banco de imagens do Projeto 12Q – Química – 12º ano, Disponível em: <<http://12q.te.pt/index.php>> - Acessado em: 17/09/2016. 2016.
- 3 SOUZA, W. S., DOMINGUES, R.O., BUENO, L.A., COSTA, E.B., GOUVEIA-NETO, A. S., Color tunable green-yellow-orange-red Er³⁺/ Eu³⁺ - codoped PbGeO₃:PbF₂:CdF₂ glass phosphor for application in white-LED technology. **Journal of Luminescence**, v. 144, p. 87-90, 2013.
- 4 WACHTLER, M., SPEGHINI, A., GATTERER, K., Optical properties of rare-earth ions in lead germanate glasses, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, 1998.
- 5 SILVA, A. O., GOUVEIA-NETO, A., BUENO, L. A., Frequency upconversion luminescence in Yb³⁺-sensitized Re³⁺ - and Pr³⁺ - codoped PbGeO₃ : PbF₂ : xF₂ (x = Mg ou Ba) glass, **Optical Engineering**, 55 (1), 017101, 2016.
- 6 SILVA, C. M., BUENO, L.A., GOUVEIA-NETO, A. S. Er³⁺/Sm³⁺ - and Tb³⁺/Sm³⁺ - doped glass phosphors for application in warm white light-emitting diode. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 410, p. 151-154, 2015.
- 7 SOUZA, S. R., Propriedades térmicas, estruturais e ópticas de vidros germanatos de bismuto e sua cristalização abaixo da temperatura de transição vítrea. **Tese de Doutorado**, USP, São Carlos, 2010.
- 8 ROCIO, M. A. R., SILVA, M. M., CARVALHO, P. S. L. Terras-raras: situação atual e perspectivas, **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, 2012.
- 9 MARTINS, T. S., ISOLANI, P. C., Terras raras: aplicações industriais e biológicas, **Química Nova**, V 28, 2005.
- 10 HUFNER S., Optical spectra of transparent rare earth compounds, **Academic Press**, Germany, 1978.
- 11 SOUSA FILHO, P. C., LIMA, J. F., SERRA, O. A., From lighting to photoprotection: fundamentals and applications of rare earth materials, **Physics Review**, V 26, 2015.
- 12 JUDD, B.R., Optical absorption intensities of rare-earth ions, **Physics Review**, v 127, 1962.

- 13 OFELT, G. S., Intensities of crystal spectra of rare-earth ions, **The Journal of Chemical Physics**, V 37, 1962.
- 14 BROWN, T., LEWAY, H. E., BURSTEN, B. E., Química: a ciência central. 9 ed. **Prentice-Hall**, 2005.
- 15 ATKINS, P. W.; JONES, L., Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. 3.ed. Porto Alegre: **Bookman**. 965 p., 2006.
- 16 Site de vendas de produtos Horiba. Disponível em: <<http://www.directindustry.com/pt/prod/horiba-scientific/product-25366-597006.html>>, Acessado em 12/10/2016.

3. LUMINESCÊNCIA EM VIDROS DOPADOS COM DY³⁺

O estudo sobre as propriedades luminescentes de materiais dopados com elementos terra raras tem atraído atenção nas pesquisas científicas devido ao grande número de características físicas e aplicações por parte desses materiais. Um exemplo é a geração de luz branca à base de LEDs, que atualmente é considerada a quarta geração em tecnologia de iluminação [1]. Essa técnica baseia-se na combinação de um fósforo dopado com elemento terra rara com um material semicondutor que emite luz na região do azul. Porém, esta técnica não apresenta alguns componentes espectrais necessário na eficiência da geração da luz branca, a exemplo do terra rara cério que não tem emissão de luz eficiente na região do vermelho e por isso, apresenta alta temperatura de cor [2], o que torna a técnica bastante limitada. Diante disso, fósforos dopados com outros elementos são estudados a fim de investigar as componentes espectrais que apresentem bandas de emissão bem definidas em uma região capaz de gerar luz branca através da técnica do LED azul excitando um fósforo amarelo. Desta forma, o disprósio é estudado neste trabalho e o mesmo apresenta bandas bem definidas na região do amarelo, azul e vermelho, além de baixa temperatura de cor.

Neste capítulo, serão discutidos os resultados obtidos a partir da luminescência em fósforos vítreos $80\text{PbGeO}_3:10\text{PbF}_2:10\text{CdF}_2$ dopados com íon terra rara disprósio (Dy^{3+}), além dos processos espectroscópicos, abordando suas principais características e vantagens para a obtenção de luz branca. Serão descritos os espectros de luminescência das amostras, a fim de estudar a tonalidade policromática. Para tanto, foram investigados os espectros de absorção e de excitação com o objetivo de encontrar as emissões ideais para o espectro de luminescência, que foram excitados em três diferentes comprimentos de onda por fontes de excitação na região do ultravioleta-azul.

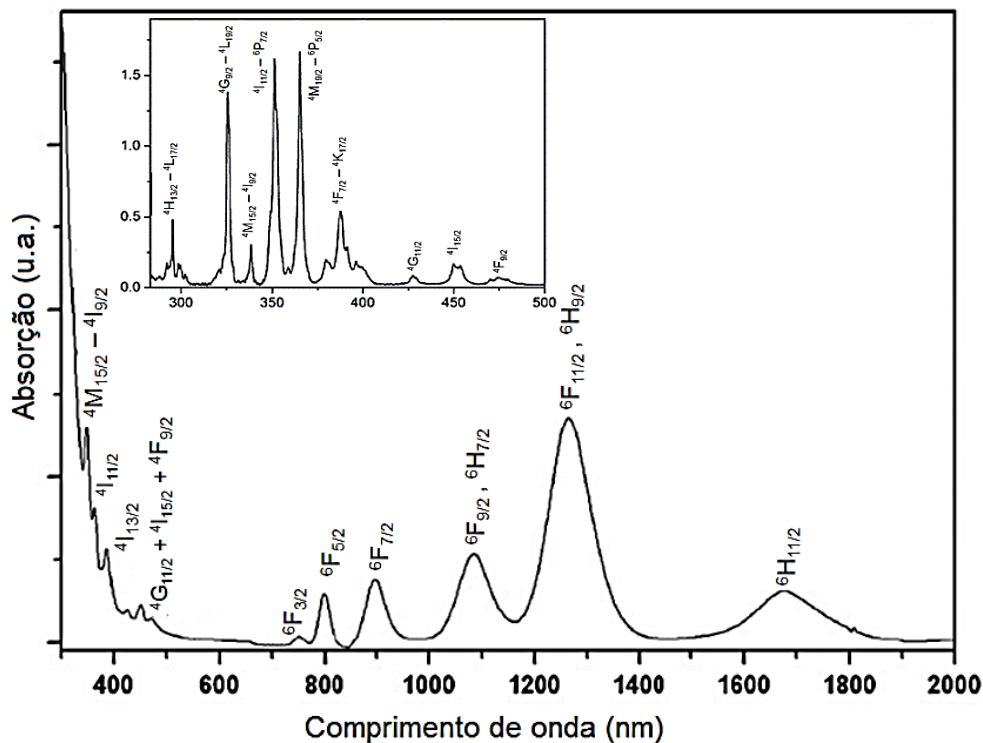
3.1 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta secção apresentaremos as características espectrais do fósforo vítreo metagermanato de chumbo dopado com Dy^{3+} , excitado em três comprimentos de onda: 375, 385 e 405 nm.

3.1.1 Espectros de Absorção

Os espectros de absorção para o Dy^{3+} disponíveis na literatura, mostram que as bandas de absorção correspondentes as transições eletrônicas 4f - 4f, transições características dos lantanídeos e que possuem bandas definidas e muito estreitas [3], apresentam bandas características que estão dispostos na Figura 3.1.

Figura 3.1: Espectro de absorção do Dy^{3+} , na região de comprimento de onda de 280 – 500 nm, na imagem em zoom e de 300 a 2000 nm, na imagem em tamanho real.



Fonte: Retirado da Ref. [2].

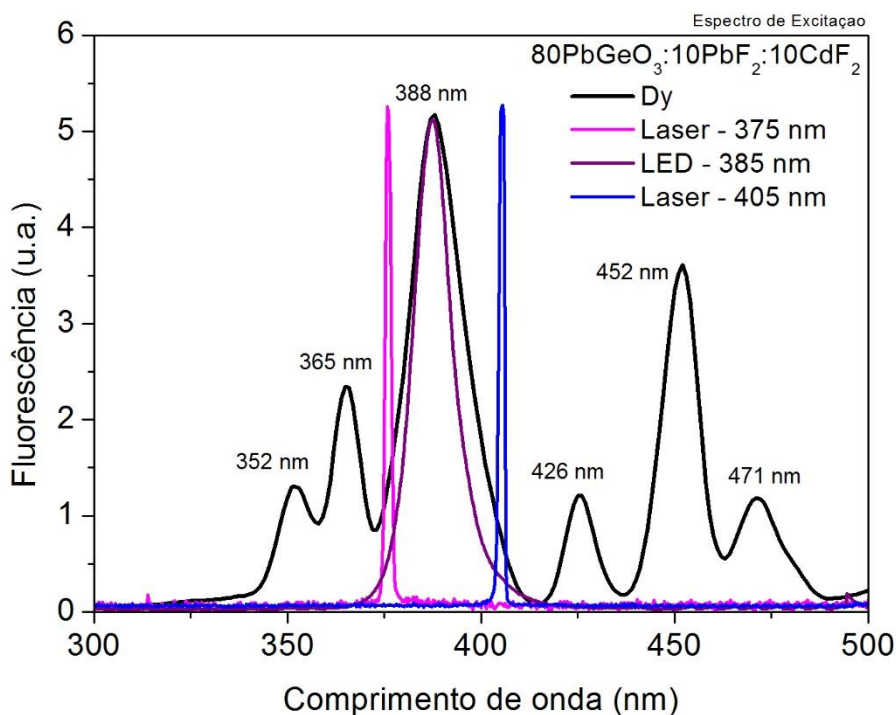
Na região de baixa energia, os níveis de energia são muito próximos e como consequência, acontece o relaxamento por transições não radiativas. Estes níveis, descritos na Figura 3.1, possuem bandas atribuídas a partir do estado fundamental ${}^6H_{15/2}$ para os seus respectivos níveis de energia.

3.1.2 Espectros de Excitação

O espectro de excitação é obtido quando varia-se o comprimento de onda de excitação, enquanto o comprimento de onda de emissão é mantido constante. Isto porque, para obter o espectro de emissão ideal, é preciso saber o

comprimento de onda que apresenta a maior intensidade quando é medido o espectro de excitação [5]. No processo realizado para obtenção do espectro de excitação as medidas foram realizadas no Espectrofluorímetro Horiba NanoLog, com filtro de 400 nm, emitindo em 576 nm, em uma faixa espectral de 300 a 500 nm, com uma amostra de 1.0% Dy. Os níveis de energia deste espectro de excitação possuem bandas a partir do estado fundamental $^6H_{15/2}$ para os níveis $^6P_{7/2}$ (352 nm), $^4I_{11/2}$ (367 nm), $^4I_{13/2}$ (387 nm), $^4G_{11/2}$ (427 nm), $^4I_{15/2}$ (452 nm) e $^4F_{9/2}$ (475 nm), respectivamente, como pode ser visto na Figura 3.2.

Figura 3.2: Espectro de excitação do Dy^{3+} , emitindo em 576 nm (linha preta) e os espectros das fontes de emissão.



Fonte: Autora.

Analisando o comportamento obtido com o espectro de excitação, é possível entender as diferenças apresentadas nos espectros de luminescência, os quais veremos a seguir. Isto ocorre porque o espectro de excitação investiga os melhores níveis para as medidas do espectro de emissão. Desta forma, foram realizadas medidas de luminescência utilizando fontes de excitação com comprimentos de onda de 375 nm, 385 nm e 405 nm, de maneira que, é possível certificar-se que a melhor excitação para a medida de emissão é em torno de

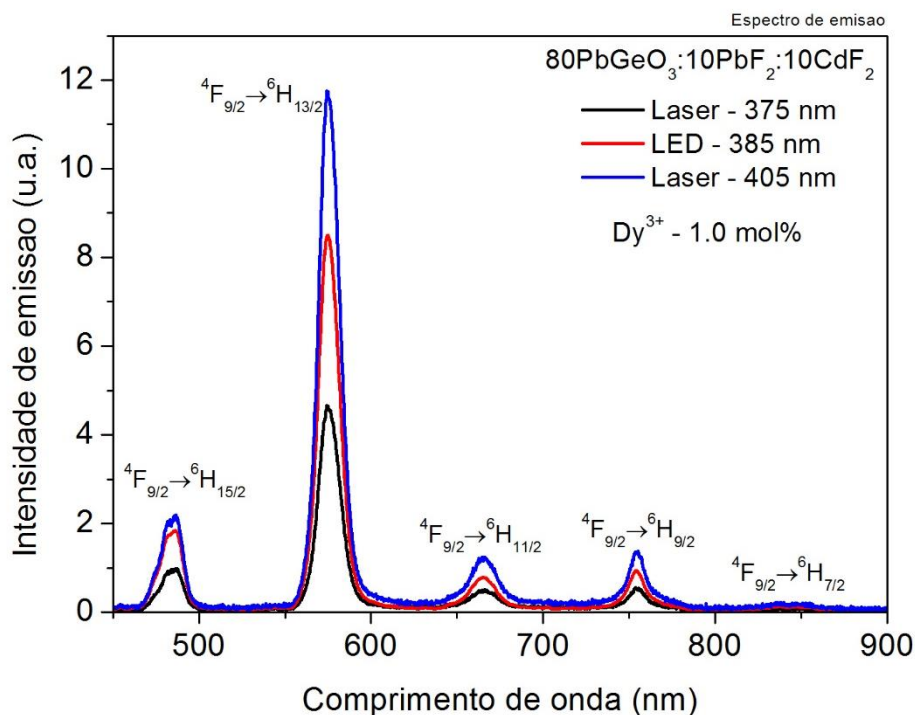
385 nm, o qual possui a maior intensidade no espectro de excitação, sendo que os resultados obtidos corroboram esta informação.

3.1.3 Espectros de Luminescência

Os espectros de luminescência do fósforo à base de $80\text{PbGeO}_3:10\text{PbF}_2:10\text{CdF}_2$, dopado com o íon terra rara disprósio, excitados por fontes em 375 nm, 385 nm e 405 nm, são apresentados. Para isto, foram realizadas medidas variando as concentrações (0.5 %, 0.75 % e 1.0 % de Dy^{3+}) e comprimentos de onda de excitação, a fim de investigar a dependência das intensidades de emissão diante das concentrações, seu comportamento nas regiões específicas, como azul, amarelo e vermelho e assim gerar luz branca, como veremos mais adiante com o diagrama CIE.

A intensidade de emissão das amostras dopadas, apresenta variações de acordo com as concentrações e comprimentos de onda de excitação. Na Figura 3.3 é possível observar a diferença entre estas intensidade quando comparados os três comprimentos de onda de excitação (375 nm, 385 nm e 405 nm) com a concentração constante (1.0% Dy^{3+}).

Figura 3.3: Luminescência do metagermanato de chumbo dopado com Dy^{3+} .



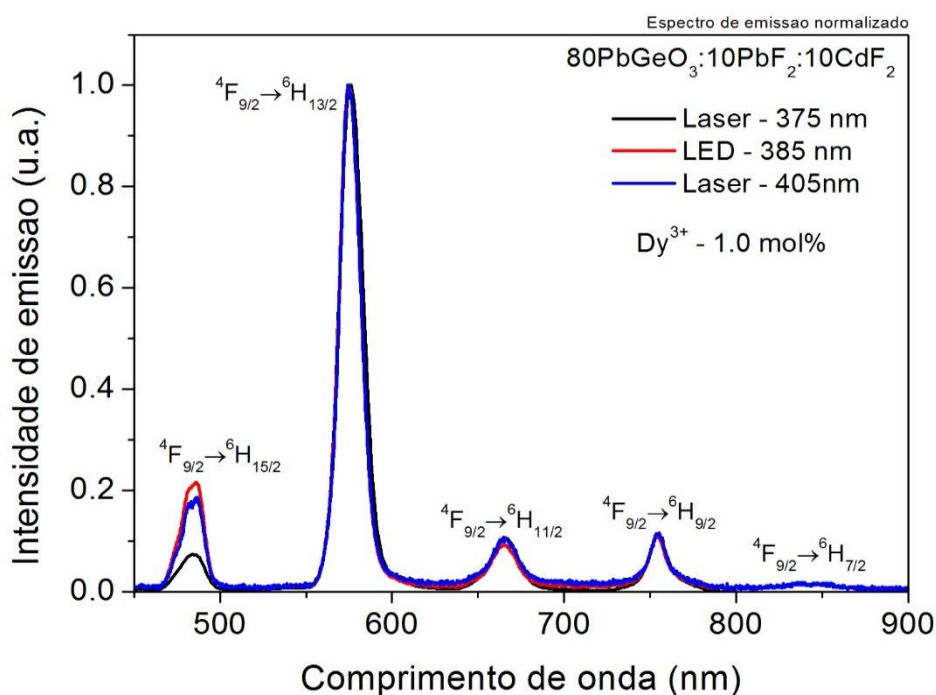
Fonte: Autora.

A intensidade de emissão da amostra vítrea estudada varia com o comprimento de onda de excitação e mostra que quando são excitadas por uma fonte de LED operando em 385 nm a emissão tem maior intensidade. No entanto, é importante observar como se comporta a banda de emissão na região do azul, pois esta variação é responsável pelo comportamento obtido na CIE, onde ocorre o deslocamento para o azul, como veremos na secção 3.1.5.

Quimicamente, os elétrons da camada 4f dos íons terras-raras sofrem uma forte blindagem pelos elétrons das camadas externas 5s e 5p, como discutimos anteriormente e, como consequência, os estados de energia apresentam diferenças atômicas fazendo com que estes íons tenham um grande número de níveis que podem proporcionar emissões desde o infravermelho até o ultravioleta, sendo que muitas ocorrem na região do visível. No caso do disprósio, podemos ver na Figura 3.3, as linhas são estreitas e bem definidas devido a esta característica.

Uma outra maneira de observar o comportamento da luz incidente sobre a amostra é normalizando o espectro em uma emissão específica e a partir de então, podemos investigar as razões espectrais obtidas em cada emissão. Na Figura 3.4, o espectro normalizado é mostrado.

Figura 3.4: Luminescência normalizada do metagermanato de chumbo dopado com Dy³⁺.

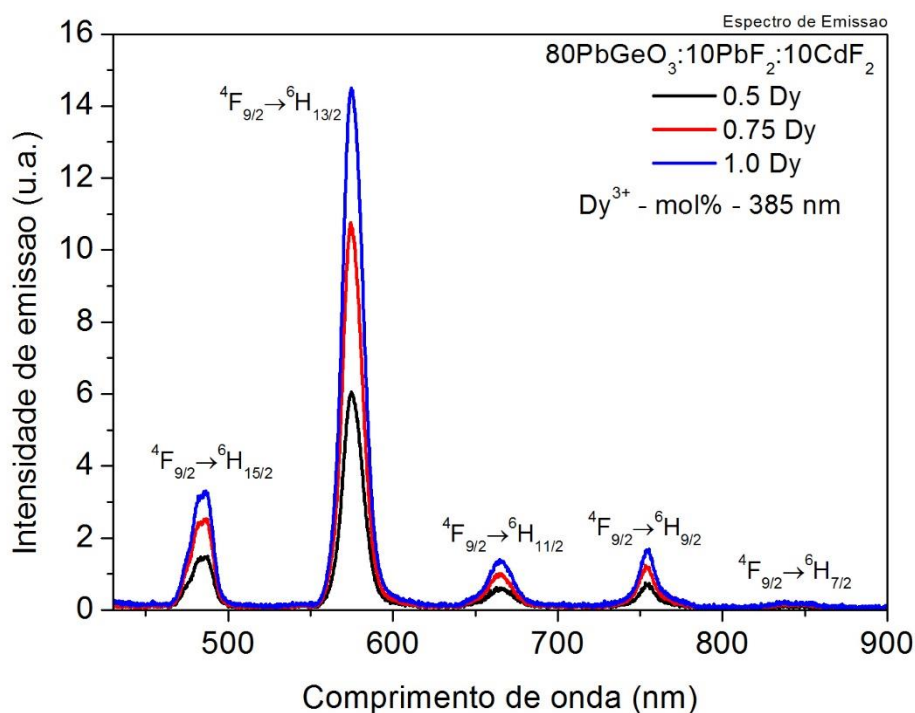


Fonte: Autora.

No espectro normalizado em uma emissão característica (neste caso o Dy^{3+} - 574 nm), pode-se notar o comportamento das outras emissões, a exemplo da região do azul (484 nm), vermelho (666 nm) e infravermelho (754 nm e 844 nm) e observamos que a emissão na região do azul cresce de maneira linear. Considerando os níveis de energia do disprósio, a partir do estado excitado $^4F_{9/2}$, os elétrons decaem de forma radiativa para os níveis de energia mais baixo: $^6H_{15/2}$ (484 nm), $^6H_{13/2}$ (574 nm), $^6H_{11/2}$ (666 nm), $^6H_{9/2}$ (754 nm) e $^6H_{7/2}$ (844 nm).

Quando analisamos a variação da concentração do Dy^{3+} (0.5%, 0.75% e 1.0% de mol), mantendo os comprimentos de onda de excitação constantes, podemos observar o comportamento para cada concentração, na Figura 3.5.

Figura 3.5: Espectro de emissão vidro metagermanato de chumbo dopado com Dy^{3+} , variando a concentração, excitado em 385 nm.

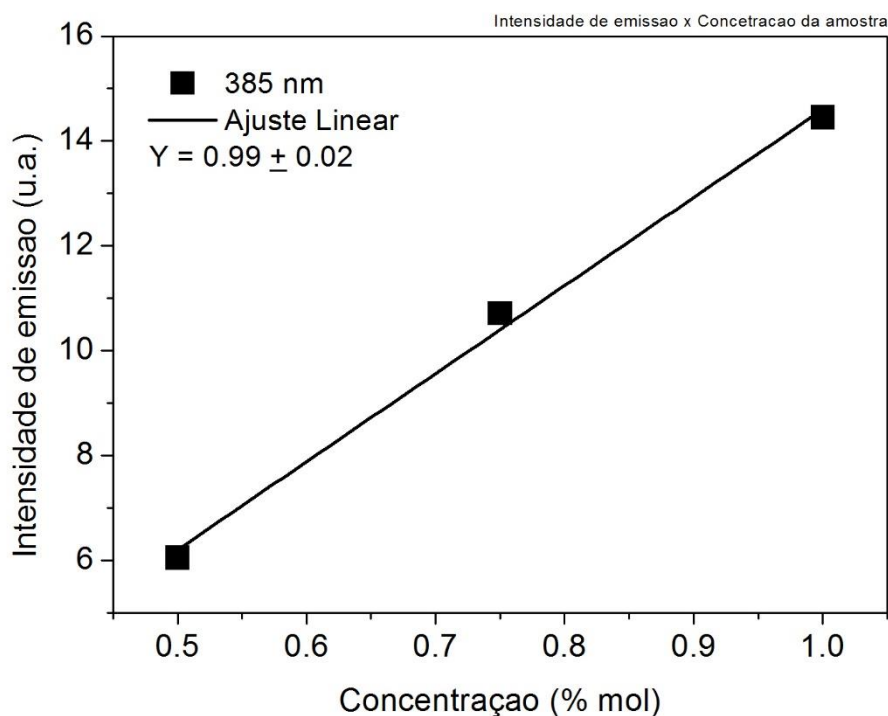


Fonte: Autora.

No espectro de luminescência do Dy^{3+} , quando variamos as concentrações (0.5%, 0.75% e 1.0% Dy^{3+}) e mantemos o comprimento de onda de excitação fixo, podemos observar que quanto maior a concentração do íon Dy^{3+} , maior é a intensidade de emissão desse fóton. Com o objetivo de identificar o comportamento da intensidade de emissão em função da concentração do Dy^{3+} ,

analisamos a banda do amarelo e os resultados estão apresentados na Figura 3.6.

Figura 3.6: Intensidade de emissão em função da concentração de Dy³⁺.



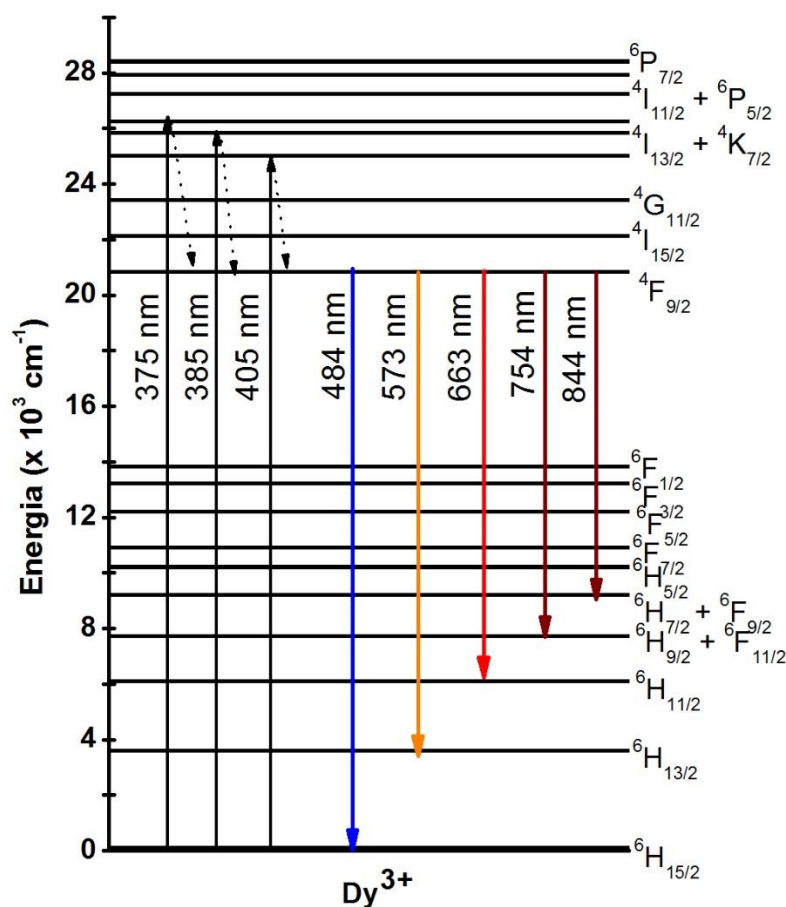
Fonte: Autora.

As amostras utilizadas neste trabalho tem baixa concentração, apresentam resultados muito próximos na geração de luz branca e na Figura 3.6 podemos observar o comportamento linear destas amostras diante do comprimento de onda de excitação em 385 nm.

3.1.4 Níveis de Energia

Para realizar os experimentos, as amostras foram excitadas com duas fontes com comprimentos de onda na região UV (375 nm e 385 nm) e uma fonte na região do azul (405 nm). Estes comprimentos de onda referem-se, respectivamente, aos seguintes níveis de energia: $^4I_{11/2}$, $^4I_{13/2}$ e $^4K_{7/2}$, aproximadamente. Esta última excitação não alcança um nível com valor exato e pudemos ver que não aparece como uma emissão no espectro de excitação visto na Figura 3.2. O diagrama de níveis de energia do Dy³⁺ possui bandas muito próximas, como pode ser visto na Figura 3.7.

Figura 3.7: Diagrama de níveis de energia do Dy³⁺.

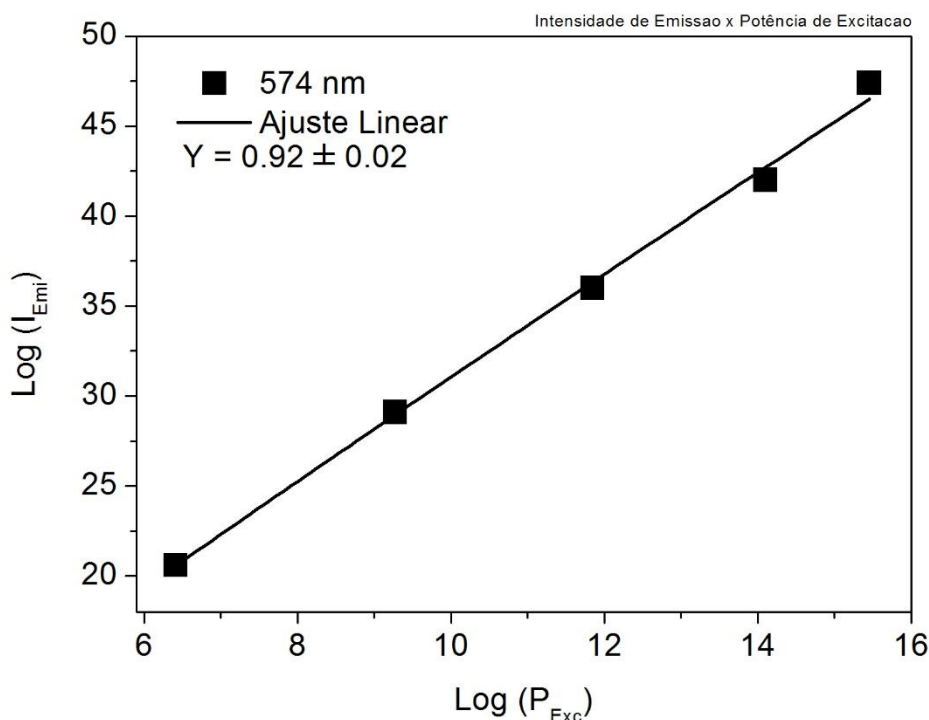


Fonte: Autora.

Quando os íons estão no estado excitado, estes íons podem relaxar para o estado fundamental através de transição radiativa ou não-radiativa, por fótons ou fônons, respectivamente [6, 7]. A saber, no processo radiativo a energia emitida pelo íon doador é igual a energia absorvida pelo íon receptor. Enquanto que no processo não radiativo a energia passa de um íon para outro envolvendo oscilações que se propagam na rede. Como mostra a Figura 3.7, os estados acima do nível $^4\text{F}_{9/2}$ apresentam um GAP muito próximo entre eles, fazendo com que o relaxamento ocorra basicamente por transições não radiativas. Quando analisamos entre o nível $^4\text{F}_{9/2}$ e o nível mais baixo, $^6\text{F}_{1/2}$, a probabilidade de ocorrer relaxação não radiativa diminui, resultando em transições radiativas.

A dependência da intensidade na região do amarelo (574 nm) com a potência de bombeio do LED (385 nm) foi investigado e o resultado é apresentado na Figura 3.8.

Figura 3.8: Intensidade de emissão (Log-Log) versus a potência de excitação em 385 nm.



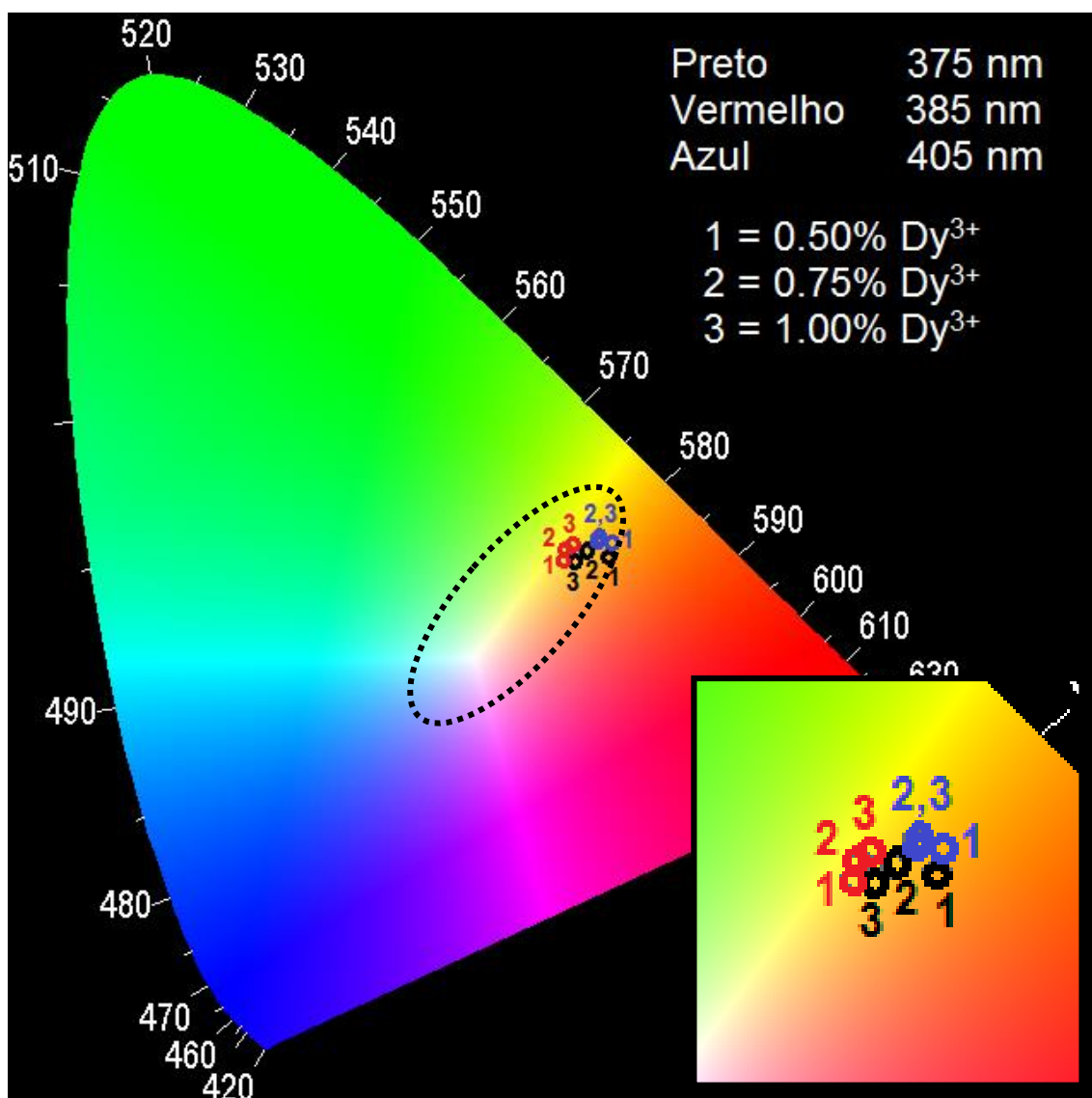
Fonte: Autora.

O coeficiente angular é mostrado no ajuste linear e é de aproximadamente um, o que significa que o íon Dy^{3+} absorve um fóton para cada fóton gerado, isto quer dizer que, o número de fóton envolvido no processo de absorção e excitação do Dy^{3+} , quando excitado em 385 nm, é de um fóton.

3.1.5 Diagrama de Cores

O diagrama de cores, como discutimos na secção 1.3.3, definido em 1931 pelo CIE é formado por três cores primárias: vermelho, verde e azul [8]. Neste trabalho, temos como objetivo encontrar luz branca em uma região próxima do branco quente formado por estas cores primárias. Na Figura 3.9, podemos analisar as posições relacionadas às coordenadas cromáticas das cores obtidas a partir das medidas realizadas com as amostras dopadas com Dy^{3+} , além da região delimitada pela linha pontilhada, que é a nossa região de interesse [9].

Figura 3.9: Diagrama de cromaticidade CIE-1931 das cores obtidas para os fósforos dopados com os íons Dy³⁺.



Fonte: Autora.

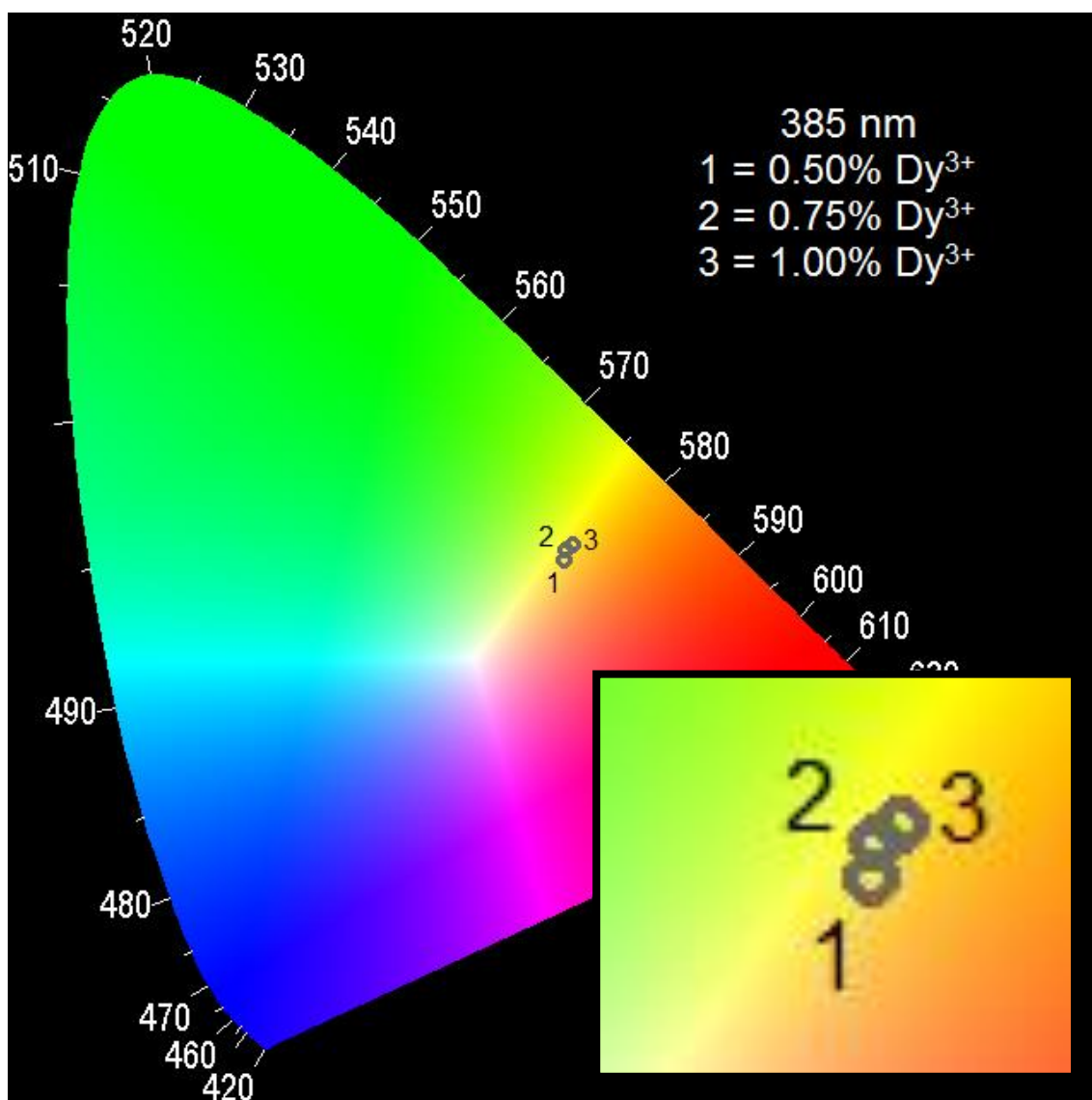
Neste conjunto de dados, os pontos estão separados pelas cores preto, vermelho e azul em relação aos comprimentos de onda de excitação 375 nm, 385 nm e 405 nm, respectivamente. A partir de então, é possível observar que os pontos excitados em 385 nm encontram-se dentro da região esperada no diagrama de cores, sobreposta exatamente na linha mais clara da região dentro do branco quente. Na secção 1.2.5 discutimos o maior interesse na geração de luz branca quente, que é a criação de ambientes com variação na tonalidade de cor para que o corpo humano tenha orientação no ciclo circadiano e conforto. Na Tabela 3.1 estão os dados referentes a estes pontos encontrados na Figura 3.9.

Tabela 3.1: Dados das amostras dentro do diagrama de cores [Autora].

nm/%mol	0.5% Dy ³⁺	0.75% Dy ³⁺	1.0% Dy ³⁺
375 nm	(0,4633; 0,4210)	(0,4448; 0,4255)	(0,4351; 0,4172)
385 nm	(0,4253; 0,4185)	(0,4274; 0,4272)	(0,4332; 0,4324)
405 nm	(0,4669; 0,4325)	(0,4556; 0,4374)	(0,4554; 0,4346)

Algumas amostras apresentam pontos muito próximos, a exemplo da excitação em 405 nm (azul), em que os pontos chegam a ficar sobrepostos. Detalhando um pouco a excitação em 385 nm, a Figura 3.10, mostra estes dados.

Figura 3.10: Diagrama de cromaticidade CIE-1931 das cores obtidas para os fósforos dopados com os íons Dy^{3+} , excitado em 385 nm.



Fonte: Autora.

É importante lembrar que as amostras estudadas possuem concentrações baixas e muito próximas, então a variação no diagrama de coordenada de cor é pequena. Porém, como pudemos notar, essa variação aumenta quando realizamos a análise a nível de comprimento de onda de excitação, como visto na Figura 3.9.

A temperatura de cor das amostras está disposta na Tabela 3.2, onde é possível observar a variação de acordo com o comprimento de onda e das respectivas concentrações, tomando como base a cor branca que tem coordenadas (0.333, 0.333, 0.333) e temperatura de cor em torno de 5450 K. Para calcular as temperaturas utilizamos um software disponível no endereço

eletrônico <http://www.brucelindbloom.com/index.html?ColorCalcHelp.html>, onde a temperatura é dada em Kelvin (K).

Tabela 3.2: Temperatura de cor de cada concentração calculados a partir do comprimento de onda de excitação.

nm / %mol	0.5% Dy³⁺	0.75% Dy³⁺	1.0% Dy³⁺
375 nm	2730 K	3040 K	3130 K
385 nm	3440 K	3340 K	3280 K
405 nm	2770 K	2970 K	2940 K

Desta forma, podemos observar que as temperaturas de cor das amostras excitadas em 385 nm, são próximas do esperado [9], como discutimos na Secção 2.4.4.

3.2 CONCLUSÕES

Neste capítulo realizamos a análise espectroscópica e discutimos a luminescência em amostras do fósforo à base de $\text{PbGeO}_3:\text{PbF}_2:\text{CdF}_2$, dopado com o íon terra rara disprósio e os resultados mostram bastante eficiência na geração de luz branca à base de LEDs. Através destes resultados, foram gerados os diagramas de cromaticidade e obtivemos ainda a temperatura de cor destas amostras, as quais se encontram em uma região de baixa temperatura, entre 2700K a 3500 K [9], aproximadamente. Quando as emissões na região do azul, amarelo e vermelho foram combinadas, a luz branca esperada foi então gerada pela mistura de luz com cor na região de interesse.

Apesar das amostras possuírem concentração muito próximas, o que faz com que os resultados também sejam aproximados, obtivemos cor sintonizável cromática com emissão de luz visível. Porém, uma concentração que se destaca é a 1.0% Dy³⁺, a qual, excitada com comprimento de onda em 385 nm, apresenta os melhores resultados, assim como discutimos ao longo do capítulo.

3.3 REFERÊNCIAS

- 1 SILVA, C. M., BUENO, L.A., GOUVEIA-NETO, A. S. Er³⁺/Sm³⁺ - and Tb³⁺/Sm³⁺ - doped glass phosphors for application in warm white light-emitting diode. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 410, p. 151-154, 2015.
- 2 SOUZA, W. S., DOMINGUES, R.O., BUENO, L.A., COSTA, E.B., GOUVEIA-NETO, A. S., Color tunable green-yellow-orange-red Er³⁺/ Eu³⁺ - codoped PbGeO₃:PbF₂:CdF₂ glass phosphor for application in white-LED technology. **Journal of Luminescence**, v. 144, p. 87-90, 2013.
- 3 PTAK, M., MIROSLAW M., Synthesis, structure and optical properties of two novel luminescent polar dysprosium metal – organic frameworks: [(CH₃)₂NH₂][Dy(HCOO)₄] and [N₂H₅][Dy(HCOO)₄]. **Journal of Materials Chemistry**, 4, 1019-1028, 2016.
- 4 LAKSHMINARAYANA G., YANG H., QIU J., White light emission from Tm³⁺/Dy³⁺ co-doped oxyfluoride germinate glasses under UV light excitation. **Journal of Solid State Chemistry**, 182, 2009.
- 5 SIERRA, M. M., GIOVANELA, M. A utilização da espectroscopia de fluorescência no estudo da matéria orgânica dissolvida nas águas naturais: evolução e perspectivas. **Química Nova**, 19(3), 1996.
- 6 MISHRA L., SHARMA A., VISHWAAKARMA A. K., White light and color tenability of dysprosium dopes barium silicate glasses. **Journal of Luminescence**, 169, 2016.
- 7 STARECKI F., CHARPENTIER F., DOUALAN J. L., QUETEL L., Mid-IR optical sensor for CO₂ detection based on fluorescence absorbance of Dy³⁺:Ga₅Ge₂₀Sb₁₀S₆₅ fibers. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 207, 2015.
- 8 TELES, F.S., Spectra Lux Software v.1.0, Ponto Quântico Nanodispositivos, **P.A. RENAMI**, Santa-Cruz, 2003.
- 9 ALVES, R. T., TRINDADE, C. M., SANTOS W. Q., GOUVEIA-NETO, A. S., BUENO, L. A., MATHIAS C. F., NALIN, M., Dy³⁺/ Tb³⁺-codoped tunable warm light-emitting fluorogermanate glass phosphor, **Opt. Eng.** 55(11), 117103 (2016).

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Ao longo deste trabalho, discutimos técnicas que atualmente são utilizadas na geração de luz branca através dos LEDs, estes que são considerados a nova geração de iluminação por serem mais compactos e econômicos, terem maior tempo de vida útil, não liberam gases no processo de descarte (como ocorrem nas lâmpadas fluorescentes), entre outras vantagens, além de serem o mais viável sistema de iluminação inteligente. Pudemos perceber a importância da técnica que utiliza fósforos dopados com íons terras raras excitados em uma região de alta energia e, a partir de então, desenvolvemos este trabalho, obtendo resultados satisfatórios, como foram apresentados.

A matriz vítrea utilizada é composta pelas substância formadora (PbGeO_3) e as substâncias modificadoras (PbF_2 e CdF_2), que permitem incorporar íons terras raras, favorecendo a geração de luz de branca quando excitadas na região de interesse. Os íons terras raras são usados na geração de luz branca por serem bons emissores de luz, apresentarem fácil manuseio, entre outras características. Neste caso, utilizamos o íon disprósio que apresenta emissões na região do azul, amarelo e vermelho, permitindo uma sintonia de tonalidades que gera a cor branca na região de baixa temperatura de cor. Para tanto, verificamos a intensidade de emissão dessa matriz em função dos comprimentos de onda das fontes de excitações usadas, da variação das concentrações de disprósio usadas. Assim como discutimos, a região de baixa temperatura de cor é importante para equilibrar a iluminação em ambientes internos, onde a temperatura de cor pode ser ajustada de acordo com a temperatura de cor do sol ao longo do dia, sincronizando o ciclo circadiano. Essa sincronização é importante porque oferece estabilidade para o corpo humano, visto que o tempo em que o mesmo permanece em ambientes fechados têm crescido cada vez mais.

Ainda pudemos verificar que as amostras quando excitadas por uma fonte de LED em 385 nm apresentam intensidades relativamente maiores quando comparadas com as outras fontes de excitação (375 nm e 405 nm). Essa observação foi possível a partir do espectro de excitação (com emissão em 576 nm), que além da melhor excitação em 385 nm, também nos mostrou outros picos de excitação para essa matriz vítrea dopada com disprósio. Também foi

possível observar que a intensidade de emissão dessas amostras analisadas apresentam comportamento linear em função da concentração de íons terras raras disprósio, que são de 0.5%, 0.75% e 1.0% mol de Dy³⁺.

Portanto, a temperatura de cor que alcançamos com o desenvolvimento deste trabalho encontra-se em uma região de baixa temperatura de cor quando comparado com a temperatura média do Sol. Este estudo também nos permitiu compreender as matrizes vítreas dopadas com íons terras raras, que são ótimos emissores de luz.