



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS

INSTITUTO DE FÍSICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Luminescência e transferência de energia $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Dy}^{3+}$ em vidros
fluorogermanatos**

Jamerson Fonseca de Sousa

Maceió, AL

Março, 2019

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

**Luminescência e transferência de energia $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Dy}^{3+}$ em vidros
fluorogermanatos**

Jamerson Fonseca de Sousa

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

Orientador: Prof. Dr. Artur da Silva Gouveia Neto

Maceió, AL

Março, 2019

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho

S7251 Sousa, Jamerson Fonseca de.
Luminescência e transferência de energia $Er^{3+} \rightarrow Dy^{3+}$ em vidros
fluorogermanatos / Jamerson Fonseca de Sousa. – 2019.
105 f. : il. color.

Orientador: Artur da Silva Gouveia Neto.
Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto
de Física. Programa de Pós Graduação em Física. Maceió, 2019.

Inclui bibliografias.
Anexo: f. [101]-[105].

1. Terras-raras. 2. Luminescência. 3. Energia - Transferência. I. Título.

CDU:535.373.2



Universidade Federal de Alagoas

Instituto de Física

Programa de Pós Graduação em Física

BR 104 km 14. Campus A.C. Simões
Cidade Universitária
Tabuleiro dos Martins
57072-970 Maceió - AL, Brasil
FONE : (82) 3214-1423/FAX 3214-1645

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

**“Luminescência e transferência de energia $Er^{3+} \rightarrow Dy^{3+}$ em vidros
fluorogermanatos”.**

por

Jamerson Fonseca de Sousa

A Banca Examinadora composta pelos professores Artur da Silva Gouveia Neto (orientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Ueslen Rocha Silva, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, e André de Lima Moura, do Campus Arapiraca da Universidade Federal de Alagoas, consideram o candidato aprovado com grau “A”.

Maceió, 29 de março de 2019

Prof. Dr. Artur da Silva Gouveia Neto

Prof. Dr. Ueslen Rocha Silva

Prof. Dr. André de Lima Moura

Dedico este trabalho à minha mãe, Maria Laide.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por haver me concedido forças para enfrentar as dificuldades e não desistir deste objetivo.

A minha Família. Em especial minha mãe, Maria Laide, que sempre me deu apoio e incentivo para ir adiante, e que constitui a minha principal fonte de inspiração e força. A minha namorada, Renata Barbosa, que mesmo estando distante sempre se fez presente para me ouvir e dar apoio.

A todos os professores que passaram pela minha caminhada acadêmica, desde o ensino infantil até a Pós-Graduação.

E sobre tudo, ao meu orientador, Prof. Dr. Artur Gouveia Neto, pela sua valiosa orientação e críticas importantes para este trabalho, além de me proporcionar interessantes e instigantes discussões nas reuniões de grupo.

Ao Prof. Dr. Francisco Filho pela disponibilidade em discutir e esclarecer resultados experimentais em vários momentos que tive dificuldade.

Aos amigos que aqui conquistei, Givanildo, Camyla, Rafaela, Val, Carol, Elias, Artur, Waléria e Janaina. Em especial ao Givanildo, que foi um amigo que sempre se fez presente, desde a minha chegada aqui em Maceió, e me deu todo o apoio durante esses dois anos. E as amigas Rafaela e Camyla pelo auxílio com os experimentos no laboratório.

Aos amigos que conquistei durante a graduação, Antonio Leonardo, Diego Sousa, Lisandra de Nazaré, Paula Silva e Shirlene Gomes, que ainda hoje se fazem presente e levarei para sempre na minha vida.

E é claro que não poderia esquecer de agradecer à CAPES por todo o apoio financeiro.

Por fim, a todos os que aqui não foram citados, mas que tiveram sua parcela de contribuição para a execução deste trabalho e que acreditaram em mim.

A todos, meu muito Obrigado!

Jamerson Fonseca de Sousa

RESUMO

Materiais dopados com elementos de Terra Rara (TRs) têm atraído bastante atenção no cenário científico nas últimas décadas. O emprego desses elementos em dispositivos fotônicos é de grande interesse tecnológico devido à sua forte luminescência observada em uma ampla faixa espectral e aos seus estados excitados de vida longa. Isso atribui aos materiais dopados com elementos de TRs uma variedade de aplicações. Nesse contexto, estudamos o processo de emissão de luz visível de baixa temperatura de cor e transferência de energia em vidros fluorogermanatos com a matriz vítrea $80\text{PbGeO}_3:10\text{PbF}_2:10\text{CdF}_2$ codopada com os íons Er^{3+} e Dy^{3+} . Foram analisados os espectros de emissões das amostras quando excitadas por fontes Laser/LED operando nas regiões do ultravioleta (355 nm, 375 nm e 385 nm) e azul (405 nm). Os resultados espectroscópicos mostraram que a matriz vítrea codopada produz luz visível com bandas de emissões bem definidas nas regiões espectrais do azul (484 nm), amarelo (575 nm) e vermelho (666 nm) referente ao Dy^{3+} e verde (525 – 545 nm) e vermelho (660 nm) referente ao Er^{3+} , que sofrem variações de tonalidade de cor em função da concentração dos dopantes e do comprimento de onda de excitação. Com as análises do diagrama de cromaticidade CIE-1931 observou-se que as excitações em 355 nm e 385 nm deslocam a tonalidade de cor da luz emitida pelos fósforos para a região de menor temperatura de cor correlacionada. Ao analisar a dependência da intensidade de emissão das amostras em função da concentração dos íons, foi possível observar que a intensidade de emissão referente ao íon Er^{3+} reduz com o aumento da concentração do Dy^{3+} na matriz hospedeira, causando um aumento significativa na banda de emissão característica do Dy^{3+} , centrada em 575 nm. Esse efeito ocorreu em virtude da transferência de energia $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Dy}^{3+}$. O efeito deste processo foi avaliado quantitativamente por valores de tempo de vida, onde os resultados observados corroboraram com o comportamento obtido nos espectros de emissão. Com isso foi possível propor dois mecanismos para a transferência de energia $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Dy}^{3+}$. Tendo em vista que o perfil espectral de luminescência das amostras pode ser ajustado, esses vidros com as coordenadas CIE-1931 controladas podem ser excelentes candidatos para aplicação em iluminação de estado sólido e telas multicoloridas.

Palavras-chaves: Terras Raras, Luminescência, Transferência de energia.

ABSTRACT

In the last decades materials doped with Rare Earth elements (TRs) have attracted much attention in the scientific scene. The use of these elements in photonic devices is of great technological interest due to its strong luminescence observed in a wide spectral range and to its excited long life states. This attributes to materials doped with TR elements a variety of applications. In this context we studied the process of visible light emission of low color temperature and energy transfer in fluorogermanate glasses with the glass matrix $80\text{PbGeO}_3:10\text{PbF}_2:10\text{CdF}_2$ doped with the Er^{3+} and Dy^{3+} ions. The samples emission spectra were analyzed when excited by Laser / LED sources operating in the ultraviolet region (355 nm, 375 nm e 385 nm) and blue (405 nm). The spectroscopic results showed that the coded vitreous matrix produces light in the visible spectral region with well defined emission bands in the colors blue (484 nm), yellow (575 nm) and red (666 nm) for Dy^{3+} and green (525-545 nm) and red (660 nm) for Er^{3+} generating color tunability variations as a function of dopant concentration and excitation wavelength. With the analysis of the CIE-1931 chromaticity diagram, it was observed that the excitation at 355 nm and 385 nm displaces the color tone of the light emitted by the matches to the region of lower correlated color temperature. When analyzing the emission intensity dependence of the samples as a function of the ion concentration, it was possible to observe that the emission intensity of the Er^{3+} ion decreases with the increase of the Dy^{3+} concentration in the host matrix, causing a significant increase in the emission band characteristic of Dy^{3+} , centered at 575 nm. This effect occurred due to energy transfer $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Dy}^{3+}$. The effect of this process was evaluated quantitatively by life time values, where the observed results corroborated with the behavior obtained in emission spectra. With this it was possible to propose two mechanisms for the energy transfer $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Dy}^{3+}$. Because the luminescence spectral profile of the samples can be adjusted, such glasses with the CIE-1931 coordinates controlled may be excellent candidates for application in solid state lighting and multicolored screens.

Keywords: Rare Earths, Luminescence, Energy transfer.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Alguns fósforos utilizados pela indústria em aplicações tecnológicas.....	20
Figura 1.2 Ilustração das técnicas para geração de luz branca à base de LEDs e LEDs + fósforos.....	25
Figura 2.1 Diagrama de Jablonski.....	32
Figura 2.2 Representação esquemática bidimensional do (a) arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição A_2O_3 e (b) representação da rede do vidro do mesmo composto, na qual fica evidenciado a ausência de simetria e periodicidade estrutural.....	35
Figura 2.3 Diagrama da variação de volume em função da temperatura para a solidificação de materiais cristalinos e vítreos. (T_g): temperatura de transição vítrea e (T_f): temperatura de fusão para o cristal.....	36
Figura 2.4 Distribuição radial de cargas para o íon Gd^{3+}	41
Figura 2.5 Diagrama esquemático do desdobramento dos níveis de energia do orbital $4f^n$	45
Figura 2.6 Diagrama esquemático de níveis de energia dos íons Ln^{3+}	46
Figura 2.7 Diagrama de níveis de energia do Er^{3+}	47
Figura 2.8 Diagrama de níveis de energia do Dy^{3+}	49
Figura 2.9 Diagrama esquemática dos mecanismos de transferência de energia entre doador e aceitador: (I) transferência radiativa ressonante, (II) transferência não radiativa ressonante, (III) transferência não radiativa assistida por fônons e (IV) relaxação cruzada. espectros de emissão do íon doador e do íon aceitador.....	54
Figura 2.10 Representação do diagrama de cromaticidade CIE-1931.....	56
Figura 2.11 Distribuição espectral tricromática padrão CIE para a composição de cor.....	57

Figura 2.12 Diagrama de cromaticidade com destaque para a representação do <i>Locus Planckiano</i>	59
Figura 2.13 Espectrofotômetro Perkin – Elmer Lambda 1050.....	62
Figura 2.14 Espectros de absorção do íon Er^{3+} e Dy^{3+}	62
Figura 2.15 Espectrofluorímetro Horiba NanoLog.....	63
Figura 2.16 Aparato experimental utilizado para as medidas de luminescência.....	64
Figura 2.17 Espectros de emissão das amostras monodopadas com Er^{3+} e Dy^{3+}	65
Figura 3.1 Espectros de absorção para as amostras: (a) monodopada com Er^{3+} , (b) monodopada com Dy^{3+} , (c) codopada com Er^{3+} e Dy^{3+}	73
Figura 3.2 Espectros de excitação para os íons Er^{3+} e Dy^{3+} com emissões, respectivamente, em 545 nm e 575 nm.....	75
Figura 3.3 Espectros de luminescência para a concentração fixa do íon Er^{3+} e variável para o íon Dy^{3+}	77
Figura 3.4 Espectros de luminescência para a concentração fixa do íon Dy^{3+} e variável para o íon Er^{3+}	77
Figura 3.5 Dependência da intensidade de luminescência em função da concentração dos íons Er^{3+} e Dy^{3+}	78
Figura 3.6 Espectros de luminescência para a concentração fixa do íon Er^{3+} e variável para o íon Dy^{3+}	79
Figura 3.7 Espectros de luminescência para a concentração fixa do íon Dy^{3+} e variável para o íon Er^{3+}	80
Figura 3.8 Dependência da intensidade de luminescência em função da potência de excitação.....	81
Figura 3.9 Espectros de luminescência das amostras codopadas com concentração fixa do íon Er^{3+} e variável para o íon Dy^{3+} . Na figura (a) é mostrado os espectros na região de 450 a 900 nm e na figura (b) destaca-se a redução de intensidade da banda de emissão característica do Er^{3+} em 545 nm.....	82

Figura 3.10 Comportamento da intensidade de emissão do Er^{3+} em função da concentração do Dy^{3+}	83
Figura 3.11 Comportamento da intensidade de emissão do Dy^{3+} em função da concentração do Dy^{3+}	84
Figura 3.12 Espectros de luminescência das amostras codopadas com concentração fixa do íon Dy^{3+} e variável para o íon Er^{3+} . Na figura (a) é mostrado os espectros na região de 450 a 900 nm e na figura (b) destaca-se o aumento de intensidade da banda de emissão característica do Dy^{3+} em 575 nm.....	85
Figura 3.13 Comportamento da intensidade de emissão do Dy^{3+} em função da concentração do Dy^{3+}	86
Figura 3.14 Diagrama simplificado para os níveis de energia dos íons Er^{3+} e Dy^{3+}	87
Figura 3.15 Curva de decaimento do tempo de vida do nível $^4\text{S}_{3/2}$ do Er^{3+} em função da concentração do Dy^{3+}	89
Figura 3.16 Diagrama de cromaticidade CIE-1931 das cores obtidas para os fósforos dopados com a concentração fixa de Er^{3+} e variável para o Dy^{3+} sob excitação em: (a) 405 nm, (b) 355 nm, (c) 375 nm e (d) 385 nm.....	91
Figura 3.17 Diagrama de cromaticidade CIE-1931 das cores obtidas para os fósforos dopados com a concentração fixa de Dy^{3+} e variável para o Er^{3+} sob excitação em: (a) 405 nm, (b) 355 nm, (c) 375 nm e (d) 385 nm.....	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Configuração eletrônica dos átomos da série dos lantânios neutros (Ln) e triplamente ionizados (Ln ³⁺). A configuração eletrônica do xenônio assume a forma: [Xe] = 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁶ 5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁶	40
Tabela 2.2 Diferentes concentrações em mol% dos dopantes Er ³⁺ e Dy ³⁺ na matriz vítrea 80PbGeO3:10PbF2:10CdF ₂	64
Tabela 3.1 Coordenadas e temperatura de cor da luz emitida pelos fósforos vítreos codopados com a concentração fixa de Er ³⁺ e variável para o Dy ³⁺ para os diferentes comprimentos de onda de excitação.....	93
Tabela 3.2 Coordenadas e temperatura de cor da luz emitida pelos fósforos vítreos codopados com a concentração fixa de Dy ³⁺ e variável para o Er ³⁺ para os diferentes comprimentos de onda de excitação.....	94

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL.....	15
1.1 Materiais inorgânicos luminescentes.....	18
1.2 Matrizes hospedeiras.....	21
1.3 Iluminação por fontes de estado sólido.....	22
1.4 Os "LEDs brancos" para iluminação.....	25
1.5 Preâmbulo para os próximos capítulos.....	26
1.6 Referências.....	27
2. FUNDAMENTOS, MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
2.1 Luminescência.....	30
2.2 Luminescência resolvida no tempo.....	32
2.3 Vidros.....	35
2.3.1 Vidros fluorogermanatos.....	37
2.4 Propriedades gerais dos íons Terra Raras.....	39
2.4.1 Níveis de energia.....	43
2.4.2 Propriedades espectroscópicas dos íons Er^{3+} e Dy^{3+}	47
2.4.2.1 O íon Érbio (Er^{3+}).....	47
2.4.2.2 O íon Disprósio (Dy^{3+}).....	48
2.5 Transferência de energia.....	49
2.5.1 Processos de transferência de energia.....	53
2.6 Estudo da Cor.....	54
2.6.1 Medida de cor.....	57

2.6.2	Temperatura de cor.....	58
2.7	Procedimentos e técnicas experimentais.....	60
2.7.1	Medidas de Absorção Óptica (AO).....	60
2.7.2	Medidas de Excitação.....	63
2.7.3	Medidas de Luminescência.....	64
2.7.4	Medidas de Tempo de vida.....	66
2.7.5	Coordenada CIE-1931 e Temperatura de cor.....	67
2.8	Referências.....	68
3.	TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA $Er^{3+} \rightarrow Dy^{3+}$ EM VIDROS FLUOROGERMANATOS.....	71
3.1	Introdução.....	71
3.2	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	72
3.2.1	Espectroscopia de Absorção e Excitação.....	72
3.2.2	Espectroscopia de Luminescência.....	76
3.2.3	Transferência de energia.....	81
3.2.4	Espectroscopia resolvida no tempo.....	89
3.2.5	Diagrama de Cores.....	90
3.2.6	Conclusões.....	94
3.3	Referências.....	96
4.	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS.....	97
	PUBLICAÇÃO E TRABALHOS APRESENTADOS DURANTE O PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO.....	99
	ANEXO I - CÓPIA DO TRABALHO PUBLICADO.....	100

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO GERAL

A busca pelo desenvolvimento de novos materiais que proporcionem melhores desempenhos em dispositivos tecnológicos tem incentivado o caminho para o emprego de um novo tipo de tecnologia, a tecnologia baseada em materiais luminescentes inorgânicos emissores de luz. Materiais luminescentes são úteis na fabricação de biomarcadores fluorescentes [1], em guias de onda e amplificadores ópticos [2], na nanomedicina, em dispositivos como nanotermômetros para tratamento de câncer e tumores [3], em aplicações de imagens de ressonância magnética [4], no desenvolvimento de LEDs, como fontes de iluminação inteligentes (“*smart light*”) [5,6] entre outros.

Com isso, as pesquisas envolvendo materiais luminescentes de compostos de Terras Raras (TRs) como centros emissores de luz têm crescido de forma significativa [7,8]. Os fósforos ou materiais luminescentes são compostos sólidos que convertem energia (proveniente de fótons, feixe de elétrons, reações químicas, diferença de potencial e outras) em radiação eletromagnética na região do visível, e são geralmente constituídos por uma matriz hospedeira com um íon ativador incorporado a essa matriz. A radiação eletromagnética emitida por um material luminescente geralmente está na faixa visível, mas também pode estar em outras regiões espectrais, como no ultravioleta ou o infravermelho [9].

As primeiras aplicações tecnológicas a base de fósforos com elementos de TRs começou nos anos 1960 com o propósito de gerar as três cores primárias (vermelho, verde e azul) em tubos de raios catódicos e lâmpadas fluorescentes. Desde então, a evolução e a diversificação de fósforos inorgânicos contendo TRs como centros emissores de luz têm acompanhado o desenvolvimento de novas tecnologias [5]. Desse modo, os materiais luminescentes de estado sólido a base de TRs são, sem dúvida, um assunto muito importante para o desenvolvimento tecnológico. Assim, as pesquisas concentram-se em investigar novos fósforos e novas rotas de produzir esses materiais, de modo que resultem em compostos com características cada vez mais desejáveis como maior reatividade (relacionado a perda ou ganho de elétrons), estabilidade química (refere-se à estabilidade

termodinâmica do sistema) e otimização da luminescência, visando a maior luminosidade e estabilidade de cor [10].

Às TRs formam um grupo especial e distinto de elementos que, além dos átomos de Sc e Y, incluem os átomos da série dos Lantanídeos ($L_n = La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$). Esses elementos apresentam-se de forma abundante na crosta terrestre, exceto o elemento Pm que não ocorre na natureza, e podem ser encontrados sob a forma de íons, onde o estado trivalente (TRs^{3+}) é o predominante. Os íons L_n^{3+} possuem a configuração eletrônica na forma $[Xe]4f^n$, que apresentam um aumento gradual (de 1 a 14) no número n de elétrons com o aumento do número atômico Z [11,10].

Ao longo do século XX, devido a suas propriedades ímpares, principalmente as espectroscópicas e magnéticas, esses elementos deixaram definitivamente a base da tabela periódica e passaram a ser sujeitos de pesquisas no mundo todo. Desde então, varias aplicações têm se tornado possíveis, tais como em (i) catalisadores, por exemplo, no tratamento de emissões automotivas e no craqueamento do petróleo, (ii) na fabricação de lasers, (iii) na fabricação de lâmpadas fluorescentes e tubos de raios catódicos de aparelhos de televisão [10,5], (iv) materiais magnéticos, (v) LEDs, (vi) marcadores luminescentes para bioensaios, (vii) triboluminescência, (viii) tomografia computadorizada [11] e outras.

Atualmente, devido à sua enorme variedade de aplicações, a tecnologia a base dos elementos de TRs pode ser associada a praticamente todas as atividades cotidianas da sociedade moderna, que vão desde pedras de isqueiro até a área da saúde. No entanto, esses avanços são, particularmente, mais evidentes no campo de materiais ópticos, uma vez que, esses elementos são praticamente insubstituíveis em sistemas que requerem o desempenho de absorção e emissão de radiação [5].

Uma característica importante e que apresenta algumas das grandes vantagens de aplicação tecnológica com as TRs^{3+} no campo da óptica, é devido ao seu comportamento atômico, proveniente da blindagem efetiva dos elétrons $4f^n$ com relação ao ambiente químico, exercida pelos elétrons das subcamadas preenchidas $5s^2$ e $5p^6$ [5,10,11]. Esse efeito de blindagem proporciona os íons TRs^{3+} a produzirem luminescência característica com a presença de bandas de emissões bem definidas e com linhas espectrais relativamente estreitas [10]. Essa observação chamou a atenção de pesquisadores, uma vez que, em determinadas aplicações o parâmetro ganho é inversamente proporcional a

largura de linha [12]. Essa é uma das características que tornam os íons TRs^{3+} com grande potencial para aplicações em sistemas luminescentes.

Além disso, os elementos de TRs^{3+} possuem a capacidade de gerar luminescência tanto pelo efeito *Stokes* ou *anti-Stokes*. O efeito *Stokes* consiste na emissão de fótons (luz) com menor energia daquela absorvida, esse processo é conhecido como conversão descendente de energia (*Downconversion-DC*), enquanto que o efeito *anti-Stokes* é o processo no qual há a emissão de fótons de maior energia comparada aos fótons absorvidos, tal efeito é conhecido como conversão ascendente de energia (*Upconversion-UC*) [13]. Este último apresenta aplicações tecnológicas de grande interesse, que vão desde a produção de novas fontes lasers de estado sólido a dispositivos ópticos para armazenamento e transmissão de dados.

Do sistema íon ativador - matriz hospedeira, além das próprias características do íon ativador, a matriz hospedeira que o incorpora também possui papel fundamental no desempenho das propriedades espectroscópicas do material luminescente [9]. Diante disso, entre os hospedeiros sólidos disponíveis, o vidro fluorogermanato é um hospedeiro interessante para aplicações no campo da fotônica, devido principalmente a sua estabilidade química, térmica e mecânica, como também sua energia de fônons relativamente baixa ($\sim 800 \text{ cm}^{-1}$) que permite melhorar a eficiência quântica dos íons ativos na matriz [14,15]. Além disso, a adição de um segundo íon na matriz pode contribuir significativamente, através de processos de transferência de energia, para a otimização das propriedades ópticas do sistema [9]. Dessa forma, no estudo de sistemas contendo mais de um íon ativador, pode-se obter propriedades espectroscópicas interessantes e a determinação das possíveis rotas de transferência de energia entre os íons são requisitos fundamentais para a otimização de dispositivos fotônicos.

Nesse contexto, realizamos o estudo espectroscópico em vidros fluorogermanatos com a matriz hospedeira $80\text{PbGeO}_3:10\text{PbF}_2:10\text{CdF}_2$ dopada com os íons lantanídeos Érbio (Er^{3+}) e Disprósio (Dy^{3+}) sob excitação na região do ultravioleta (UV) e azul. Estudos anteriores mostram que hospedeiros sólidos dopados separadamente com os íons de Er^{3+} e Dy^{3+} apresentam características promissoras na região espectral visível. O íon Er^{3+} , por exemplo, apresenta forte luminescência na região do verde e vermelho [16]. Por outro lado, o íon Dy^{3+} tem sido bastante explorado devido sua emissão intensa na região do azul e amarelo, além de que ainda apresenta emissão na região do vermelho [17]. Observa-se que a partir da combinação dos íons Er^{3+} e Dy^{3+} pode-se gerar as componentes

espectrais do sistema RGB (vermelho-verde-azul). Desta forma, o estudo das propriedades ópticas do sistema codopado $\text{Er}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ pode ser particularmente interessante.

Contudo, em relação ao sistema codopado, apenas alguns estudos exploraram suas propriedades ópticas. Os resultados da literatura mostram que o mecanismo de interação mútua entre esses íons ainda não está bem esclarecido. Alguns estudos relatam o íon Dy^{3+} como doador e o íon Er^{3+} como aceitador [18,19], enquanto que de outro lado há estudos que relatam evidências da relação doador-aceitador de natureza inversa [20,21]. A identificação definitiva da relação doador-aceitador e dos possíveis caminhos ou rotas envolvidas no processo de transferência de energia são de vital importância para entender o comportamento óptico dos sistemas codopado $\text{Er}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$.

Sendo assim, nesta dissertação objetivou-se investigar as propriedades ópticas e a dinâmica do mecanismo que regula a transferência de energia que ocorre entre esses íons, como também possíveis aplicações deste sistema como fósforos emissores de luz visível. Além de propor o estudo espectroscópico dos íons Er^{3+} e Dy^{3+} em um hospedeiro diferente dos que se tem observado na literatura, foi possível definir a relação doador-aceitador do sistema, como também identificar uma nova rota de transferência de energia ainda não proposta na literatura.

1.1 Materiais inorgânicos luminescentes

Materiais luminescentes, também conhecidos como fósforos, são sólidos que convertem certos tipos de energia em radiação eletromagnética. A radiação eletromagnética emitida por esses materiais geralmente está na região do visível (VIS), mas pode ocorrer em outras regiões espectrais, como ultravioleta (UV) e infravermelho (IR). Diversas fontes de energia podem estimular o processo de luminescência, tais como eletromagnética – VIS, UV e IR (fotoluminescência), feixe de elétrons (catodoluminescência), diferença de potencial (eletroluminiscência), mecânica (triboluminescência), reações químicas (químioluminescência) entre outras [9].

Em geral essas matérias são constituídos por uma rede cristalina inorgânica, também conhecida como matriz hospedeira (*host*), e um centro luminescente, que desempenha a função de ativador. Os ativadores são tipicamente metais de transição ou

íons TRs. A exemplo disso, tem-se o fósforo $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, onde Y_2O_3 (óxido de ítrio) é a rede cristalina e o íon de Eu^{3+} o ativador. O emprego de matrizes hospedeiras para local (incorporar) o íon ativador está relacionado ao fato de que a excitação direta dos íons lantanídeos é pouco eficiente devido a sua baixa absorvidade molar. Assim, além de local, a rede hospedeira tem a função de absorver e transferir energia para os íons luminescentes, que podem emitir a energia recebida em forma de luz. Esse processo é conhecido como efeito antena, e a eficiência desse efeito depende da natureza da rede hospedeira [9,10].

Dos parâmetros a serem medidos nesse sistema, temos a distribuição de energia espectral de emissão e excitação e as taxas de decaimentos radiativas e não radiativas para o estado fundamental, que determinam a eficiência do material em converter a energia incidente em radiação luminosa. Em alguns casos em que o íon ativador, com emissão desejada, não apresenta absorção significativa para uma determinada energia de excitação, adiciona-se a matriz hospedeira um segundo íon, denominado de sensibilizador, que absorve energia proveniente da rede hospedeira e, posteriormente, transfere para o íon ativador [9]. Esse é o caso, por exemplo, do fósforo $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Sb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$. Sob excitação UV a radiação não é absorvida pelo Mn^{2+} , mas somente pelo Sb^{3+} . No entanto, o espectro de emissão do sistema consiste em parte na região azul, proveniente do Sb^{3+} , e parte na região verde, oriundo do Mn^{2+} . Como o íon Mn^{2+} não foi excitado diretamente, a energia de excitação foi transferida a partir do Sb^{3+} .

Em diversas aplicações tecnológicas a indústria utiliza principalmente os fósforos: $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$, $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Y}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ (com emissão vermelha); $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$, $\text{BaMgAl}_{11}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Sr}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}:\text{Eu}^{2+}$ (com emissão azul); $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Tb}^{3+}$, $(\text{Ce}, \text{Gd})\text{MgB}_5\text{O}_{10}:\text{Tb}^{3+}$, $(\text{LaCe})\text{PO}_4:\text{Tb}^{3+}$, $\text{YSiO}_5:\text{Tb}^{3+}$, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ (com emissão verde). As transições eletrônicas características responsáveis por essas emissões são: $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (~ 611 nm) para o íon Eu^{3+} na região espectral vermelha, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (~ 550 nm) do íon Tb^{3+} na região espectral verde e a transição $5d \rightarrow 4f$ do íon Eu^{2+} ocasionando a emissão na região azul do espectro (~ 450 nm). As aplicações com fósforos de TRs são inúmeras. Entre elas podemos citar as lâmpadas fluorescentes convencionais, LEDs, tintas, vernizes, marcadores ópticos luminescentes, telas de computadores entre outras. Das características mais importantes dos fósforos estão o tempo de vida longo da luminescência, a eficiência luminosa, a reatividade e estabilidade química [10].

A grande evolução e diversificação de fósforos inorgânicos a base de TRs tem atribuído a estes materiais papel fundamental para o desenvolvimento e aperfeiçoamento de tecnologias, tanto na área de iluminação e visualização como em outras áreas tecnológicas. A figura 1.1 mostra alguns fósforos que são amplamente aplicados para diversos fins. Embora exista uma quantidade muito grande de fósforos de TRs, o crescente desenvolvimento de tecnologias de iluminação e visualização junto as preocupações energéticas e ambientais estimulam a busca por uma nova geração de fósforos cada vez mais eficientes.

Figura 1.1: Alguns fósforos utilizados pela indústria em aplicações tecnológicas.

Property	Application	Example
RGB emission	fluorescent lamps (CFL)	$Y_2O_3:Eu^{3+}$, $LaPO_4:Ce^{3+}, Tb^{3+}$, $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$,
	plasma displays LCD backlighting	$Y(P,V)O_4:Eu^{3+}$, $LaPO_4:Tm^{3+}$, $(Y,Gd)BO_3:Eu^{3+}$,
	biolabeling	$YVO_4:Eu^{3+}$, $GdVO_4:Eu^{3+}$
	temperature sensing	$Y_2SiO_5:RE^{3+}$, $Y_3Al_5O_{12}:Sm^{3+}$, $Y_3Al_5O_{12}:Dy^{3+}$
Band emission	LED lamps	$Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ $Tb_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$, $SrS:Eu^{2+}$, $CaS:Eu^{2+}, Ce^{3+}$ $CaAlSiN_3:Eu^{2+}$, $Sr_2Si_3N_8:Eu^{2+}$
Persistent luminescence	security, markers	$Y_2SiO_5:Eu^{3+}$ $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$, $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}, Dy^{3+}$
	medical imaging	$(Ca,Zn,Mg)_2Si_2O_6:Eu^{2+}, Dy^{3+}, Mn^{2+}$ $Zn_{2.94}Ga_{1.96}Ge_2O_{10}:Cr^{3+}, Pr^{3+}$
X-ray excitability	scintillators	$(Lu,Gd)_3Al_5O_{12}:RE^{3+}$ $Gd_2SiO_5:Ce^{3+}$ $LiCaAlF_6:Eu^{2+}, Ce^{3+}$
Upconversion	medical imaging	REF ₃ , MREF ₄
	temperature sensing	$(Pb,La)(Zr,Ti)O_3:Er^{3+}$ $NaYF_4:Yb^{3+}, Er^{3+}$ $Yb_3Al_5O_{12}:Er^{3+}, Mo^{6+}$, $Yb_3Al_5O_{12}:Tm^{3+}, Mo^{6+}$
	photovoltaics	$\beta-NaYF_4:Yb^{3+}, Er^{3+}$ $LiYF_4:Yb^{3+}, Er^{3+}$
Downconversion	lighting	$NaGdF_4:RE^{3+}$
	imaging	
	solar cells	

Fonte: Retirado da referência [5].

1.2 Matrizes hospedeiras

Conforme discutido na seção anterior, os íons TRs, por apresentarem baixa absorvidade molar – que é uma característica inerente dos materiais, e que, portanto, está relacionada ao quanto absorvem fótons em determinado comprimento de onda [10] – são largamente empregados em matrizes hospedeiras.

A busca por matrizes mais eficientes para a geração de luz com determinados fins ópticos leva a pesquisa de vários hospedeiros dopados com distintos íons ativadores de luminescência. Para que um material seja útil em aplicações ópticas no estado sólido, ele deve possuir propriedades químicas, mecânicas, térmicas e ópticas apropriadas. Estes são determinados por uma combinação das propriedades inerentes do material hospedeiro, das propriedades dos íons opticamente ativos e da interação mútua entre o hospedeiro e os íons dopantes [22]. Dessa forma, além das propriedades dos íons dopantes, as matrizes hospedeiras também desempenham um papel fundamental no desenvolvimento de matérias luminescentes.

Dentre os tipos de matrizes disponíveis, como por exemplo vítreas e cristalinas, as matrizes vítreas certamente desempenham um papel relevante. Assim, várias famílias de vidros foram desenvolvidas e são candidatos promissores para aplicações no campo da óptica [23]. E isso se deve a algumas vantagens com relação a utilização de vidros ao invés de cristais, por exemplo, os vidros são facilmente produzidos com alta qualidade e com excelentes homogeneidades em uma variedade de formas e tamanhos, que vão desde pequenas fibras até pedaços com metros de tamanho. Além do mais, possuem uma larga região espectral com baixa atenuação óptica (a atenuação óptica está relacionada a perda da intensidade de energia de um sinal ao propagar-se através de um meio sólido) e a flexibilidade em sua composição química é outra característica importante em relação aos cristais [23,24].

Nesse contexto, nos últimos anos vários estudos têm sido realizados com os vidros oxifluoretos. Dentre eles está o vidro fluorogermanato que apresenta propriedades ópticas especiais que o torna com grande potencial e alternativa viável para aplicações na área de fotônica, telecomunicações e em dispositivos ópticos em geral [15]. Esses vidros são vantajosos por exibirem melhor resistência mecânica, durabilidade química e estabilidade térmica, além de serem adequados para o desenvolvimento de fibras ópticas de baixo

custo com características desejáveis como baixa perda de energia e alta resistência mecânica [14,15,].

A matriz vítrea utilizada neste trabalho, está no sistema $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$, onde tem como substância formadora o metagermanato de chumbo (PbGeO_3), formado a partir dos óxidos de germânio (GeO_2) e de chumbo (PbO_2), e como substância modificadora o fluoreto de chumbo e cádmio, respectivamente, ($\text{PbF}_2 - \text{CdF}_2$) [15].

Alguns estudos têm mostrado que entre os vidros óxidos, os sistemas contendo grupos germanatos obtidos com adição de óxidos de metais pesados são de crescente interesse, pois são caracterizados por diversas propriedades que os tornam materiais promissores para aplicações tecnológicas. Eles combinam alta resistência mecânica e alta durabilidade química e estabilidade de temperatura com excelente transmissão na região do IR [25], o que é extremamente importante para aplicações no campo de telecomunicações. Isso mostra que, apesar de matrizes vítreas à base de sílica serem bastante utilizadas, por possuírem procedimentos experimentais bem conhecidos e controlados, a matriz vítrea a base de PbGeO_3 pode ser superior à sílica em algumas áreas tecnológicas. Junto a isso, tem-se também que a matriz é formada a base de fluoretos de metais pesados com grande massa atômica e baixa energia de ligação. Essa última possibilita a obtenção de vidros com baixa energia de fônons o que leva ao aumento no tempo de luminescência dos íons inseridos na matriz e que, portanto, é de grande importância para otimização das propriedades luminescente do sistema [15]. Com todas essas características expostas, os vidros fluorogermanatos têm sido reconhecidos como matrizes hospedeiras promissoras no campo da óptica.

1.3 Iluminação por fontes de estado sólido

Desde o período pré-histórico o homem percebeu a importância e a necessidade de se obter fontes de iluminação artificiais. Assume-se que o fogo foi a primeira fonte de iluminação artificial desenvolvida pelo homem, com o domínio do fogo foi possível aumentar sua segurança, se aquecer e cozinhar os alimentos, além de que o permitiu a enxergar a noite, e até mesmo realizar suas atividades com maior precisão. Isso incentivou o homem a começar a desenvolver sistemas de iluminação artificial, que conforme a linha do tempo, passou por tochas rudimentares (pedaços de pau com pano na ponta embebido em alguma forma de óleo), mais tarde surgiram às lamparinas e com o advento da

modernidade vieram os sistemas elétricos como as lâmpadas, estando essas evoluindo até hoje.

A crescente busca por novas tecnologias na área de iluminação têm incentivado inúmeras pesquisas visando à criação de novas fontes de luz mais eficientes. Nesse contexto, a iluminação utilizando Diodos Emissores de Luz – dispositivos conhecidos pela abreviatura em língua inglesa LEDs (*Light Emitting Diodes*) – vem crescendo a cada ano. Os LEDs são componentes eletrônicos semicondutores que retêm a propriedade de transformar energia elétrica em luz, sem, no entanto, a necessidade de empregar filamentos, elétrodos ou tubos de descargas, como acontece nas lâmpadas convencionais (incandescentes e fluorescentes) [26,27], por esse motivo são reconhecidos como fontes de luz no estado sólido.

As primeiras aplicações com LEDs começaram por volta das décadas de 60 e 70, quando se tornaram disponíveis os LEDs nas cores verde, laranja e amarelo. Inicialmente, os LEDs foram utilizados apenas em alguns eletrônicos para indicar se os mesmos estavam ligados ou desligados. Atualmente eles podem ser empregados em luminárias domésticas, palcos, semáforos, faróis de automóveis e até para iluminação urbana [26,27].

O advento do LED pode ser considerado como uma ruptura na iluminação artificial tradicional, que introduziu novos paradigmas e possibilidades de iluminação. Uma das características interessantes é devido suas formas e tamanhos reduzidos, que permitem uma flexibilidade enorme para o design de luminárias, isso possibilita aplicações em diversos materiais, como plásticos, madeira e em diversos locais.

A utilização de sistemas de iluminação a base de LEDs é considerada como a próxima geração de tecnologia para iluminação, substituindo as lâmpadas incandescentes e fluorescentes [5]. A eficiência das lâmpadas tradicionais é limitada por alguns fatores físicos, por exemplo, na lâmpada incandescente, criada por Thomas Edison em 1879, obtinha-se luz através do aquecimento de um filamento de tungstênio quando era percorrido por uma corrente elétrica. No entanto, nesse processo, aproximadamente 5% da energia elétrica consumida pela lâmpada era transformada em luz, o restante (95%) era transformado em energia térmica, o que resultava na emissão de radiação na região espectral do infravermelho, que não é útil para iluminação. Por outro lado, nas lâmpadas fluorescentes, ocorrem perdas de energia quando se converte um fóton de luz na região do ultravioleta (UV-250 nm) para um fóton no espectro visível [28].

Nos LEDs essas limitações não estão presentes e suas propriedades proporcionam um maior rendimento ao converter energia elétrica em luz visível. Além de que é possível obter controle sobre as características da luz emitida, tais com: distribuição espectral de potência, distribuição espacial, temperatura de cor e polarização [28], isso permite que a iluminação a base de LEDs seja ajustada a ambientes específicos. Dessa forma, os LEDs apresentam grande potencial para desempenhar funções completamente novas.

A substituição das lâmpadas convencionais de iluminação por fontes de luz a base de LEDs surge como uma necessidade imediata visando fins ambientais e economia de energia. Com relação a questões ambientais, deve-se considerar o fato de que os LEDs não utilizam gases tóxicos em sua composição, como os que estão presentes nas lâmpadas de descarga (fluorescentes), e isso os tornam menos agressivos ao meio ambiente [5,26].

Por outro lado, estudos indicam que se as lâmpadas tradicionais forem substituídas por sistemas de iluminação a base de LEDs, o consumo de energia do país com iluminação poderia reduzir pela metade, o que atualmente está em torno de 22% [5,26,27]. A lâmpada de LED utiliza 82% menos energia elétrica que uma lâmpada incandescente, garantindo uma economia significativa no consumo de energia. Uma lâmpada doméstica de LED tem durabilidade de 50.000 horas, contra 1.000 horas de uma incandescente e 6.000 horas de uma fluorescente. A vida útil elevada da lâmpada de LED contribui significativamente para a redução dos gastos com a manutenção em grande parte dos sistemas em que estes forem empregados [26].

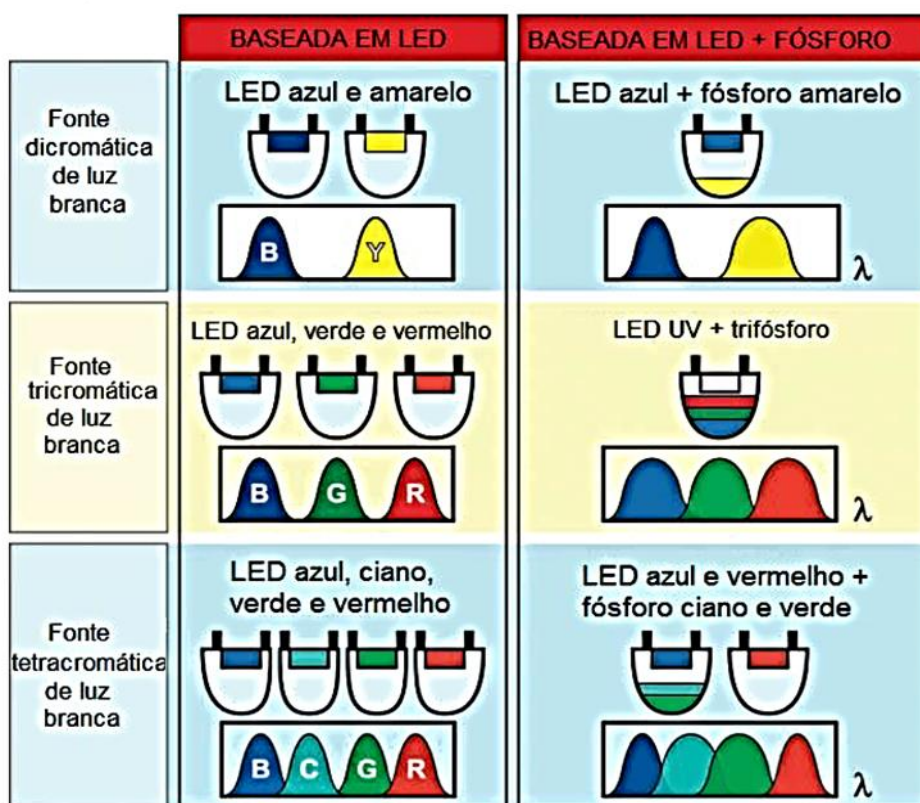
Pelo fato de as lâmpadas convencionais operarem no seu limite tecnológico, não são esperadas grandes melhorias de desempenho para estas classes de lâmpadas nos próximos anos. Isto, por sua vez, indica que outras fontes de iluminação, baseadas em outros princípios físicos, devem ser introduzidas para trazer a próxima revolução na iluminação artificial [5]. As grandes vantagens associadas aos LEDs têm impulsionado a utilização destes como principais componentes para fins de iluminação, além de que representam um grande avanço tecnológico nesta área, que vem ao encontro das necessidades atuais no que se refere, por exemplo, a recursos financeiros e energéticos, como também durabilidade e sustentabilidade.

1.4 Os “LEDs brancos” para iluminação

Os avanços com a tecnologia LED permitiram, em 1995, a obtenção do “LED branco”, com isso desenvolveu-se a lâmpada de LED para iluminação [26]. Esse feito foi de grande importância, uma vez que, conforme discutido anteriormente, inicialmente, os LEDs eram utilizados em alguns eletrônicos para indicar se estavam ligados ou desligados. O branco é uma cor acromática (uma cor sem cor) que consiste na sobreposição de todas as frequências do espectro visível. Por isso, a utilização do termo “LED branco” é, talvez, uma escolha inapropriada, uma vez que não existe nenhum LED que emita luz branca, este é alcançado por meio de algumas técnicas que vêm sendo estudadas.

Foram desenvolvidas duas técnicas para gerar luz branca usando LEDs, conforme representado na figura 1.2. No topo da figura 1.2 temos a classificação das técnicas que são baseadas em LEDs e LEDs + fósforos e a vertical do lado esquerdo indica a classificação quanto a cromaticidade da fonte de luz.

Figura 1.2: Ilustração das técnicas para geração de luz branca à base de LEDs e LEDs + fósforos.



Fonte: Retirado da referência [28].

A primeira técnica consiste na combinação de LEDs que através da superposição dos comprimentos de onda, é possível obter luz branca. Nesta técnica, os LEDs brancos podem ser classificados de acordo com a superposição de cores: em dicromáticos, onde utilizam-se dois LEDs, sendo eles, um azul e outro amarelo, tricromáticos utilizando LEDs azul, verde e vermelho (sistema RGB-Red, Green e Blue) e tetracromáticos utilizando-se os LEDs azul, ciano, verde e vermelho. A segunda técnica trata-se da obtenção de luz branca com a combinação de um LED azul revestido por fósforos à base de íons TRs. O fósforo que reveste o LED azul absorve parte da radiação do mesmo e emite luz amarela. A mistura das bandas de emissão azul por parte do LED e amarela a partir do fósforo é interpretada pelo olho humano como luz branca. Essa é uma das técnicas mais utilizada e está presente na maioria dos “LEDs brancos” disponíveis no mercado, e isso se deve ao processo de fabricação que é de baixo custo, além de apresentar alta intensidade luminosa [28].

Atualmente, os dispositivos de lâmpadas de LED são os sistemas mais investigados em relação ao desenvolvimento de fósforos, uma vez que consistem em fontes de iluminação de estado sólido energeticamente mais vantajosas, com características de saída potencialmente otimizáveis [5]. Um fósforo comumente utilizado em lâmpadas de LEDs para a geração de luz branca é o $\text{Ce}^{3+}:\text{YAG}$ que apresenta emissão na região espectral amarela, cuja matriz é constituída pelo óxido de alumínio-ítrio ($\text{Y}_3\text{Al}_2\text{O}_3$), normalmente abreviada por YAG (*Yttrium Aluminium Garnet*), e dopado com o íon cério (Ce^{3+}).

1.5 Preâmbulo para os próximos capítulos

Neste capítulo discutimos sobre o importante papel tecnológico desempenhado pelos íons terras raras incorporados em sólidos, como também alguns exemplos de aplicações com esses elementos como centros emissores de luz, o que torna o estudo de suas propriedades ópticas extremamente importante e justifica o desenvolvimento de matérias para gerar novas aplicações ou substituir determinados dispositivos.

Esta dissertação é composta por quatro capítulos, onde o primeiro capítulo já foi apresentado. O segundo capítulo é dedicado a uma revisão dos fundamentos teóricos essenciais em relação aos fenômenos estudados nesta dissertação. Ele também traz informações gerais sobre as propriedades e características espectroscópicas dos íons

terras raras, bem como os métodos e técnicas espectroscópicas utilizadas no processo de caracterização. No terceiro capítulo é apresentado e discutido todos os resultados experimentais. As conclusões e perspectivas para trabalhos futuros serão discutidas no capítulo 4.

1.6 Referências

- [1] WANG, F. et al. *Synthesis of polyethylenimine/NaYF₄ nanoparticles with upconversion fluorescence*. Nanotechnology, 17, R1–R13, 2006.
- [2] SANCHEZ, C. et al. *Optical properties of functional hybrid organic-inorganic nanocomposites*. Adv. Mater, 15, 23, 1969- 1994, 2003.
- [3] XIMENDES, E.C. et al. *LaF₃ core/shell nanoparticles for subcutaneous heating and thermal sensing in the second biological-window*. Applied physics letters. 108,253103, 2016.
- [4] EVANICS, F. et. al. *Water-soluble Gd F₃ and GdF₃/ LaF₃ nanoparticles-physical characterization and NMR relaxation properties*. Chemistry of Materials, 18(10): p. 2499-2505, 2006.
- [5] SOUSA FILHO, P. C.; LIMA, J. F.; SERRA, O. A. *From lighting to photoprotection: fundamentals and applications of rare earth materials*. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 26, n. 12, p. 2471-2495, 2015.
- [6] GOUVEIA-NETO, A. S.; RIOS, N. P. S. M.; BUENO, L. A. *Spectroscopic study and white-light simulation using praseodymium-doped fluorogermanate glass as single phosphor for white LEDs*. Optical materials. Vol. 35. p. 126-129, 2012.
- [7] BÜNZLI, J. C.G.; CHOPPIN, G.R. *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences — Theory and Practice*. Amsterdam: Elsevier, 1989.
- [8] SASTRI, V. S. et al. *Modern Aspects of Rare Earths and their complexes*. Amsterdam: North–Holland, 2003.
- [9] BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. *Luminescent Materials*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1994.
- [10] MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. *Terras raras: aplicações industriais e biológicas*. Química Nova, v. 28, p. 111-117, 2005. ISSN 0100-4042.

- [11] ABRÃO, A. *Química e Tecnologia das Terras-Raras*. Centro de Tecnologia Mineral – CETEM, Rio de Janeiro-Brasil, 1994. ISSN 0103-7382.
- [12] SANTOS, P. V. *Efeitos térmicos sobre conversão ascendente de energia em vidros especiais dopados com íons terra-raras*. Tese de doutorado, Pós-Graduação em Física, UFAL-AL (2003).
- [13] ZHOU, J. et al. *Upconversion Luminescent Materials: Advances and Applications*. Chemical Reviews 2015, 115 (1), 395-465.
- [14] YANG, Z.; JIANG, Z. *Thermal stability and spectroscopic properties of Er³⁺-doped lead fluorogermanate glasses*. Journal of luminescence. v. 121, n. 1, p. 149-158, 2006.
- [15] BUENO, L. A. et al. *Conductivity and FNMR in PbGeO₃-PbF₂-CdF₂ glasses and glass-ceramics*. Journal of non-crystalline solids, v. 351, n. 8-9, p. 766-770, 2005.
- [16] BAHADUR, A.; DWIVEDI, Y.; RAI, S. B. *Spectroscopic study of Er: Sm doped barium fluorotellurite glass*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v. 77, n. 1, p. 101-106, 2010.
- [17] ZHU, Cailing et al. *Excitability of high-energy ultraviolet radiation for Dy³⁺ in antimony phosphate glasses*. Materials Science-Poland, v. 35, n. 2, p. 346-354, 2017.
- [18] JOSHI, B. C.; LOHANI, R.; PANDE, B. *Energy transfer between optically excited Dy³⁺ and Er³⁺ ions in zinc phosphate glass*. 2001.
- [19] LI, Ai-Hua et al. *Enhanced green upconversion emission of Er³⁺ through energy transfer by Dy³⁺ under 800 nm femtosecond-laser excitation*. Optics letters, v. 33, n. 7, p. 693-695, 2008.
- [20] ZHANG, F. et al. *Visible luminescence properties of Er³⁺-Dy³⁺ codoped tellurite glasses*. Applied Physics A, v. 101, n. 4, p. 777-780, 2010.
- [21] WANG, Caizhi et al. *Investigation of broadband mid-infrared emission and quantitative analysis of Dy-Er energy transfer in tellurite glasses under different excitations*. Optics Express, v. 25, n. 23, p. 29512-29525, 2017.
- [22] POWELL, R. C. *Physics of solid-state laser materials*. Springer Science & Business Media, 1998.
- [23] SOUZA, R. F. et al. *Femtosecond nonlinear optical properties of tellurite glasses*. Applied physics letters, v. 89, n. 17, p. 171917, 2006.

[24] KENYON, A. J. *Recent developments in rare-earth doped materials for optoelectronics*. Progress in Quantum Electronics, v. 26, n. 4-5, p. 225-284, 2002.

[25] WACHTLER, Mario et al. *Optical properties of rare-earth ions in lead germanate glasses*. Journal of the American Ceramic Society, v. 81, n. 8, p. 2045-2052, 1998.

[26] DOS SANTOS, T. S. et al. *Analysis of energy efficiency, environmental and economical between LED and conventional lamps*. Eng Sanit Ambient, v. 20, n. 4, p. 595-602, 2015.

[27] DIAS, M. P.; PINTO, D. P.; BRAGA, H. A. C. *A simplified technique of lighting performance evaluation applied to led-based modern luminaires*. IEEE, 2009. p. 279-284.

[28] SCHUBERT, E. F.; KIM, J. K. *Solid-state light sources getting smart*. Science, v. 308, n. 5726, p. 1274-1278, 2005.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTOS, MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo aborda a fundamentação teórica essencial para o desenvolvimento deste trabalho. Assim, em um primeiro momento discutiremos sobre o fenômeno da luminescência, bem como o tempo de vida radiativo de um átomo ou íon no estado excitado. Em seguida estudaremos os vidros, dando ênfase aos vidros fluorogermanatos, como também em sua composição e características vítreas. E logo após abordaremos as propriedades gerais e características espectroscópicas dos íons TRs, evidenciando os íons Er^{3+} e Dy^{3+} . E por fim, descreveremos as técnicas espectroscópicas e o aparato experimental utilizado.

2.1 Luminescência

Eilhardt Wiedemann, físico alemão, foi o primeiro a utilizar o termo luminescência, em 1888, para definir todos os fenômenos da luz que não são condicionados unicamente pelo aumento de temperatura [1]. Embora na época Wiedemann não dispusesse de conhecimentos consistentes com relação a estrutura da matéria e a natureza da radiação eletromagnética, sua definição estabeleceu (e ainda estabelece) uma boa ideia sobre o fenômeno.

De um modo geral, nos dias de hoje vários autores definem o fenômeno da luminescência como a emissão espontânea de radiação eletromagnética, proveniente de transições eletrônicas por parte de um átomo excitado [2,3]. De uma maneira mais restrita, pode-se ainda entender o fenômeno da luminescência como um processo pelo qual um estado eletrônico de um átomo é excitado por alguma energia externa, e posteriormente essa energia de excitação é devolvida em forma de luz. Comumente o termo luz restringe-se a emissões na região visível do espectro eletromagnético (400 nm – 700 nm) [2,3].

De acordo com a fonte empregada para excitar o átomo e, conseqüentemente, promover seus elétrons do estado fundamental para o estado excitado, o fenômeno da

luminescência pode receber diferentes nomenclaturas. Por exemplo, quando a absorção de fótons é o agente responsável pela excitação do átomo, o fenômeno recebe o nome de fotoluminescência [3].

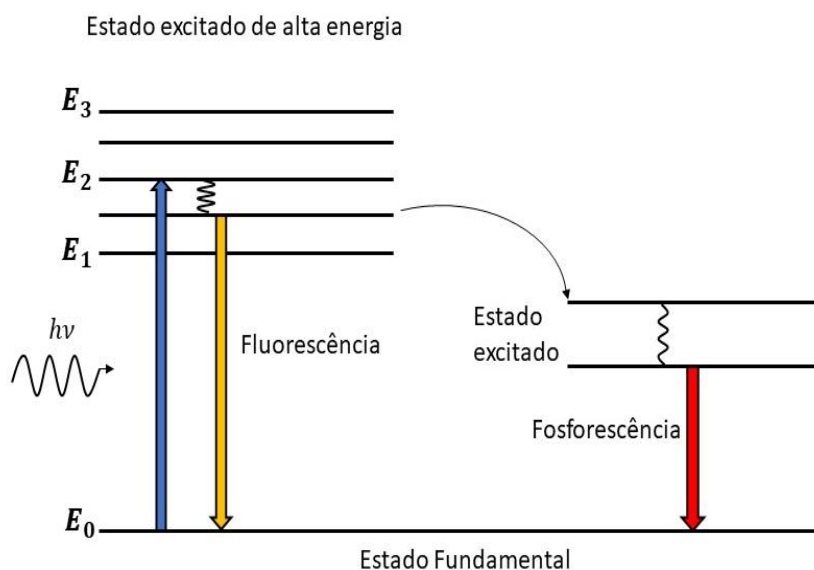
Dependendo da transição eletrônica envolvida o fenômeno da luminescência pode ser formalmente classificado em duas categorias: *fluorescência* e *fosforescência* [2,3]. A *fluorescência* consiste no decaimento radiativo dos elétrons de um estado excitado em que eles possuem a mesma multiplicidade de spin assumido no estado fundamental, sendo, portanto, uma transição permitida por spin. Em consequência disso, o retorno dos elétrons do estado excitado para o estado fundamental é permitido, ocorrendo por meio da emissão de luz (fótons) com um tempo de vida curto. Dessa forma, a emissão de luz cessará quase que instantaneamente após a extinção da fonte de excitação. Um tempo de vida útil de uma população no estado excitado, envolvendo o fenômeno da fluorescência, é tipicamente $< 10^{-8}$ s. Conforme será discutido futuramente, o tempo de vida radiativo (τ) de um átomo ou íon excitado é definido como a média de tempo que seus elétrons passam no estado excitado antes de retornar ao estado fundamental [2,3].

Por outro lado, a *fosforescência* é o decaimento radiativo dos elétrons a partir de um estado excitado onde eles apresentam uma multiplicidade de spin diferente da do estado fundamental, caracterizando uma transição proibida por spin. Por essa razão, o tempo de vida das emissões fosforescentes ocorrem com tempos de vida mais longo ($> 10^{-6}$ s) em relação a fluorescência. Em princípio, embora essa transição seja proibida, o acoplamento spin-órbita pode ser intenso o suficiente para torná-la possível. Assim, a emissão de luz persiste mesmo após a suspensão da fonte de excitação. Os átomos pesados, como às TRs, por exemplo, favorecem a eficiência quântica de decaimentos por fosforescência [2,3].

Contudo, é conhecido também que além do fenômeno da luminescência, há outros mecanismos competitivos que atuam após a incidência da radiação sobre o material e originam processos pelos quais os elétrons no estado excitado podem atingir o estado fundamental sem a emissão de luz, diminuindo significativamente a eficiência quântica do material.

A figura 2.1 exibe de maneira ilustrativa e resumida o diagrama de Jablonski, o qual permite explicar os fenômenos de fluorescência e fosforescência. As linhas verticais contínuas representam processos radiativos e as linhas onduladas representam processos não radiativos.

Figura 2.1: Diagrama de Jablonski.



Fonte: Adaptado das referências [2,3].

Quando um fóton com energia $h\nu$ (onde h é a constante de Planck e ν a frequência eletromagnética) é absorvido por um átomo, seus elétrons são promovidos para um estado eletrônico excitado, de onde podem dissipar energia por processos radiativos ou não radiativos (uma vez no estado excitado, todos os processos responsáveis pela desativação do elétrons competem entre si – processos radiativos e não radiativos). Conforme o diagrama da figura 2.1, uma parte da energia é perdida por processos não radiativos, ocasionando a relaxação dos elétrons para um nível excitado de menor energia. A partir desse estado eletrônico, pode haver o retorno direto dos elétrons para o estado fundamental (*fluorescência*) ou por meio de um processo interno pode ocorrer a promoção dos elétrons para um outro estado excitado, onde a multiplicidade de spin assumida por eles será diferente da do estado fundamental, dando origem a *fosforescência*.

2.2 Luminescência resolvida no Tempo

Conforme discutido na seção anterior, o átomo, uma vez excitado, seus elétrons são elevados para níveis de maior energia e após ter decorrido um certo tempo, a população dos elétrons retornam para o estado de menor energia (fundamental), via processos radiativos e não radiativos. Esse tempo de permanência da população dos elétrons no estado excitado, antes de retornar ao estado fundamental, é definido como

tempo de vida (τ), e pode ser calculado experimentalmente pela curva de decaimento da intensidade de emissão em função do tempo. Obter conhecimento do tempo de vida do sistema, possibilita identificar o mecanismo principal envolvido no processo de luminescência. Por exemplo, as transições $5d^14f^{(n-1)} \rightarrow 4f^n$ dos íons TRs, são transições permitidas com tempos de vida característicos da ordem de nanossegundos. Por outro lado, as transições $4f^n \rightarrow 4f^n$ são “proibidas”, e por isso são responsáveis por luminescência com tempos de vida maiores [4].

O tempo de vida de uma espécie excitada (átomo, molécula ou íon) pode ser obtido experimentalmente de duas formas: no estado estacionário e resolvidas no tempo. Para medidas no estado estacionário, a amostra é iluminada com um feixe contínuo de luz, alcançando o estado estacionário quase que instantaneamente, é seguida de observação constante do sistema, e então, o espectro de intensidade de emissão é registrado. No segundo tipo de medição, as resolvidas no tempo, a qual é utilizada para se obter o decaimento de intensidade em função do tempo, a amostra é exposta a um pulso de luz. O decaimento da intensidade é registrado a partir de um sistema com detecção de alta velocidade, permitindo medir a intensidade ou anisotropia do sistema na escala de tempo de nanossegundo [2].

Por meio da espectroscopia de luminescência resolvida no tempo, é possível obter, simultaneamente, informações espectrais e dinâmicas do sistema durante o tempo de permanência no estado eletrônico excitado, tendo, portanto, aplicações diretas no estudo de fenômenos relacionados a interações físico-químicas e transferência de energia entre espécies iônicas ou moleculares luminescentes.

Suponha que uma amostra com uma certa concentração de íons TRs é excitada com pulso de luz infinitamente curto, resultando em uma população inicial N_0 de elétrons no estado excitado em um tempo $t = 0$. A população excitada, após um tempo $t > 0$, está retornando ao estado fundamental, via processos radiativos (fótons) e não radiativos. Os processos não radiativos ocorrem por meio de transições vibracionais (fônons), neste caso, parte da energia equivalente a transição é perdida para a matriz na forma de quanta de energia vibracional. A população do estado excitado emissor diminui em função do tempo t de acordo com a equação abaixo [2,3]:

$$\frac{dN_0(t)}{dt} = -N_0(t).P \quad (2.1)$$

Onde N_0 é a população do estado excitadas após o pulso de luz, e P é um parâmetro que está associado a probabilidade de decaimento espontâneo (tanto radiativo quanto não radiativo) do estado excitado em questão. Da equação 2.1 tem-se que:

$$\frac{dN_0(t)}{N_0(t)} = -Pdt \quad (2.2)$$

$$\int \frac{dN_0(t)}{N_0(t)} = -P \int dt \quad (2.3)$$

$$\ln|N_0(t)| = -Pt + K \quad (2.4)$$

$$N_0(t) = e^{-Pt+K} = e^{-Pt} \cdot e^K \quad (2.5)$$

Em $t = 0$, na equação 2.5 obtemos $N_0(0) = e^K$, que é à população inicial do estado excitado. O parâmetro P , que corresponde as taxas de decaimentos radiativos e não radiativos, é escrito como $P = \tau^{-1}$. Assim, a equação 2.5 assume a forma:

$$N_0(t) = N_0(0) \cdot e^{-t/\tau} \quad (2.6)$$

O termo τ é chamado de tempo de vida do estado excitado, que é dado como:

$$\tau = \frac{1}{k_r + k_{nr}} \quad (2.7)$$

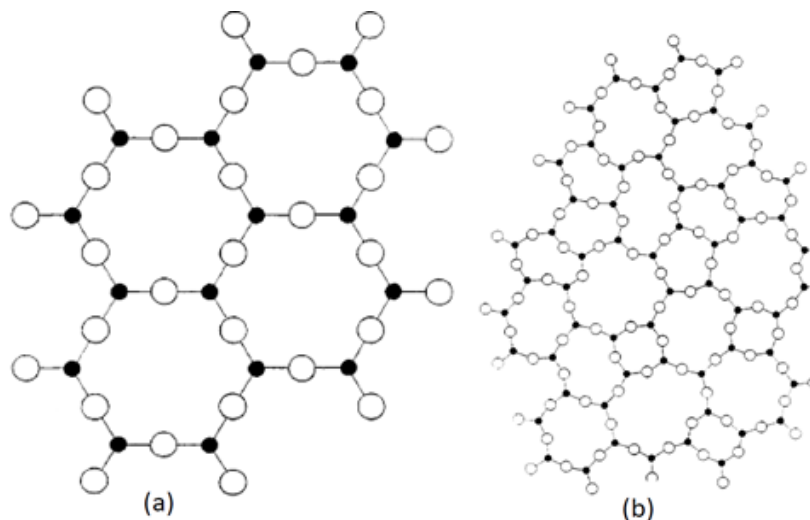
Observa-se da equação 2.6 que a população do estado excitado varia de acordo com um comportamento exponencial decrescente de primeira ordem. Dessa forma, o tempo de vida τ é obtido por medidas experimentais a partir do cálculo do coeficiente angular do gráfico $\log I(t) \times t$ (em que a intensidade de emissão é diretamente proporcional a população do estado excitado). O valor assumido por τ reflete diretamente a natureza da transição observada. Para altos valores de τ temos uma baixa probabilidade de decaimento, isso indica que a transição é proibida. De outra forma, baixos valores de τ sinalizam para transição permitida.

2.3 Vidros

Para alguns estudiosos, o homem possui uma relação bastante antiga com os vidros. No entanto, apesar desse relacionamento, o que sabemos e como podemos definir os vidros? De um ponto de vista simples, pode-se entender vidros como materiais frágeis e transparentes. Contudo, diante de uma grande variedade, existem vidros que podem assumir comportamento opaco ao espectro visível, como por exemplo, os calcogenetos e metálicos [5].

Na literatura moderna há diferentes definições para os vidros, tais como líquidos super-resfriados, sólidos não cristalinos ou amorfos e produtos completamente vitrificados [6]. Entretanto, uma definição mais geral define o vidro como um material sólido e amorfo, não-cristalino, que exibe o fenômeno de transição vítrea [5,6]. Shelby [5] ainda complementa dizendo que, qualquer material inorgânico, orgânico ou metal que exibe o fenômeno de transição vítrea, é um vidro. Entende-se por sólido um material rígido que não escoia quando sujeito a forças moderadas, e um material é classificado amorfo quando é caracterizado pela ausência de simetria em seus constituintes moleculares e a não periodicidade estrutural de longo alcance, características essas que se mostram contrárias para os sólidos cristalinos [5,6]. A Figura 2.2 ilustra o arranjo estrutural de uma rede simétrica e periódica de um cristal e da rede desordenada de um vidro, onde é possível observar a ausência de simetria e periodicidade.

Figura 2.2: Representação esquemática bidimensional do (a) arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição A_2O_3 e b) representação da rede do vidro do mesmo composto, na qual fica evidenciado a ausência de simetria e periodicidade estrutural.



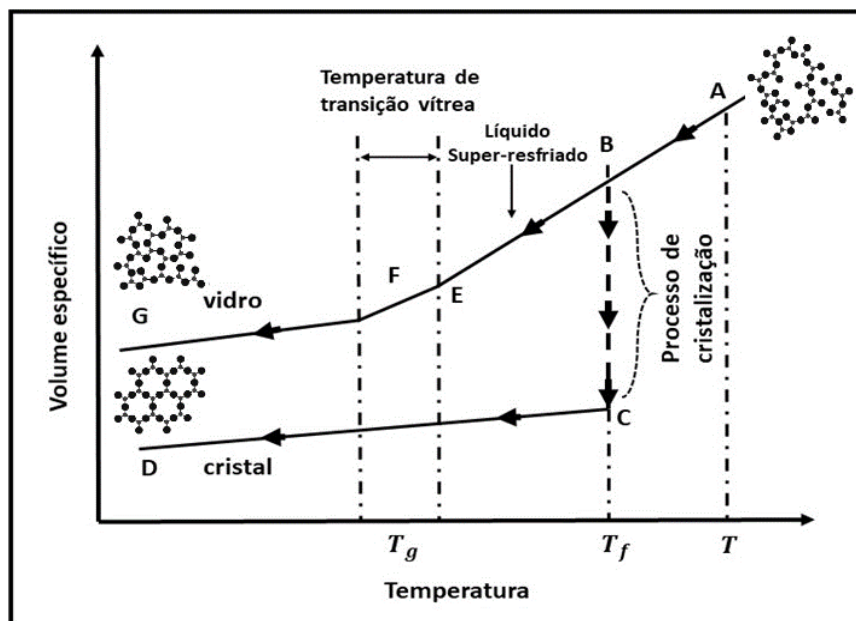
Fonte: Retirado da referência [5].

Vale ressaltar que, os vidros, ainda que apresentem arranjos moleculares desordenados, os átomos possuem posições fixas em sua estrutura molecular.

Em termos práticos, geralmente os vidros são produzidos pela técnica de fusão/resfriamento, que consiste na fusão da mistura dos matérias de partida em altas temperaturas seguido do resfriamento brusco, de modo que não haja tempo para o mesmo cristalizar-se. Durante o processo de resfriamento, em uma dada faixa de temperatura, ocorre o fenômeno conhecido como transição vítrea, e este é responsável por provocar mudanças nas taxas de variações das propriedades física e termodinâmicas do material [5,6]. O fenômeno de transição vítrea pode ser observado na figura 2.3, que mostra o volume específico em função da temperatura para o resfriamento de um determinado líquido a alta temperatura.

No ponto A do diagrama, denota-se o material em sua forma líquida sob a ação de altas temperaturas. O material, quando sujeito a um processo de resfriamento, à medida que sua temperatura diminui até o ponto B, temperatura de fusão (T_f), ele tende a se contrair. Isso acontece porque com menor temperatura suas moléculas passam a apresentar oscilações cada vez menores, então, uma mesma massa ocupará um volume gradualmente menor a medida que a temperatura diminui, e com isso ocorrerá um aumento em sua densidade [5,6].

Figura 2.3: Diagrama da variação de volume em função da temperatura para a solidificação de matérias cristalinos e vítreos. (T_g): temperatura de transição vítrea e (T_f): temperatura de fusão para o cristal.



Fonte: Adaptado da referência [5]

A partir do ponto B do diagrama, de acordo com a taxa de resfriamento, o arranjo estrutural molecular do material pode seguir dois caminhos diferentes. Se o material estiver sujeito a um processo de resfriamento, e este ocorrer em uma taxa tão lenta, de modo que seja possível a organização do arranjo atômico e formação de núcleos, ocorrerá uma diminuição descontínua em seu volume. O material experimentará uma contração de volume, sem, no entanto, variação de temperatura (segmento BC). Nessa fase o material sofrerá com uma mudança de estado e então teremos a formação de um cristal (Ponto D). Por outro lado, se o processo de resfriamento ocorrer em uma taxa tão rápida, de forma que não exista tempo para a organização do arranjo atômico e a formação de núcleos, o material apresentará uma diminuição contínua em seu volume, e então passará do estado líquido para um estado com viscosidade, conhecido como líquido super-resfriado (segmento BE). Com a contínua diminuição da temperatura, e conseqüentemente da agitação molecular, chegará a um dado ponto de temperatura em que a viscosidade do material se apresentará em um nível bastante elevado, impossibilitando, assim, a movimentação molecular (ponto F). Esse ponto apresentará uma faixa de temperatura característica denominada de temperatura de transição vítrea (T_g), e a partir dele, o material, embora mantenha as características estruturais de um líquido, adquire comportamento de um sólido [5,6], e assim temos a formação do vidro (ponto G).

2.3.1 Vidros fluorogermanatos

Os vidros têm ganhado bastante interesse na comunidade científica, e isso se deve ao seu grande potencial de aplicações em diferentes ramos da ciência, tais como fotônica, telecomunicações e em dispositivos ópticos em geral. Por isso matrizes vítreas são largamente estudadas, visando geralmente o aprimoramento e a necessidade de se obter uma composição de matriz vítrea com características físico-químicas e ópticas desejáveis.

Em princípio, os vidros são formados basicamente por óxidos que são denominados de substâncias formadoras e modificadoras. As substâncias formadoras, geralmente óxidos como: GeO_2 , SiO_2 , B_2O_3 e P_2O_5 , são compostos que, sozinhos, possuem a habilidade de formar a estrutura vítrea tridimensional. As substâncias modificadoras são, por sua vez, responsáveis por modificar as propriedades físicas do material [5,6], e na maior parte dos casos são constituídas por cátions, metais alcalinos e as terras raras, por exemplo [7].

Nos últimos anos várias famílias de vidros como silicatos, fosfatos, boratos, germanatos e entre outras, têm sido alvo de estudos. Dentre estas, os vidros formados a base de óxido de germânio (GeO_2) têm apresentado crescente interesse, pois são caracterizados por diversas propriedades que os tornam materiais promissores para aplicações tecnológicas [7,8].

Dentre as propriedades apresentadas por esses vidros formados a base de GeO_2 podemos citar: maior índice de refração, quando comparados aos vidros silicatos e boratos, alta transparência em relação aos vidros a base de óxido de silício (SiO_2), o que equivale a sua janela de transmissão que se estende do ultravioleta ao infravermelho. Alta solubilidade com os íons terras raras, permitindo uma maior adição de dopantes, baixa energia de fônon ($\sim 800 \text{ cm}^{-1}$), se comparado aos vidros a base de óxidos boratos, fosfatos e silicatos, isso proporciona pequenas perdas nas taxas não radiativa e garante a otimização das propriedades luminescentes nos vidros a base de GeO_2 , e assim, possibilita um aumento no tempo de luminescência dos íons terras raras envolvidos na matriz [7,8].

Por outro lado, os vidros fluoretos (ZrF_4 : BaF_2 : LaF_3 : AlF_3 : NaF) também têm apresentado boas características ópticas por sua capacidade de emissão de luz nas regiões do UV, VIS e IR [9]. Especificamente, os vidros fluoretos a base de cádmio (CdF_2) e chumbo (PbF_2) têm se destacado por proporcionar uma maior estabilidade na divitrificação da matriz vítrea [8,9,10].

Essas características sinalizam para um grande interesse em estudar sistemas envolvendo os vidros fluorogermanatos, estes formados por óxidos de flúor e germânio. É de fundamental importância o estudo de matrizes que incorporam íons terra raras, uma vez que, elas desempenham um papel significativo no desenvolvimento de dispositivos. Bueno [8], em suas pesquisas, mostrou que uma vitrificação apropriada para os vidros fluorogermanatos é obtida utilizando-se como substância formadora o metagermanato de chumbo (PbGeO_3). Nesse contexto, para o desenvolvimento deste trabalho utilizamos os vidros fluorogermanatos com a matriz vítrea da forma: $x\text{PbGeO}_3:y\text{PbF}_2:z\text{CdF}_2$, onde x , y e z representam as proporções estequiométricas das substâncias formadoras e modificadoras. Como substância formadora temos o metagermanato de chumbo (PbGeO_3), constituído a partir do óxido de germânio (GeO_2) e do óxido de chumbo (PbO_2), e como substâncias modificadoras o fluoreto de chumbo (PbF_2) e o fluoreto de cádmio (CdF_2). As proporções de cada substância utilizada são, respectivamente, 80%, 10% e 10%. Resultando na matriz vítrea da forma $80\text{PbGeO}_3:10\text{PbF}_2:10\text{CdF}_2$.

2.4 Propriedades gerais dos íons Terra Raras

O termo TRs não estabelece a designação apropriada para representar o grupo de elementos químicos ao qual se refere. A saber, a denominação TRs deve-se a uma questão histórica. Ao longo dos séculos XVIII e XIX cientistas utilizavam o termo “Terra” para classificar os elementos que eram isoláveis em forma de óxidos, considerando estes, como elementos simples. Dessa forma, como os elementos de TRs foram separados, inicialmente, a partir de seus minerais na forma de óxidos, este grupo de elementos recebeu tal denominação. Por outro lado, o adjetivo “Raras” está relacionado com a ocorrência e abundância destes na época [11,12,13].

Apesar de sua denominação sugestiva, os elementos de TRs não são tão raros assim, e estão distribuídos amplamente por toda a crosta terrestre. A nível de comparação, os elementos túlio (0,5 ppm) e lutécio (0,8 ppm), que são os elementos de TRs menos abundantes na crosta terrestre, são mais abundantes que a prata (0,07 ppm) e o bismuto (0,008 ppm) [11,12,13].

Às TRs representam um grupo especial de elementos químicos que, conforme orientações da IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), é constituído pelos átomos da série dos lantanídeos (Ln), cujo número atômico está compreendido entre $Z = 57$ (Lantânio - La) a $Z = 71$ (Lutécio - Lu) e mais dois átomos que constituem o grupo IIIB (Escândio - Sc e Ítrio - Y) de números atômicos $Z = 21$ e $Z = 39$, respectivamente [11,12,13].

Os elementos de TRs apresentam alta similaridade em suas propriedades químicas. Essa elevada semelhança de propriedades está relacionada diretamente com a configuração eletrônica que esses elementos possuem. No estado fundamental, com exceção dos átomos de Sc e Y, que apresentam a configuração eletrônica do tipo $[Ar] 3d^1 4s^2$ e $[Kr] 4d^1 5s^2$, respectivamente, a configuração eletrônica em ordem energética apresentada pelos Ln assumem a forma: $[Xe] 4f^n 6s^2 5d^x$, onde $0 \leq n \leq 14$, sendo que $x = 1$ para os átomos de La (Lantânio), Ce (Cério), Gd (Gadolínio) e Lu (Lutécio) e $x = 0$ para os demais átomos que constituem a série lantânica [11,12,13]. Onde $[Xe]$, $[Ar]$ e $[Kr]$ representam, respectivamente, as configurações eletrônicas dos gases nobres Xenônio, Argônio e Criptônio. A tabela 1 apresenta o número atômico Z , a configuração eletrônica e o estado de oxidação para os Ln.

Na tabela 2.1 é possível observar que os Ln são caracterizados pelo preenchimento gradativo de elétrons no orbital $4f$, sendo este o subnível mais energético. Outra característica importante dos Ln é a ocorrência do efeito conhecido como *contração lantanídea*, que é decorrente do preenchimento de elétrons no orbital $4f$ e consiste na diminuição progressiva dos raios atômicos e iônicos com o aumento do número atômico Z [11,12,13].

Tabela 2.1: Configuração eletrônica dos átomos da série dos lantânios neutros (Ln) e triplamente ionizados (Ln^{3+}). A configuração eletrônica do xenônio assume a forma: $[\text{Xe}] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$.

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

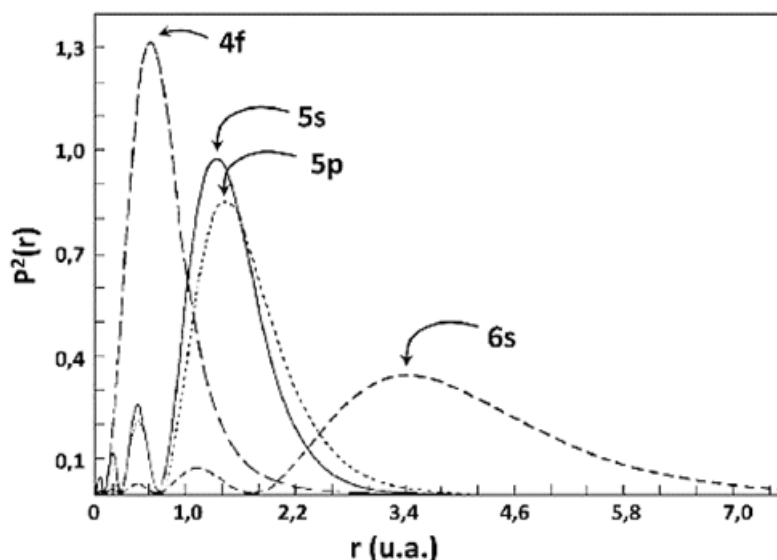
Fonte: Adaptado da referência [11].

Os átomos da série lantaníca podem ser encontrados sob a forma de íons nos estados bivalente (Ln^{2+}), trivalente (Ln^{3+}) e tetravalente (Ln^{4+}). Quando inseridos em dispositivos ópticos, a configuração mais comum e característica assumida pela grande

maioria dos compostos dos Ln é o estado Ln^{3+} , por ser o mais abundante e estável termodinamicamente [13]. A formação da tripla ionização (Ln^{3+}) é visualizada com a remoção dos elétrons $6s^2$ e $5d^1$ da configuração $[\text{Xe}] 4f^n 6s^2 5d^1$ para o caso dos átomos de La, Ce, Gd e Lu. No caso dos demais, a tripla ionização remove os elétrons $6s^2$ e mais um $4f^n$ originando cátions com a configuração $[\text{Xe}] 4f^{(n-1)}$.

Os elétrons pertencentes ao orbital $4f$ dos Ln não são os mais externos [14]. Por possuírem tal característica, os Ln também são considerados *elementos de transição interna*. E isso é justificável pelo fato de que o subnível mais energético não coincide com o subnível mais externo [12]. A figura 2.4 indica a distribuição da densidade de probabilidade dos elétrons do íon Gd^{3+} em função de um determinado raio iônico r [14], cuja a mesma é semelhante para os outros Ln^{3+} . Pode-se observar que os elétrons do orbital $4f$ são mais internos do que os elétrons dos orbitais $5s$ e $5p$. Portanto, a probabilidade de encontrar elétrons $4f$ após os orbitais $5s$ e $5p$ é extremamente pequena.

Figura 2.4: Distribuição radial de cargas para o íon Gd^{3+} .



Fonte: Retirado da referência [14].

As camadas que participam das ligações químicas dos elementos são as mais externas $5d$ e $6s$ [11,13,14]. Se o orbital $4f$ está localizado mais internamente com relação aos orbitais $5s$ e $5p$ (vide figura 2.4), espera-se, portanto, que haja uma certa proteção dos últimos, referente a influência do efeito do ambiente químico, em relação as propriedades do orbital $4f$. Ou seja, o orbital $4f$, onde se encontram os elétrons opticamente ativos, está protegido pelos orbitais mais externos, $5s$ e $5p$, dessa forma, os

elétrons $4f$ dos Ln^{3+} são pouco afetados por campos ligantes em que são inseridos, sendo as transições $4f - 4f$ praticamente pouca afetada por influências de fatores externos [12,13,14].

Como consequência, a blindagem eletrostática atribui características inerentes aos íons Ln^{3+} . Uma primeira consequência é que, pelo fato de possuírem os orbitais externos totalmente preenchidos, apresentam propriedades químicas bastante semelhantes. As diferenças aparecem nas propriedades físicas como, por exemplo, as estruturas cristalinas formadas por um único elemento, as propriedades magnéticas provenientes do desaparecimento de elétrons da camada $4f$ e principalmente as propriedades ópticas [11,13,14]. Em segundo, a pouca perturbação nas transições ópticas $4f - 4f$, permite a esses íons a produção de espectros de emissão e absorção com linhas bastante estreitas, da ordem de 10 nm [12,13]. Pela regra de Laporte às transições $4f - 4f$ são proibidas, isso resulta em transições ópticas com tempos de vida longos, de microssegundos a milissegundos [13].

Dentre os íons TRs^{3+} aqueles que não possuem elétrons $4f$ ou que apresentam o orbital $4f$ completo (caso dos íons Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} e Lu^{3+}) não dispõem de níveis de energia para transições eletrônicas que possam gerar processos de excitação e de emissão de luminescência. De outra forma, os íons TRs^{3+} que dispõem do orbital $4f$ parcialmente preenchido de elétrons (no caso dos íons do Ce^{3+} ao Yb^{3+}) apresentam um grande número de níveis de energia característicos para transições eletrônicas, e dessa forma possuem uma variedade de propriedades luminescentes correspondente as regiões do ultravioleta, visível e infravermelho. A essas transições muitas vezes são atribuídas ao mecanismo de dipolo elétrico [11].

Com o desenvolvimento tecnológico às TRs ganharam um vasto universo de aplicações, como em catálise, principalmente no craqueamento de petróleo e na composição de redutores de emissões poluentes para automotivos, ímãs permanentes, materiais luminescentes (fósforos), laser, sistemas biológicos entre outros [13]. A crescente demanda por fontes de iluminação, a preocupação com a limitação de energia fóssil e a poluição ambiental, têm promovido a busca por alternativas de fontes de energia limpa. Nesse contexto, a ampla difusão de tecnologias com base nas TRs é de grande importância para que se possa reduzir o consumo global de eletricidade e o uso de combustíveis fósseis.

2.4.1 Níveis de energia

As emissões dos íons de TRs são oriundas de transições eletrônicas dentro do orbital $4f$. Os outros orbitais são simétricos e estão completamente preenchidos eletronicamente, por isso seus efeitos não contribuem significativamente para a determinação dos níveis de energia. O orbital $4f$ assume a configuração $4f^n$, dessa forma, determinar os níveis de energia para os TRs³⁺ implica em obter os níveis eletrônicos para cada configuração do orbital $n = 1, 2, 3, \dots, 14$. Para as discussões apresentada nesta seção, consultou-se principalmente os livros de Stefan Hüfner, 1978 [14], Michel Digonnet, 1993 [15] e Richard Powell, 1998 [16].

Os níveis de energia dos TRs³⁺ para a configuração $4f^n$ em uma fase condensada podem ser entendidos em termos da teoria de íon livre. Considerando um íon livre em uma matriz hospedeira, onde o orbital $4f$ se encontra blindado pelos outros orbitais, pode-se escrever o hamiltoniano para o sistema íon-matriz hospedeira como:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \sum_{i=1}^N \frac{Z^* e^2}{r_i} + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{S}_i \cdot \vec{l}_i - \sum_i e\Phi(r_i) \quad (2.8)$$

Onde N é o número de elétrons $4f$, Z^* é a carga blindada do núcleo devido aos outros orbitais completamente preenchidos eletronicamente, r_i é a distância entre o núcleo e o elétron i ; r_{ij} é a distância entre dois elétrons i e j , \vec{S}_i é o momento angular de spin do i -ésimo elétron, \vec{l}_i é o momento angular orbital do i -ésimo elétron, Φ_i é o potencial do campo cristalino e $\xi(r_i)$ é a função de acoplamento spin-órbita, dada por:

$$\xi(r_i) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{dU(r_i)}{dr_i} \quad (2.9)$$

Em 2.9 $U(r_i)$ corresponde ao potencial no qual os elétrons estão se movendo. Na equação 2.8, o primeiro termo é a energia cinética associada ao movimento dos elétrons, enquanto que o segundo representa as interações coulombianas dos elétrons com o campo central do núcleo. Esses dois primeiros termos são de natureza esférica e simétrica, portanto, não removem nenhuma degenerescência da configuração $4f^n$, isto é, os estados dessa configuração assumiram os mesmos valores de energia, logo, eles não contribuem

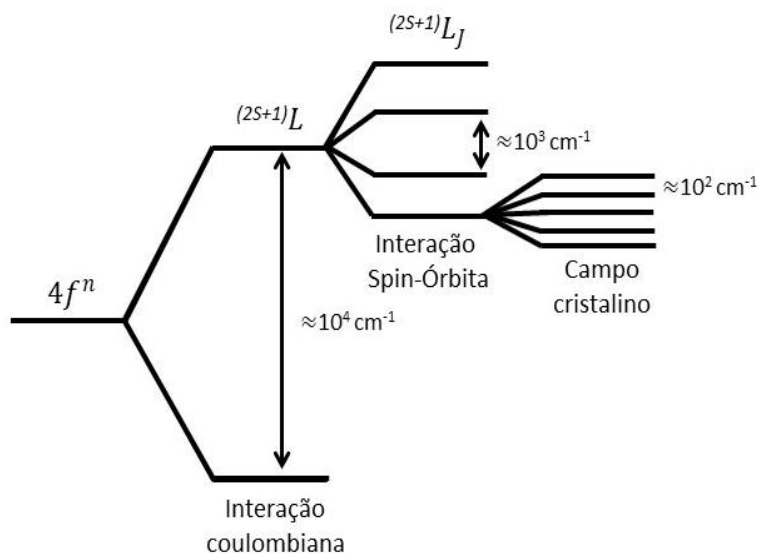
para a estrutura dos níveis eletrônicos. A degenerescência da configuração $4f^n$ é removida pelo terceiro e o quarto termo da equação 2.8, que representam, respectivamente, as interações coulombiana residual (H_c), decorrente da repulsão eletrostática entre os elétrons da configuração $4f^n$, e a interação Spin-Órbita (H_{SO}), que resulta do acoplamento entre o campo magnético interno do átomo e o momento de dipolo magnético de spin. Esse mecanismo acopla os dois momentos angulares, dessa forma pode-se expressar o momento angular total devido a todos os elétrons $4f$ como $J = S + L$, onde S e L são, respectivamente, os momentos angulares total de spin e orbital.

H_c e H_{SO} são responsáveis pela estrutura dos níveis de energia dos íons TRs³⁺ e são tratados como perturbações de aproximação de ordem zero. A abordagem padrão para resolver o hamiltoniano da equação 2.8 é feita empregando-se a aproximação de campo central, que considera que cada elétron se move independentemente em um potencial esféricamente simétrico formado pelo núcleo e pelo potencial médio de todos os outros elétrons.

Conforme mostrado na figura 2.5, a estrutura dos níveis de energia dos íons de TRs é determinado por três efeitos de desdobramento do orbital $4f^n$. A interação coulombiana residual, que representa a repulsão intereletrônica, divide a configuração $4f^n$ em $(2S+1)L$ níveis eletrônicos com energia tipicamente da ordem de 10^4 cm^{-1} . Posteriormente, a interação spin-órbita remove a degenerescência dos níveis $(2S+1)L$ causando o desdobramento de cada um desses níveis em $2S + 1$ novos termos, e sob a ação do campo cristalino os níveis de energia podem ainda se desdobrar em, no máximo, $2J + 1$ subníveis de energia conhecidos como subníveis Stark, que dependem da simetria local e do número de elétrons envolvidos no sistema.

Os níveis de energia gerados por todas essas interações são representados pela notação espectroscópica $(2S+1)L_J$ (conhecida como acoplamento Russell- Saunders), onde $2S + 1$ representa a multiplicidade decorrente das possíveis orientações do spin total (S). A distribuição desses níveis energéticos obedecem a regra de Hund, onde diz que J assume valores de $J_{min} = |L - S|$ para um orbital que possua um número de elétrons inferior a metade de sua capacidade de preenchimento eletrônico, por outro lado, J assumirá valores de $J_{máx} = |L + S|$ para o caso em que o número de elétrons seja superior a metade de sua capacidade eletrônica.

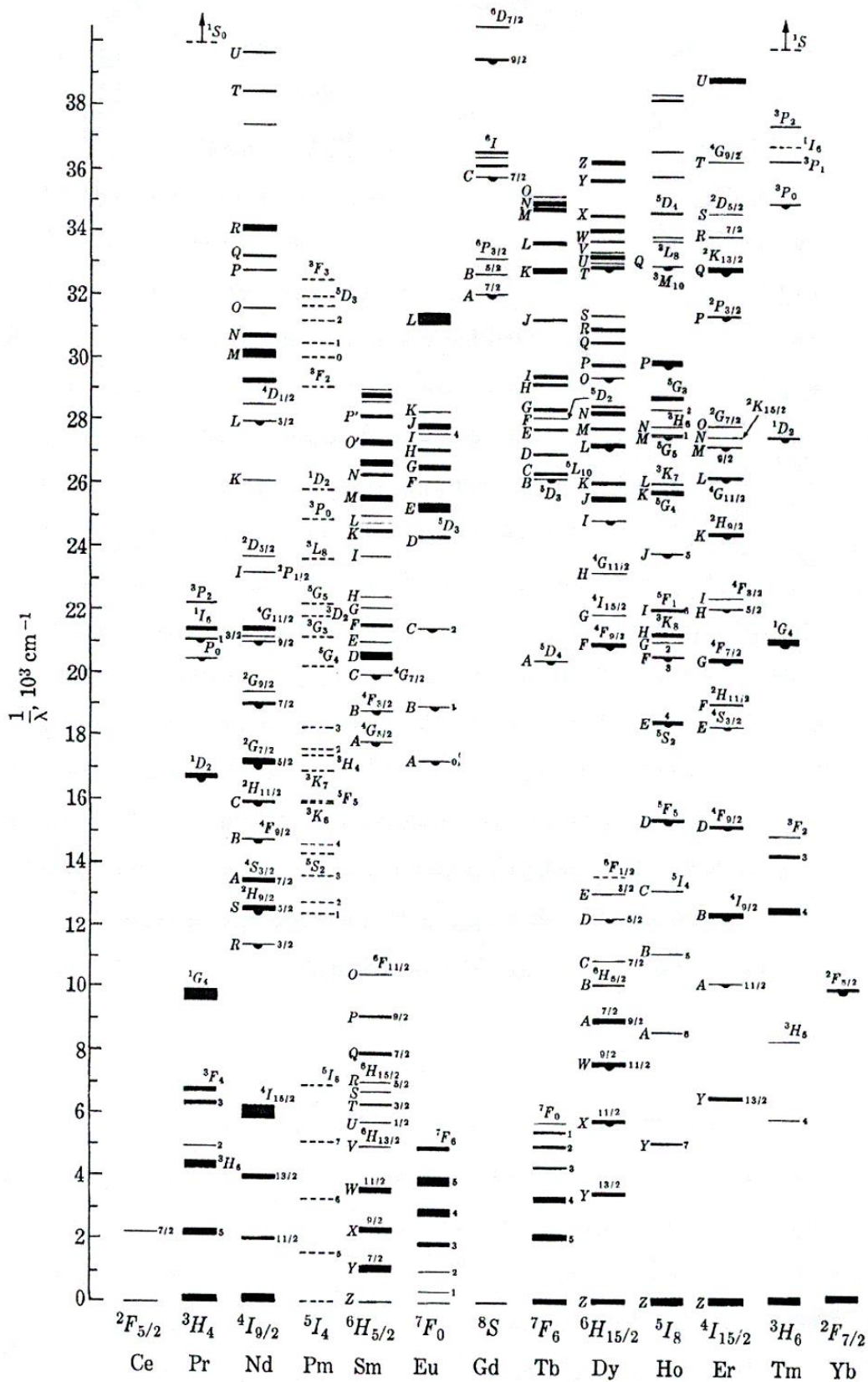
Figura 2.5: Diagrama esquemático do desdobramento dos níveis de energia do orbital $4f^n$.



Fonte: Adaptado da referência [15].

A figura 2.5 mostra também que a influência do campo cristalino, embora apresente informações muito importante referente ao ambiente químico, possui uma baixa ordem de magnitude na quebra da degenerescência dos níveis eletrônicos. Dessa forma, a posição dos níveis eletrônicos do orbital $4f^n$ para os íons lantanídeos não sofre muita alteração em virtude do ambiente químico em diferentes matrizes hospedeiras. Com isso é possível representar esses níveis de energia com a notação espectroscópica $(2S+1)L_J$ para os diferentes íons lantanídeos. A figura 2.6 mostra o diagrama esquemático de níveis de energia para os diferentes íons Ln^{3+} .

Figura 2.6: Diagrama esquemático de níveis de energia dos íons Ln³⁺.



Fonte: Retirado da referência [14]

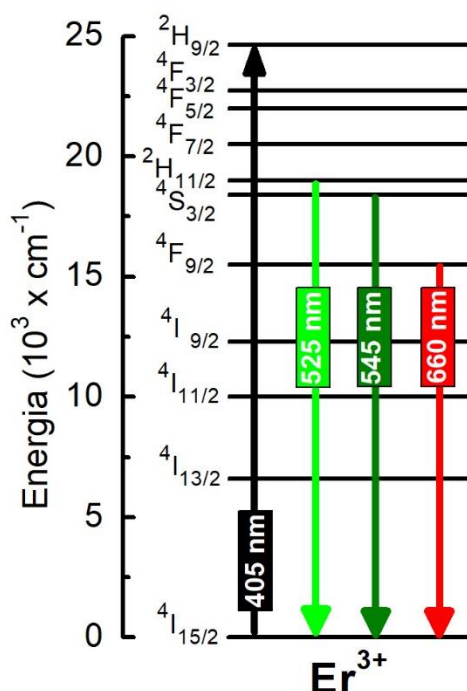
2.4.2 Propriedades espectroscópica dos íons Er^{3+} e Dy^{3+}

2.4.2.1 O íon Érbio (Er^{3+})

O elemento terra rara Érbio (Er) é o décimo segundo da família dos lantanídeos e apresenta número atômico $Z = 68$. No estado fundamental possui configuração eletrônica do tipo $[\text{Xe}] 4f^{12}6s^2$. Na natureza, o elemento Er, pode ser encontrado nos estados de ionização bivalente (Er^{2+}) e trivalente (Er^{3+}), no entanto, quando inserido em materiais sólidos atua na sua forma mais estável, a trivalente (Er^{3+}), onde perde dois elétrons do orbital $6s$ e mais um do orbital $4f$, ficando com a configuração $[\text{Xe}] 4f^{11}$.

O íon Er^{3+} possui aplicações importantes tanto na região espectral visível quanto no infravermelho. Na figura 2.7 é mostrado o diagrama de níveis de energia simplificado do íon Er^{3+} e as suas possíveis emissões na região visível do espectro.

Figura 2.7: Diagrama de níveis de energia do íon Er^{3+} sob excitação laser em 405 nm.



Fonte: Autor, 2019.

As transições eletrônicas de maior interesse do ponto de vista para o desenvolvimento de dispositivos fotônicos na região visível são ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (verde – 525 nm), ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (verde – 545 nm) e ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (vermelho – 660 nm). Além das

transições apresentadas na figura 2.7, há outras duas transições características do íon Er^{3+} na região do infravermelho, que por sua vez, são também de grande interesse do ponto de vista para aplicações tecnológicas. A primeira é a emissão em $1,5 \mu\text{m}$, referente a transição ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, que apresenta grande interesse tecnológico para a área de telecomunicações. A segunda é a emissão em $2,7 \mu\text{m}$, proveniente da transição ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$. Essa transição é interessante para aplicações hospitalares, devido sua banda de absorção ter proximidade com uma das bandas de absorção da molécula H_2O [17]. Isto oferece uma aplicação laser para cortes precisos em tecidos humanos.

2.4.2.2 O íon Disprósio (Dy^{3+})

O átomo de Disprósio (Dy), pertencente à família dos lantanídeos, também é um dos elementos que constituem o grupo das TRs. Ele apresenta número atômico $Z = 66$ e no estado fundamental possui configuração eletrônica na forma $[\text{Xe}] 4f^{10}6s^2$. Sob a forma de íon, possui maior estabilidade no estado de ionização trivalente (Dy^{3+}) com a configuração $[\text{Xe}] 4f^9$.

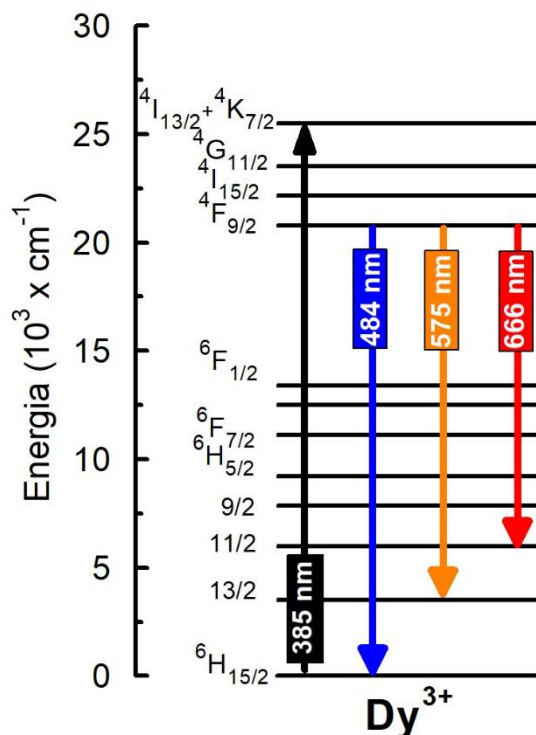
O íon de Dy^{3+} é considerado um emissor forte na região visível do espectro eletromagnético [18,19,20], por isso é bastante empregado em aplicações tecnológicas importantes na região do visível. Na figura 2.8 é apresentado o diagrama de níveis de energia simplificado e as possíveis emissões do Dy^{3+} na região espectral das radiações visíveis.

O íon Dy^{3+} exibe luminescência característica na região do azul ($\lambda \sim 484 \text{ nm}$), amarelo ($\lambda \sim 575 \text{ nm}$) e vermelho ($\lambda \sim 666 \text{ nm}$). Essas emissões são originadas, respectivamente, pelas transições ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$, ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ e ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$. Além dessas emissões, o Dy^{3+} ainda apresenta uma emissão em torno de $1.32 \mu\text{m}$, originada na transição ${}^4\text{F}_{11/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$, que é de grande interesse para aplicações em amplificadores de fibra em sistemas de transmissão óptica [18,19].

Dos elementos de TRs, o íon Dy^{3+} é de interesse peculiar, pois possui a capacidade de produzir luz branca [19]. Isso porque as linhas que unem as coordenadas CIE-1931 no diagrama de cromaticidade referentes a comprimentos de ondas na região do amarelo e azul, geralmente passam pela região de luz branca. Dessa forma, as coordenadas cromáticas de vidros dopadas com Dy^{3+} podem ser otimizadas sistematicamente com a concentração do dopante, composição do vidro e comprimento de onda de excitação,

podendo resultar na geração de luz branca. Essa peculiaridade torna o Dy^{3+} um íon com grande potencial para aplicações em fotônica, como na fabricação de LEDs [18,19].

Figura 2.8: Diagrama de níveis de energia do íon Dy^{3+} sob excitação LED em 385 nm.



Fonte: Autor, 2019.

2.5 Transferência de energia

Os processos de absorção e emissão discutidos até aqui, envolvem o caso de sistemas constituídos por um único centro luminescente, isto é, uma única espécie excitada. Na seção 2.1 enfatizou-se que, após a absorção de energia, um centro luminescente pode ser desativado por processos radiativos (fluorescência e fosforescência) e não radiativos. No entanto, um centro luminescente excitado, como um íon terra rara, por exemplo, pode retornar ao estado de menor energia por meio da transferência de energia para um segundo centro vizinho, quando há um sistema que empregue mais de um centro luminescente.

O termo transferência de energia consiste em interações do tipo interiônica e é empregado para descrever fenômenos relacionados a transferência de energia de excitação um íon para outro, podendo ser igual ou diferente. Nesse processo, um íon

doador (D) em um estado excitado transfere sua energia de excitação para um íon vizinho, denominado de aceitador ou ativador (A). Estando o íon aceitador no estado fundamental, ao receber energia pode ser promovido para um estado excitado, de outra forma, se já estiver em um estado excitado ele pode atingir outros estados mais energéticos. Depois de um certo tempo, este retornará radiativamente ou não radiativamente para níveis de energia mais baixo. Há basicamente dois processos de transferência de energia, os de natureza radiativa e não radiativa [3,15,21]. Os de natureza radiativa constituem um processo de duas etapas: a emissão de radiação (fóton) por parte do D* e posteriormente a absorção dessa radiação por parte do A, conforme a representação:



O asterisco representa o estado excitado e $h\nu$ a energia liberada pela transição eletrônica. O mecanismo acima indica que se o A absorve radiação no comprimento de onda no qual o D* emita, o processo de transferência de energia é possível. Assim a transferência radiativa será dita como ressonante, isto é, quando o fóton liberado pelo íon doador for absorvido pelo íon aceitador. Este processo pode distorcer o espectro de emissão do D em função da concentração do A [22], e ocorre particularmente em amostras altamente dopadas e de volumes relativamente grandes [15]. Em contraste, os processos de natureza não radiativa ocorrem em apenas uma etapa: envolve, simultaneamente, o decaimento do D* e a excitação do A sem a emissão de fótons reais, como se segue:



Na ausência de fótons a transferência de energia ocorre unicamente pela interação eletromagnética multipolar entre os níveis do D e do A, isto é, a transferência de energia é alcançada pela interação das nuvens eletrônicas dos íons, e então dizemos que a transferência de energia é não radiativa e ressoante. Para os dois casos discutidos acima, a possibilidade de transferência de energia, além dos processos discutido na seção 2.1, constitui uma outra forma de desativação do estado excitado [2,3,14,21]. Dessa forma, a transferência de energia afeta diretamente o estado excitado do D antes que a emissão ocorra, alterando a vida útil e a intensidade do espectro de emissão.

Os processos de transferência de energia não radiativa são os mais importantes [22] e comumente observados em matrizes dopadas com íons TRs [15]. O modelo teórico para descrever quantitativamente o processo de transferência de energia ressonante em sólidos dopados com íons TRs, foi elaborada inicialmente por Förster [23] e posteriormente ampliado por Dexter [24]. Förster, partindo de princípios de Mecânica Quântica e considerando que a interação predominante entre um íon D e um íon A é de natureza dipolo – dipolo elétrico, determinou uma expressão para a probabilidade de transferência de energia (P_{DA}), conforme a equação 2.13, a qual é dada em termos da função forma de linha do doador (f_D) e da função forma de linha do aceitador (f_A), relativas às transições $D^* \rightarrow D$ e $A \rightarrow A^*$, respectivamente.

$$P_{DA} = \frac{1}{\tau_{D^*}} \frac{3\hbar^4 c^4}{4\pi n^4} \left(\frac{1}{R_{DA}} \right)^6 \sigma_A \int \frac{f_D(E) f_A(E)}{E^4} dE \quad (2.13)$$

n é o índice de refração, σ_A é a seção de choque de absorção do íon aceitador, τ_{D^*} é o tempo de vida do estado excitado do doador (D), E é a energia do fóton e R_{DA} é a distância de separação entre os íons, que usualmente é obtida em função da concentração N dada pela equação abaixo.

$$R = \left(\frac{4\pi N}{3} \right)^{\left(-\frac{1}{3}\right)} \quad (2.14)$$

A integral na equação 2.13 representa uma sobreposição espectral entre o íon D e o íon A, e carrega informações sobre a ressonância da energia envolvida no processo. Portanto, de acordo com a equação 2.13, há uma probabilidade de ocorrer transferência de energia em um sistema com mais de um íon TR sempre que houver sobreposição entre os espectros ópticos dos íons envolvidos. Essa condição é conhecida como condição de ressonância entre níveis de energia.

A equação 2.13 pode ainda ser reescrita ao adotar o parâmetro conhecido como distância crítica R_0 , a qual engloba todas as informações, exceto R_{DA} e τ_D , ficando na forma [23]:

$$P_{DA} = \frac{1}{\tau_{D^*}} \left(\frac{R_0}{R_{DA}} \right)^6 \quad (2.15)$$

R_0 é a distância de Förster, a qual é definida como a distância crítica para qual a taxa de transferência de energia é igual a taxa de decaimento espontâneo do doador. Isto é,

$$P_{DA} = \frac{1}{\tau_{D*}} \quad (2.16)$$

A equação 2.15 mostra a forte dependência da probabilidade de transferência de energia em função da sexta potência da distância de separação entre o íon doador e o aceitador. E conforme a equação 2.14 a distância de separação entre os íons pode ser diminuída a medida que a concentração de íons aumenta na matriz hospedeira.

Dexter propôs um modelo mais geral que engloba a probabilidade de transferência de energia em interações multipolares, sendo expressa por [24]:

$$P_{DA} = \frac{1}{\tau_{D*}} \left(\frac{R_0}{R_{DA}} \right)^s \quad (2.17)$$

s representa um inteiro positivo podem assumir os seguintes valores:

$s = 6 \rightarrow$ para interações do tipo dipolo-dipolo elétrico

$s = 8 \rightarrow$ para interações do tipo dipolo-quadrupolo elétrico

$s = 10 \rightarrow$ para interações do tipo quadrupolo-quadrupolo elétrico

Os modelos tratados acima são para processos de transferência de energia ressonante. No entanto, a transferência de energia entre íons também pode ocorrer em situações em que não se verifique a condição de ressonância entre as transições eletrônicas envolvidas. Nesse caso é requerido a assistência de fônons locais, de modo que, a diferença de energia entre os níveis eletrônicos é compensada com a criação ou aniquilação de fônons pela rede.

Para processos não ressonantes, onde há a emissão ou absorção de fônons da rede para conservar a energia no sistema, Miyakawa e Dexter [25] por meio de um estudo de microparâmetros determinaram um método para descrever a probabilidade de transferência de energia assistida por fônons, onde foi observado um comportamento exponencial entre a probabilidade e o número de fótons requerido para a conservação da mesma e que além disso, a probabilidade é dependente da temperatura. Nessa mesma

perspectiva, Auzel [22] em seus estudos mostrou que essa dependência da probabilidade com a temperatura obedece a relação:

$$P_{DA} \approx e^{(-\Delta E/k_B T)} \quad (2.18)$$

Onde ΔE é a diferença de energia entre os níveis excitado do íon doador e aceitador, k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta.

Seja qual for a natureza do processo de transferência de energia entre dois íons, o tempo de vida do estado excitado do íon doador será afetado, trazendo a contribuição k_{tr} , que é a taxa de transferência de energia, para a equação 2.7 que reescrita assume a forma:

$$\tau_{D*} = \frac{1}{k_r + k_{nr} + k_{tr}} \quad (2.19)$$

Em que τ_{D*} é o tempo de vida radiativo do estado excitado do íon doador, k_r é a taxa de decaimentos radiativos e k_{nr} é a taxa de decaimentos não radiativos.

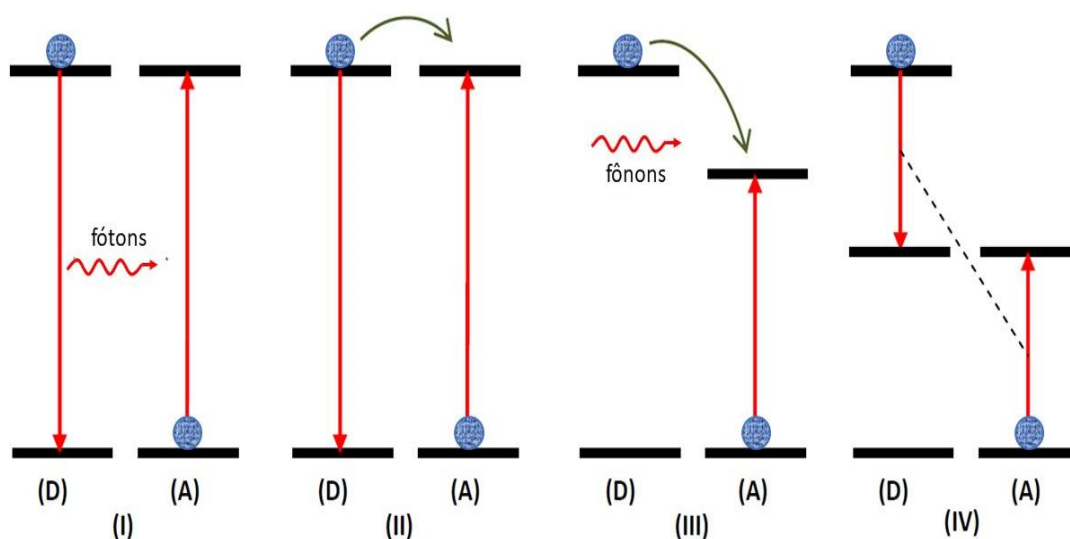
2.5.1 Processos de transferência de energia

Sob a ação de forças eletrostáticas, as interações entre os íons dão origem a diferentes processos de transferência de energia que podem ser resumidos em: transferência de energia radiativa ressonante, não radiativa ressonante, não radiativa assistida por fônons e relaxação cruzada. Esses possíveis processos de transferência de energia entre doador e aceitador são mostrados no diagrama energético da figura 2.9, onde inicialmente o íon doador (D) está no estado excitado e o íon ativador (A) no estado fundamental.

A transferência de energia radiativa ressonante (I) ocorre quando há emissão de fótons pelo doador e absorção pelo aceitador. Quando a transferência de energia é proveniente da interação multipolar entre os níveis eletrônicos do doador e do aceitador, sem, no entanto, a emissão e absorção de fótons reais, denominamos de transferência de energia não radiativa ressonante (II). Se os níveis eletrônicos dos íons envolvidos no processo não apresentarem a condição de ressonância, fônons da rede podem ser usados para compensar a energia em questão, isso permitirá que a transferência de energia ocorra. Então chamamos este mecanismo de transferência de energia não radiativa assistida por

fônons (III). Com o aumento da concentração dos íons, a distância média entre eles diminui e conseqüentemente as interações aumentam, isso pode gerar dois fenômenos de transferência de energia. Primeiro, em processos onde parte da energia do doador é transferida para o aceitador (podendo ser íons de mesma espécie ou diferente) e como resultado ambos os íons assumem um estado excitado intermediário, temos o processo de transferência de energia por relaxação cruzada (VI). No entanto, se temos somente dois íons iguais, onde o doador se encontra inicialmente no estado excitado e o ativador no fundamental e de forma não radiativa toda a energia do doador é transferida para o ativador, de modo que no final do processo o doador se encontra no estado fundamental e o ativador no excitado (similar a representação II), temos a transferência de energia por migração de excitação [14].

Figura 2.9: Diagrama esquemática dos mecanismos de transferência de energia entre doador e aceitador: (I) transferência radiativa ressonante, (II) transferência não radiativa ressonante, (III) transferência não radiativa assistida por fônons e (IV) relaxação cruzada. espectros de emissão do íon doador e do íon aceitador.



Fonte: Adaptado da referência [14].

2.6 O estudo da cor

Enxergamos apenas um curto intervalo do espectro eletromagnético, que por tal motivo denomina-se de luz visível. Essas radiações eletromagnéticas apresentam comprimentos de onda específicos, e é devido a essa peculiaridade que temos as cores, ou seja, cada cor está compreendida em uma região do espectro. A informação relacionada a cor que um sistema luminescente carrega apresenta-se como um fator

extremamente importante quando se trata de iluminação, uma vez que a tonalidade da cor define o ambiente desejado. Portanto, é nesse sentido que essa seção destina-se ao estudo da cor e outros fatores correlacionados, tais como: sua composição, como medi-la e sua temperatura.

Quando se discute sobre cor, um dos primeiros fatores que deve ser considerado é o sistema visual humano. A cor captada pela visão está relacionada ao comprimento de onda da radiação incidente aos olhos. O olho humano possui na retina dois tipos de sensores bastante sensíveis que desempenham o papel de fotorreceptores da visão: os cones e os bastonetes. Os cones permitem a percepção das cores e os bastonetes a percepção dos tons de cinza [26]. Os cones são formados basicamente por três tipos de cones específicos, onde cada um apresenta uma sensibilidade predominante aos comprimentos de onda na região de 670 nm (vermelho), 535nm (verde) e 430 nm (azul). Por meio da combinação dessas três cores podem-se formar várias outras cores perceptíveis ao olho humano, inclusive a branca. Portanto, o mecanismo do sistema visual humano está fundamentado na visão tricromática, isto é, enxergamos as cores baseadas em apenas três: o vermelho, o azul e o verde. A esse conjunto de cores denomina-se cores primárias e é definido pela CIE (*Commission Internationale l'Éclairage*) como o sistema RGB (*Red-Green-Blue*) [27].

O segundo fator importe para entendermos as cores é a luz. A luz visível faz parte de um conjunto de vibrações eletromagnéticas que sensibilizam nossos olhos. Dessa forma, costuma-se classificar o termo luz, mais especificamente, como a parte do espectro da radiação eletromagnética situada entre os comprimentos de onda das radiações ultravioleta e infravermelha, constituindo então a parte visível do espectro ($\approx 400 - 700\text{nm}$) [1]. A frequência ou comprimento de onda da radiação eletromagnética está relacionada com a energia da seguinte forma:

$$\Delta E = h\nu = hc \frac{1}{\lambda} \quad (2.20)$$

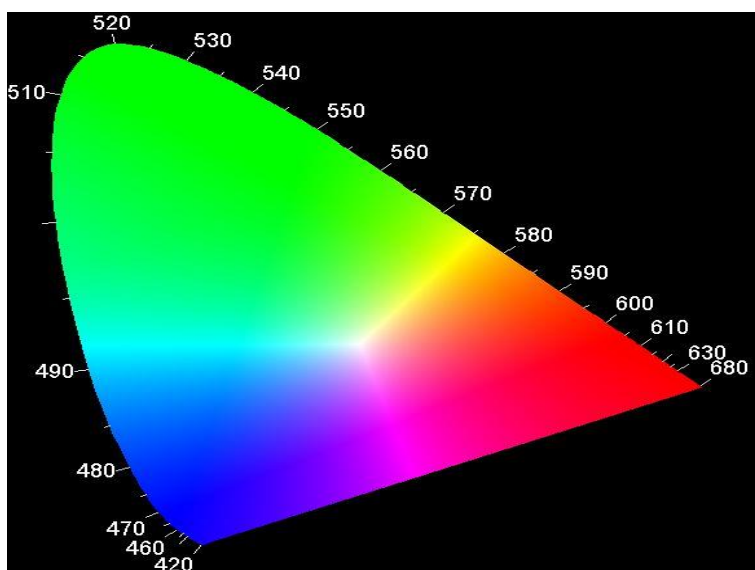
h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz e λ é o comprimento de onda da radiação. Da equação 2.20 infere-se que as cores estão relacionadas com a energia assumida pelos fótons constituintes da luz. Na faixa do espectro visível as radiações eletromagnéticas assumem valores de energia entre 3.10eV e 1.70eV. A máxima sensibilidade do olho humano se encontra em torno de 555 nm, correspondente a cor

verde, e gradativamente perde a sensibilidade nos extremos do espectro para comprimento de onda menores (região do azul) e comprimento de onda maiores (região do vermelho) [27].

Assim, o olho humano responde de forma diferente para cada região do espectro visível, no entanto a incidência de luz branca sobre a retina estimula igualmente todos os fotorreceptores. Portanto, das discussões anteriores, consegue-se entender que a cor é basicamente um fenômeno subjetivo, isto é, pode ser percebida diferentemente pelos indivíduos e é resultado de um estímulo recebido pelos olhos e interpretado pelo cérebro, e seu surgimento está condicionado à existência de dois elementos: a luz (agente de estímulo) e o olho (aparelho receptor). Assim a cor consiste na percepção visual produzida por um feixe de fótons ao incidirem em células do sistema visual humano que são sensíveis a intensidades e a determinadas frequências do espectro eletromagnético [27].

Com o objetivo de quantificar e representar os estímulos visuais para qualquer composição de cor, a CIE desenvolveu em 1931 um sistema que ficou conhecido como diagrama de cromaticidade, mostrado na figura 2.10. A borda do diagrama constitui as cores do espectro visível, indo do azul (menor comprimento de onda) até o vermelho (maior comprimento de onda). Em seu interior encontra-se as cores obtidas pela combinação linear das cores primárias (vermelho, verde e azul) que são definidas pelas coordenadas xy [27].

Figura 2.10: Representação do diagrama de cromaticidade CIE-1931

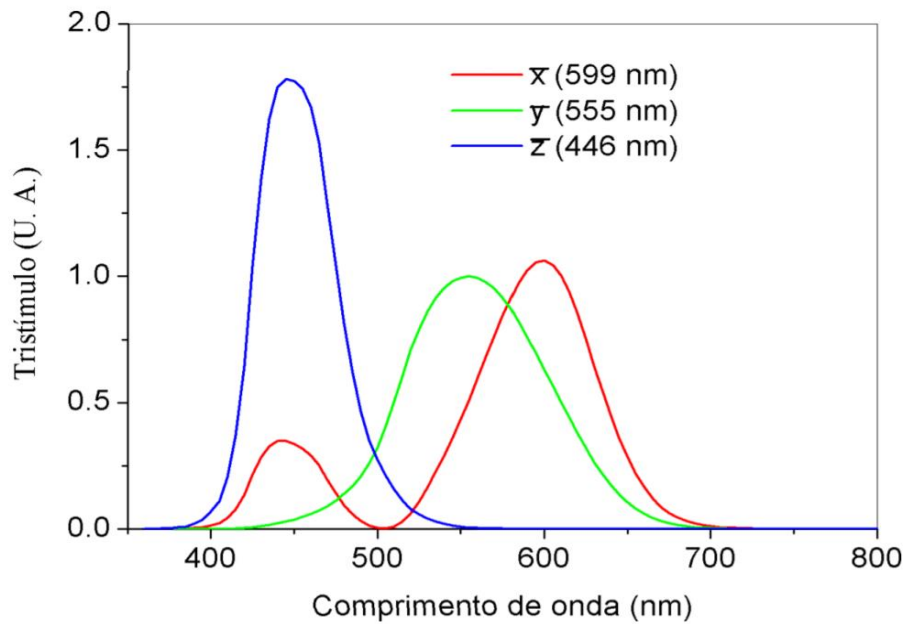


Fonte: Autor, 2019.

2.6.1 Medida de cor

Com base em resultados experimentais realizados com um grande número de indivíduos, a CIE, em 1931, definiu um conjunto de três funções (X, Y, Z) de modo a circundar todo o espectro visível, essas funções são denominadas de cores correspondentes, suas distribuições espectrais (\bar{x} , \bar{y} e \bar{z}) são mostradas na figura 2.11 [28,29].

Figura 2.11: Distribuição espectral tricromática padrão CIE para a composição de cor.



Fonte: Retirado da referência [28,29].

Com esse conjunto de funções é possível determinar três valores tristímulus X, Y e Z que matematicamente assumem a forma:

$$X = \int_0^{\infty} S'(\lambda)\bar{x}(\lambda)d\lambda \quad (2.21)$$

$$Y = \int_0^{\infty} S'(\lambda)\bar{y}(\lambda)d\lambda \quad (2.22)$$

$$Z = \int_0^{\infty} S'(\lambda)\bar{z}(\lambda)d\lambda \quad (2.23)$$

Onde S' é a distribuição espectral normalizada relativa a potência do iluminante que chega aos olhos. O conceito dos valores tristímulus está baseado nas três componentes teóricas da visão de cores, que estabelece que o olho possui três receptores primários de cores (vermelho, verde e azul) e que todas as cores são misturas dessas três cores primárias [28,29].

A CIE também definiu a cromaticidade para uma determinada cor, a partir de duas coordenadas independentes (x e y), derivadas dos valores tristímulus na forma:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (2.24)$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (2.25)$$

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z} = z = 1 - (x + y) \quad (2.26)$$

Dessa forma, uma determinada cor pode ser representada por três coordenadas xyz , onde x e y determinam a cromaticidade da cor e z representa o brilho ou luminância da cor [28,29]. A cor branca, por exemplo, apresenta coordenadas $x = y = z = 0.3333$ que é exatamente o ponto central do diagrama na figura 2.10. Com isso, conhecidos os valores x e y de uma radiação eletromagnética é possível determinar sua posição no diagrama de cromaticidade, assim como também, sua temperatura de cor.

2.6.2 Temperatura de cor

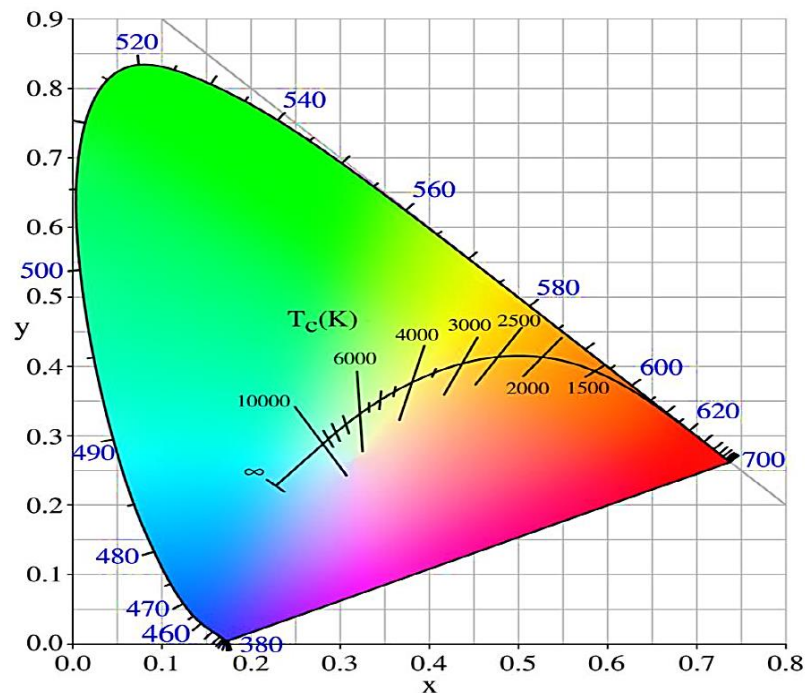
O conceito de temperatura de cor, inicialmente, pode parecer um pouco confuso. Isso se deve a algumas associações entre cor e luz do ponto de vista do senso comum, por exemplo, a cor vermelha é erroneamente considerada como quente porque nos remete a ideia de fogo, da mesma forma, o branco azulado, por nos remeter a ideia de gelo, por vezes é considerada como fria. A temperatura de cor é um conceito derivado da radiação de corpo negro, isto é, ela relaciona as temperaturas assumidas por um dado material com a distribuição de energia que um corpo negro irradia quando aquecido. Um corpo negro

é definido como um material ideal que absorve toda a radiação incidente sobre ele, assim como também irradia quando é aquecido, sua intensidade de radiação é dada por [30]:

$$I(\lambda, T) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\left[\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1 \right]} \quad (2.27)$$

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 medida em Kelvin (K). Um corpo negro quando aquecido emite radiação começando na região do infravermelho, à medida que a temperatura é elevada progressivamente a radiação emitida desloca-se para a região do vermelho, alaranjando, amarelo, branco e por fim o branco azulado [31]. Esse comportamento mostra que a cor emitida por esse corpo está diretamente relacionada com a sua temperatura. Dessa forma, o aumento de temperatura implica no deslocamento da cor do corpo para regiões de frequências mais elevadas. Esse deslocamento de frequência observado na radiação do corpo negro pode ser representado dentro do diagrama de cromaticidade, indicado na figura 2.12, e o caminho descrito no diagrama é denominado de “*Locus Planckiano*”.

Figura 2.12: Diagrama de cromaticidade com destaque para a representação do *Locus Planckiano*.



Fonte: Retirado da referência [32].

Assim, a temperatura de cor se relaciona com a temperatura do corpo negro para a mesma cromaticidade de cor em questão. Da figura 2.12, observa-se que a cor de temperatura elevada apresenta cromaticidade na região do azul, enquanto que a cor de baixa temperatura está na região do vermelho. E por outro lado, quanto mais alta a temperatura de cor, mais clara é a tonalidade da luz. Portanto, quando se discute sobre fontes de luz quente ou fria, não se faz referência ao calor físico dissipado pela fonte de luz, mas se trata da tonalidade de cor que ela oferece ao ambiente.

2.7 Procedimentos e técnicas experimentais

Esta seção apresenta as técnicas espectroscópicas, assim como as condições experimentais e as especificações dos dispositivos/aparato utilizados na realização deste trabalho.

2.7.1 Medidas de Absorção Óptica (AO)

Através de espectrofotômetros pode-se realizar medidas de absorção onde registra-se a grandeza Absorbância (A) ou densidade óptica, que está relacionada ao decréscimo de intensidade dos fótons ao atravessar uma amostra de espessura L . É importante ressaltar que o termo absorção faz referência ao processo físico em absorver radiação, enquanto que o termo absorbância indica a quantificação matemática deste processo.

A quantidade de radiação absorvida por um material é dada pela diferença entre a radiação incidente (I_0) e a radiação transmitida (I). A fração de radiação incidente que consegue atravessar o material é definida como transmitância, e assume a forma [33]:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.28)$$

De acordo com a lei de Lambert-Beer, o decréscimo de intensidade de um feixe de fótons observado após atravessar uma amostra de espessura L , é diretamente proporcional ao feixe de fótons incidente [33]:

$$I = I_0 e^{-\sigma NL} \quad (2.29)$$

Onde I_0 é a intensidade do feixe incidente, I é a intensidade do feixe transmitido, que decai exponencialmente ao atravessar a amostra de espessura L , σ é a seção de choque de partículas absorvedoras e N é o número de partículas por metro cúbico (n/m^3). Da equação 2.29 pode-se expressar uma outra forma da lei de Lambert-Beer que relaciona a transmitância com a absorbância da seguinte forma:

$$A = \varepsilon CL = -\log T = \log \frac{I_0}{I} \quad (2.30)$$

Sendo ε o coeficiente de absorção molar, C a concentração da espécie absorvente e L o caminho que a radiação percorre na amostra. Os aparelhos espectroscópicos (espectrofotômetros) estão adaptados com esta forma matemática da lei Lambert-Beer. Para uma amostra que possui diferentes tipos de partículas absorvedoras, a forma espectroscópica da lei é [33]:

$$I = I_0 e^{-(\sum_{i=1}^n A_i)L} = I_0 e^{-(\sum_{i=1}^n \varepsilon_i C_i)L} \quad (2.31)$$

Observa-se, portanto, que a absorbância de uma amostra contendo uma mistura de diferentes espécies absorventes é calculada pela soma das absorbâncias das espécies em questão.

Para a realização das medidas de absorção óptica das amostras vítreas dopadas com os íons de Er^{3+} e Dy^{3+} , foi utilizado o espectrofotômetro Perkin – Elmer Lambda 1050, mostrado na figura 2.13. O mesmo realiza medições nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho, ou seja, em comprimentos de ondas que variam de 250 nm – 2500 nm, com resolução mínima de 0.5 nm.

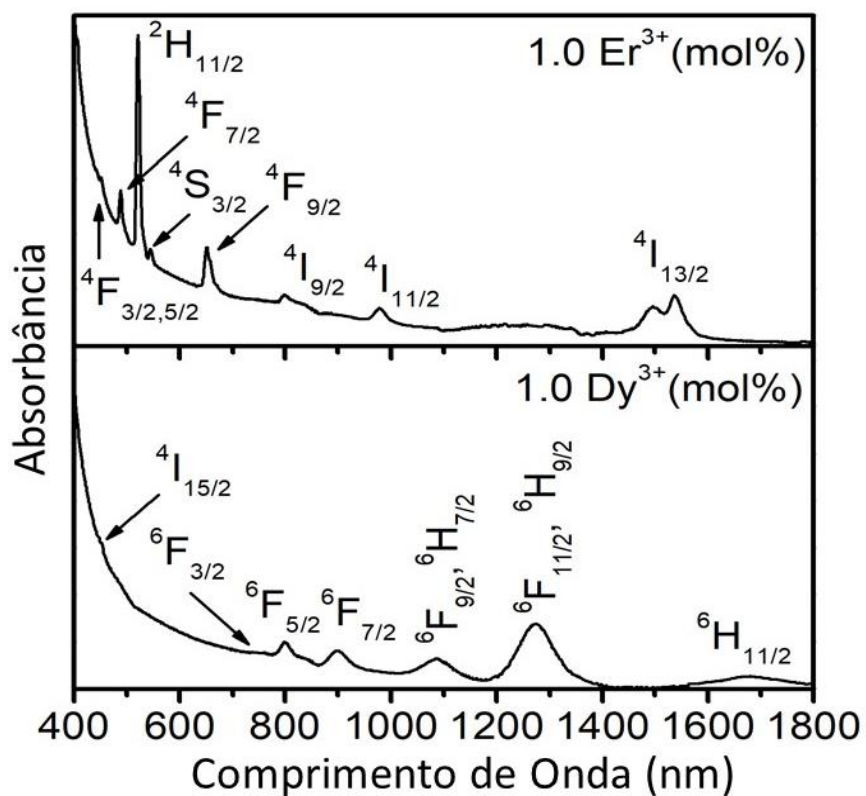
Para essa dissertação, as medidas foram realizadas em uma janela de varredura no intervalo 350 nm a 1800 nm com resolução de 1nm. Após a realização das medidas, os dados foram tratados no *Software OriginLab Corporation 8*. A figura 2.14 mostra as bandas de absorção obtidas para os íons de Er^{3+} e Dy^{3+} .

Figura 2.13: Espectrofotômetro Perkin – Elmer Lambda 1050.



Fonte: Autor, 2019.

Figura 2.14: Espectros de absorção do íon Er^{3+} e Dy^{3+} .

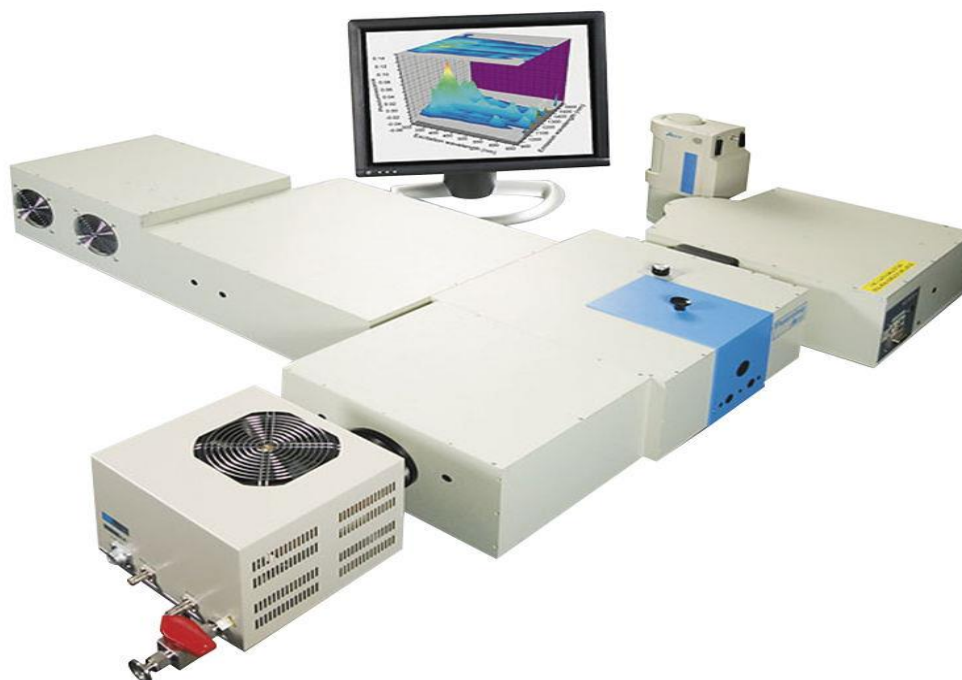


Fonte: Autor, 2019.

2.7.2 Medidas de Excitação

As medidas de excitação foram obtidas através do espectrofluorímetro Horiba NanoLog (figura 2.15) que opera na região de comprimento de onda entre 200 a 850 nm com resolução de 1 nm.

Figura 2.15: Espectrofluorímetro Horiba NanoLog.



Fonte: Retirado da referência [34].

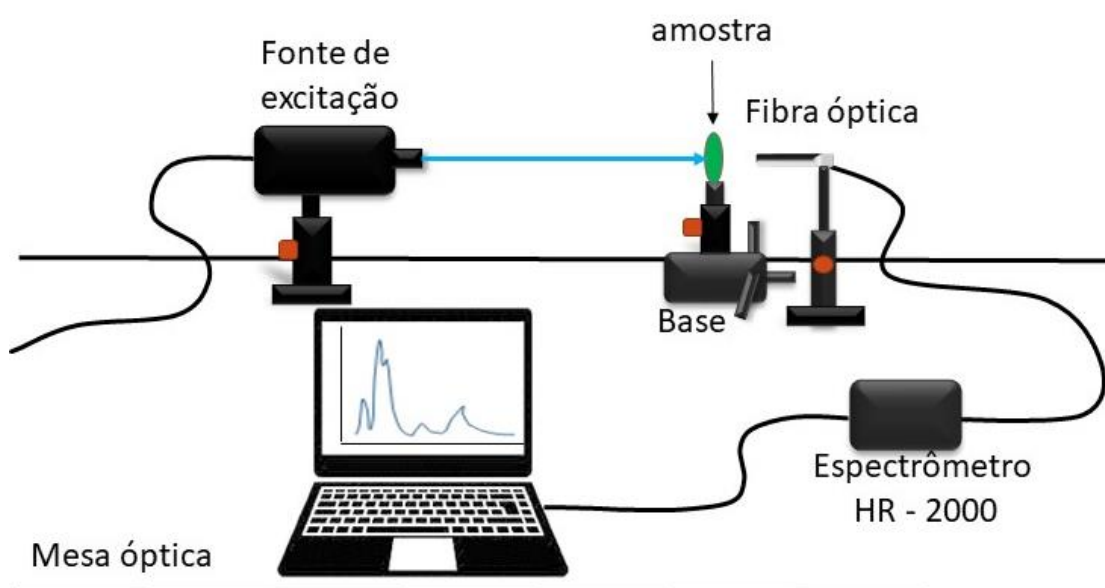
As medidas de excitação consistem na dependência da intensidade de emissão, medida em um único comprimento de onda de emissão, ao varrer o comprimento de onda de excitação [2]. Ou seja, na excitação é mantido fixo o comprimento de onda de emissão de um determinado íon, enquanto varia-se o comprimento de onda de excitação. As medidas foram realizadas no intervalo de varredura de 200 a 500 nm com o comprimento de onda de emissão fixo em 545 nm para o íon Er^{3+} e em 576 nm para o íon Dy^{3+} . A partir dos espectros de excitação obtém-se informações dos melhores comprimentos de onda de excitação dos íons para as medidas de luminescência.

2.7.3 Medidas de Luminescência

Os espectros de luminescência ou de emissão de um íon, ao contrário do espectro de excitação, consiste na distribuição do comprimento de onda de uma emissão medida em um único comprimento de onda de excitação constante [2]. A luminescência das amostras dopadas com os íons de Er^{3+} e Dy^{3+} foi estudada sob o bombeamento de quatro fontes de excitação, das quais três são laser, operando em $\lambda = 355, 375$ e 405 nm com potência total, respectivamente, de 4W, 16 mW e 50 mW e uma que constitui uma fonte de LED operando em $\lambda = 385$ nm com potência total de 2 mW. Para as medidas com o laser em 355 nm, por ele apresentar uma potência total muito alta, utilizamos um atenuador para controlar a potência de saída. Dessa forma, a potência utilizada nas medições para a excitação em 355 nm foi realizada com a potência de saída em 20 mW.

Para as medidas de luminescência, foi utilizado o aparato experimental mostrado na figura 2.16.

Figura 2.16: Aparato experimental utilizado para as medidas de luminescência.



Fonte: Autor, 2019.

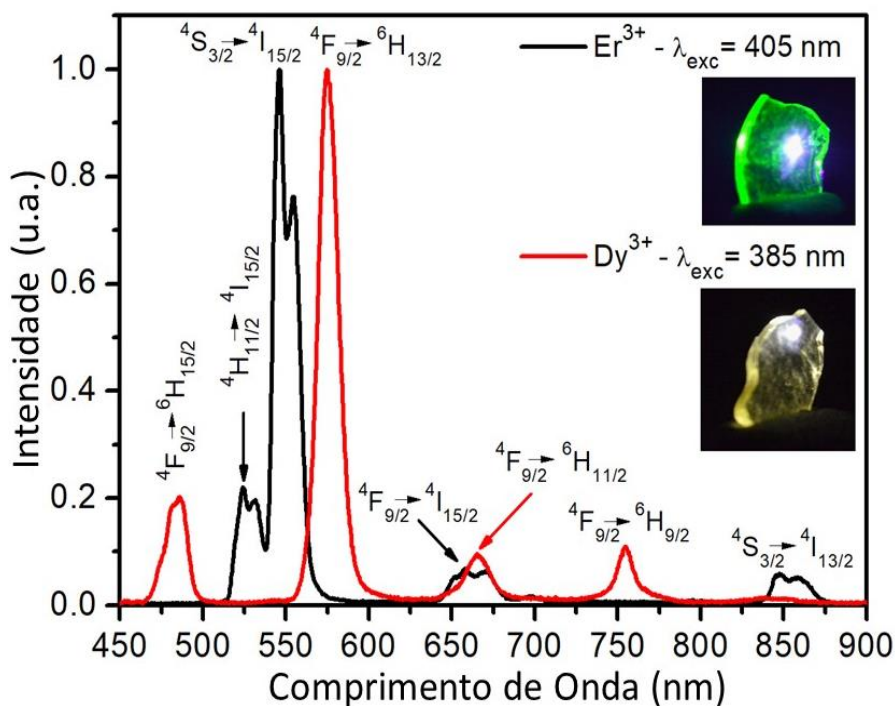
O aparato experimental é constituído pela fonte de excitação, um cabo de fibra óptica R400-7-UV/VIS da Ocean Optics, um espectrômetro USB – 2000 da Ocean Optics e um computador. A amostra é fixada sobre um poste de metal, e este por sua vez, fica fixo sobre uma base com três transladores, um em cada direção do eixo x,y e z de um plano cartesiano tridimensional e a base fica presa sobre a mesa óptica. Esse sistema

mecânico possibilita a movimentação mais prática da amostra para focalizar com a luz da fonte de excitação.

Uma vez excitada, a amostra emite luz, essa luz é coletada pela fibra óptica e conduzida até o espectrômetro, que finaliza o processo ao analisar o espectro da luz coletada e enviar essas informações para o computador. No computador emprega-se o programa *Spectra Suit*, que permite analisar a luz emitida pela amostra através de um gráfico da intensidade em função do comprimento de onda em nm. O tratamento dos dados coletados é realizado por meio do programa *OringLab Corporaton 8*. Uma observação a ser feita é que, embora a figura 2.16 não consiga reproduzir em perspectiva, a coleta de luminescência é feita empregando-se um ângulo de 90^0 entre a luz da fonte de excitação e a fibra óptica, além de eliminar a iluminação do laboratório para evitar possíveis ruídos nos espectros.

A figura 2.17 mostra os espectros de emissão das amostras vítreas monodopadas com Er^{3+} e Dy^{3+} delimitados na região de 400 a 900 nm, como também a transição eletrônica responsável por cada banda de emissão. As fotos ao lado ilustram a emissão de luz característica de cada íon.

Figura 2.17: Espectros de emissão das amostras monodopadas com Er^{3+} e Dy^{3+} .



Fonte: Autor, 2019.

Para o íon Er^{3+} observou-se três picos de emissões dentro da região do visível. Em $\lambda = 525$ nm e em $\lambda = 545$ nm onde este segundo corresponde ao pico de maior intensidade. Ambas as emissões estão compreendidas na região do verde. A terceira emissão ocorreu em $\lambda = 660$ nm e está relacionado a região do vermelho. O íon Dy^{3+} também apresentou três picos de emissão dentro da região do visível, em $\lambda = 448$ nm na região do azul, em $\lambda = 575$ nm na região do amarelo, sendo esse o pico de maior intensidade, e por fim em $\lambda = 666$ nm na região do vermelho. Além dessas emissões dentro da região do visível, cada íon apresentou uma emissão na região do infravermelho próximo, em $\lambda = 754$ nm para o Dy^{3+} e em $\lambda = 850$ nm para o Er^{3+} . É importante observar que esses picos de emissão apresentam um distanciamento relativo aos outros picos, além de apresentarem contribuição apenas do íon correspondente.

Conforme já foi discutido, neste trabalho utilizou-se o vidro fluorogermanato com a matriz vítrea na forma $80\text{PbGeO}_3:10\text{PbF}_2:10\text{CdF}_2$ dopada com os íons de Er^{3+} e Dy^{3+} . O estudo foi realizado com 13 amostras de diferentes concentrações, indicado na tabela 2.2.

Tabela 2.2: Diferentes concentrações em mol% dos dopantes Er^{3+} e Dy^{3+} na matriz vítrea $80\text{PbGeO}_3:10\text{PbF}_2:10\text{CdF}_2$.

$\text{Er}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ (mol%)	0.25/1.0	0.5/0.75	0.75/0.75	0.25/0.5	0.5/0.25	1.0/0.50	0.5/0.5	0.75/0.25	1.0/0.25	0.75/1.0	0.25/0.75	1.0/0.0	0.0/1.0

2.7.4 Medidas de Tempo de vida

Os tempos de vida radiativos dos íons Er^{3+} e Dy^{3+} foram medidos através do módulo DeltaHub interligado com o Horiba iHR320, uma fotomultiplicadora S2, um SpectrAcq e computador com o *Software Fluorescence* para a coleta dos dados. No entanto, o tratamento desses dados foi feito com o *OringLab Corporaton 8*. O método utilizado para essas medidas foi o método de luminescência resolvida no tempo, onde a amostra é exposta a um pulso de luz e registra-se o decaimento da intensidade de emissão do nível excitado. Assim, é possível obter um gráfico que mostra o comportamento da intensidade em função do tempo, conforme discutido na seção 2.2. Foi medido o tempo de vida radiativo da emissão característica do Er^{3+} ($\lambda = 545$ nm) corresponde a transição $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, e a emissão característica do Dy^{3+} ($\lambda = 575$ nm) corresponde a transição

${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$, a janela temporal empregada foi de $680 \mu s$ para o Er^{3+} e $2.7 ms$ para o Dy^{3+} .

2.7.5 Coordenada CIE-1931 e Temperatura de Cor

As coordenadas de cromaticidade CIE-1931 foram obtidas pelo *software Spectra Lux*, que opera na região de comprimento de onda entre $200 nm$ a $1100 nm$ com resolução espectral de $0,27 nm$. Para que o *software* gere as coordenadas de cromaticidade, deve-se, inicialmente, limitar os dados espectrais das medidas de luminescência na região visível ($400 - 700 nm$) e converter para o formato txt, para posteriormente entrar com esses dados no *software*. Assim o *software* fornecerá as dados referente a cada emissão em coordenadas x,y e z, de modo que, o somatório dessas coordenadas resulte em 1.

De posse das coordenadas cromáticas pode-se representar a luminescência das amostras no diagrama de cromaticidade, como também calcular a temperatura de cor associada a luminescência das amostras. O cálculo da temperatura de cor é realizado com a inserção das coordenadas na janela apropriada da plataforma oferecida pelo site online www.brucelindbloom.com, desenvolvido por Bruce Justin Lindbloom.

2.8 Referências

- [1] HAVEY, N. E. *A History of luminescence: From the Earliest Times Until 1900*. The American Philosophical Society, Philadelphia, 1957.
- [2] LAKOWICZ, J. R. *Principles Of Fluorescence Spectroscopy*, third edition. Springer, 2006.
- [3] VALEUR, B. *Molecular Fluorescence: Principles And Applications*, Wiley VCH, USA, 2002.
- [4] COTTON, S. *Lanthanide and actinide chemistry*. John Wiley & Sons, 2013.
- [5] SHELBY, J. E. *Introduction to glass Science and technology*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1997.
- [6] ZARZYCKI, J. *Glasses and Vitreous State*. Cambridge: Cambridge University Press, (1991).
- [7] WACHATLER, M. *et al. Optical Properties of Rare-Earth Ions in Lead Germanate Glasses*. Journal of American Ceramic Society, v. 81, 1998.
- [8] BUENO, L. A. *et al. Conductivity and FNMR in PbGeO₃-PbF₂-CdF₂ glasses and glass-ceramics*. Journal of non-crystalline solids, v. 351, n. 8-9, p. 766-770, 2005
- [9] NAZABAL, V. *et al. Fluoride and oxyfluoride glasses for optical applications*. Journal of Fluorine Chemistry Vol. 134, p. 18-23, 2012.
- [10] BENSALÉM, C. *et al. Thermal and optical investigation of EuF₃ – doped lead fluorogermanate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 356, 2010.
- [11] ABRÃO, A. *Química e Tecnologia das Terras-Raras*. Centro de Tecnologia Mineral – CETEM, Rio de Janeiro-Brasil, 1994. ISSN 0103-7382.
- [12] SOUSA, F. P. C. D.; SERRA, O. A. *Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas*. Química Nova, v. 37, p. 753-760, 2014. ISSN 0100-4042.
- [13] MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. *Terras raras: aplicações industriais e biológicas*. Química Nova, v. 28, p. 111-117, 2005. ISSN 0100-4042.
- [14] HÜFNER, S. *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compound*. Academic Press, New York, 1978.
- [15] DIGONNET, M. J. F. *Rare earth doped fiber lasers and amplifier*, Marcel Dekker, Inc, NY (1993).

- [16] POWELL, R. C. *Physics of solid-state laser materials*. Springer Science & Business Media, 1998.
- [17] DESURVIRE, E. *Erbium-doped fiber amplifiers: principles and applications*. First ed., Wiley, New York, 1994.
- [18] KRISHNAIAH, K. V.; KUMAR, K. U.; JAYASANKAR, C. K. *Spectroscopic properties of Dy³⁺ - doped oxyfluoride glasses for white light emitting diodes*. Materials Express, v. 3, n. 1, p. 61-70, 2013.
- [19] MISHRA, L. et al. *White light emission and color tunability of dysprosium doped barium silicate glasses*. Journal of luminescence 169, 2016.
- [20] BABU, B. H; KUMAR, V. V. R. K. *Warm White generation in γ - irradiated Dy³⁺, Eu³⁺ codoped sodium aluminoborate glasses*. Journal of luminescence, 169, 2016.
- [21] BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. *Luminescent Materials*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1994.
- [22] AUZEL, F. E. *Materials and devices using double-pumped-phosphors with energy transfer*", in Proceedings of the IEEE, vol. 61, no. 6, pp. 758-786, June 1973. doi: 10.1109/PROC.1973.9155.
- [23] FÖRSTER, T. *Transfer Mechanisms of Electronic Excitation Energy*. Radiation Research Supplement, 2, 326, (1960). doi:10.2307/3583604
- [24] Dexter, D. L. *A Theory of Sensitized Luminescence in Solids*. The Journal of Chemical Physics, 21(5), 836–850, (1953). doi:10.1063/1.1699044
- [25] Miyakawa, T. Dexter, D. L. *Phonon sideband, multiphonon relaxation of excited states, and phonon-assisted energy transfer between ions in solids*. Phys. Rev. B **1**, 2961 (1970)
- [26] ROCHA, J. C. *Cor luz, cor pigmento e os sistemas RGB e CMY*. Revista Belas Artes, 2011.
- [27] BOMMEL, V. *Non-visual biological effect of lighting and the practical meaning for lighting for work*. Applied Ergonomics, Vol.37, 2016.
- [28] MORTIMER, R. J.; VARLEY, T. S. *Quantification of colour stimuli through the calculation of CIE chromaticity coordinates and luminance data for application to in situ colorimetry studies of electrochromic materials*. Displays, v. 32, n. 1, p. 35-44, 2011.

- [29] FUGIKAWA, L.; PEREIRA, C. *Color composition by radiometric and photometric calibration of LEDs: theory and experiment*. Brazilian Journal of Physics, v. 35, n. 2, p. 1-8, 2013.
- [30] EISBERG, R.; RESNICK, R. *Física quântica átomo, moléculas, sólidos, núcleos e partículas*. Elsevier ed. Ltda, Rio de Janeiro, (1979).
- [31] CHANG, M. H. et al. *Light emitting diodes reliability review*. Microelectronics Reliability 52. p.762-782, 2012.
- [32] Disponível em <http://en.wikipedia.org/wiki/CIE_1931_color_space#Tristimulus> acesso em: 25/10/2018.
- [33] SOLÉ, J. S. et al. *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Wiley, 1º Ed. 2005.
- [34] Disponível em < <http://www.directindustry.com/pt/prod/horiba-scientific/product-25366-597006.html> > acesso em 28/10/2018.

CAPÍTULO III

TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA Er^{3+} - Dy^{3+} EM VIDROS FLUOROGERMANATOS

3.1 Introdução

Materiais dopados com elementos de TRs têm atraído bastante atenção no cenário científico nas últimas décadas [1]. O emprego desses elementos em dispositivos fotônicos é de grande interesse tecnológico devido à sua forte luminescência observada em uma ampla faixa espectral e aos seus estados excitados de vida longa. Isso atribui aos materiais dopados com TRs uma variedade de aplicações [2].

Dentre as várias aplicações, encontram-se o desenvolvimento de fósforos conversores de luz para sistemas de iluminação a base de LEDs. Nesses dispositivos, os fósforos contendo íons ou pares de íons são empregados em finas camadas para o revestimento de diodos emissores de luz (conforme discutido no capítulo 1) [3]. Para o caso de pares de íons, de acordo com o par de íons utilizado na dopagem do material, a interação entre eles pode ser grande o suficiente para que a energia de excitação possa ser transferida de um íon para outro [4]. Com isso, é possível aumentar a eficiência quântica luminescente do material e assim obter um sistema mais otimizável para a geração de luz.

O estudo de processos de transferência de energia entre íons TRs têm sido objeto de intensas investigações [2], e isso têm possibilitado o desenvolvimento de matérias mais eficientes para diversas aplicações, por exemplo, como fontes de luz no estado sólido mais sintonizáveis em cor na região do visível. Do ponto de vista dos dispositivos luminescentes, a investigação de possíveis processos de transferência de energia entre os íons é um dos requisitos essenciais para a otimização da luminescência [4]. Dessa forma, o estudo desses processos são indispensáveis na caracterização e aprimoramento de materiais dopados com íons TRs para o desenvolvimento de dispositivos fotônicos.

Nesse contexto, propomos o estudo espectroscópico dos vidros fluorogermanatos dopados com os íons de Er^{3+} e Dy^{3+} quando excitados com fontes que operem na região

do ultravioleta/azul. Assim, nesse capítulo serão apresentados e discutidos todos os resultados experimentais obtidos através das técnicas descritas na seção 2.7 do capítulo 2. Inicialmente serão discutidos os resultados obtidos nos espectros de absorção e excitação, e posteriormente os dos espectros de luminescência. Nos espectros de luminescência, em um primeiro momento, será analisado a intensidade de emissão em função do comprimento de onda da fonte de excitação e da concentração dos íons na matriz hospedeira. Em seguida, às análises serão voltadas ao estudo do processo de transferência de energia entre os íons, onde será discutido a transferência de energia com ênfase aos níveis de energia e em medidas de tempo de vida. E por fim, será analisado a disposição da luminescência das amostras no diagrama de cromaticidade CIE-1931, como também a temperatura de cor associada a essa luz, quando variado o comprimento de onda de excitação e a concentração dos íons. Com esse estudo espectroscópico, objetiva-se, sobre tudo, identificar a relação doador-aceitador entre os íons Er^{3+} e Dy^{3+} no processo de transferência de energia, assim como também possíveis aplicações dos vidros fluorogermanatos dopados com Er^{3+} e Dy^{3+} como fósforos emissores de luz visível.

3.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES

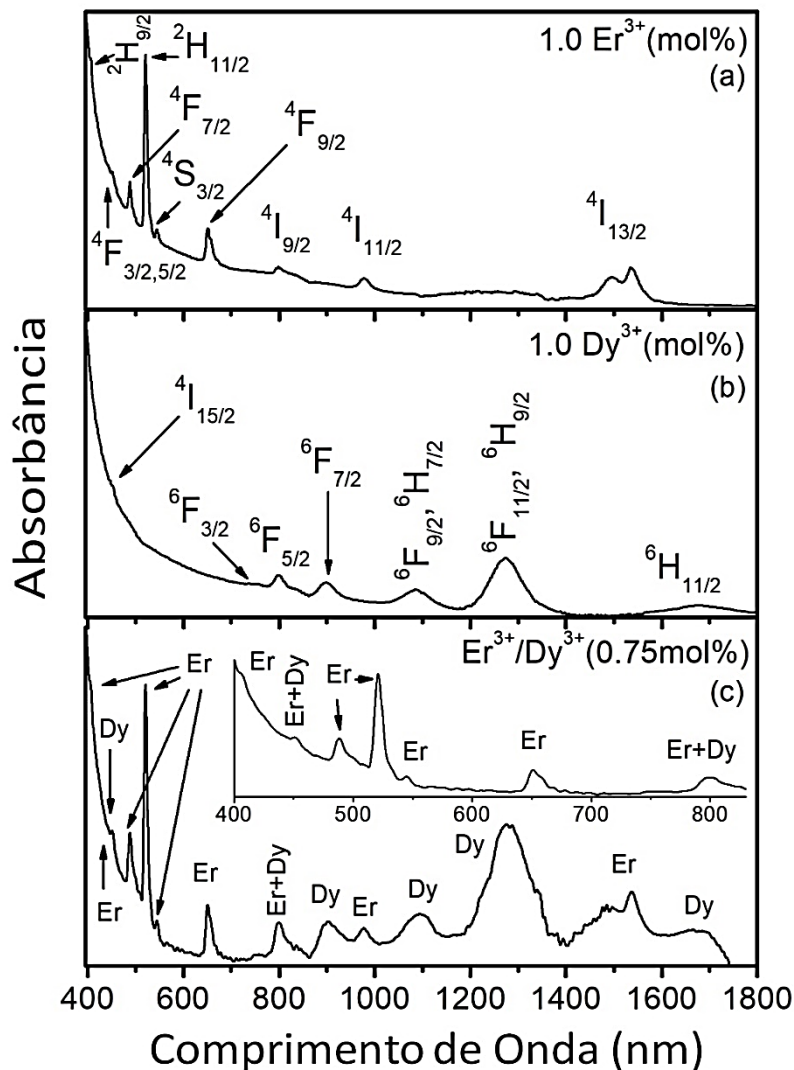
3.2.1 Espectroscopia de Absorção e Excitação

Nas figuras 3.1(a), (b) e (c) estão representadas as bandas de absorção para as amostras monodopadas e codopadas, onde é possível verificar bandas de absorção desde a região do visível até ao infravermelho. O espectro da figura 3.1(a) consiste em bandas de absorção características do íon Er^{3+} , enquanto que na figura 3.1(b) são bandas de absorção provenientes do íon Dy^{3+} . O espectro da figura 3.1(c) é referente a bandas de absorção de uma amostra codopada, que é resultado da combinação das bandas de absorção provenientes de cada íon. O grande aumento de intensidade de absorção abaixo de 500 nm é devido ao meio hospedeiro que nessa região deixa de ser transparente.

Para o íon Er^{3+} foram observadas as transições a partir do estado fundamental ($^4\text{I}_{15/2}$) para os diferentes níveis excitados: $^2\text{H}_{9/2}$ (406 nm), $^4\text{F}_{3/2}$ (442 nm), $^4\text{F}_{5/2}$ (452 nm), $^4\text{F}_{7/2}$ (484 nm), $^2\text{H}_{11/2}$ (520 nm), $^4\text{S}_{3/2}$ (545 nm), $^4\text{F}_{9/2}$ (651 nm), $^4\text{I}_{9/2}$ (800 nm), $^4\text{I}_{11/2}$ (978 nm) e $^4\text{I}_{13/2}$ (1535 nm). Quanto ao íon Dy^{3+} , observou-se transições a partir do estado

fundamental (${}^6\text{H}_{15/2}$) para os níveis excitados: ${}^4\text{I}_{15/2}$ (452 nm), ${}^6\text{F}_{3/2}$ (753 nm), ${}^6\text{F}_{5/2}$ (800 nm), ${}^6\text{F}_{7/2}$ (900 nm), ${}^6\text{F}_{9/2}$ e ${}^6\text{H}_{7/2}$ (1087 nm), ${}^6\text{F}_{11/2}$ e ${}^6\text{H}_{9/2}$ (1276 nm) e ${}^6\text{H}_{11/2}$ (1678 nm).

Figura 3.1: Espectros de absorção para as amostras: (a) monodopada com Er^{3+} , (b) monodopada com Dy^{3+} , (c) codopada com Er^{3+} e Dy^{3+} .



Fonte: Autor, 2019.

As transições mais relevantes para este estudo estão indicadas no inset da figura 3.1(c) na região limitada entre 400 a 850 nm. Nela é possível observar duas regiões onde há sobreposição espectral entre as bandas de absorção dos íons, isso mostra que nessas regiões temos a presença de níveis eletrônicos ressonantes ou quase ressonantes. A primeira sobreposição é em 452 nm, correspondente as transições Er^{3+} : ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{5/2}$ e Dy^{3+} : ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. É importante observar que o nível emissor do Dy^{3+} (${}^4\text{F}_{9/2}$) está muito

mais próximo da ressonância entre os níveis $^4\text{F}_{5/2}$ (Er^{3+}) e $^4\text{I}_{15/2}$ (Dy^{3+}) quando comparado ao primeiro nível emissor do Er^{3+} ($^2\text{H}_{11/2}$), vide figuras 2.7 e 2.8 da seção 2.4.2.

Uma outra sobreposição espectral importante e que está relacionada a absorção desses íons ocorre em 484 nm. Devido ao fato dessa região estar dentro da faixa espectral em que o material hospedeiro passa a absorver radiação, sua observação torna-se difícil no espectro de absorção. No entanto, ao analisar o espectro de excitação, vide figura 3.2, pode-se notar claramente que ambos os íons absorvem energia nesse comprimento de onda. Em termos de níveis eletrônicos, essa sobreposição espectral corresponde ao nível $^4\text{F}_{7/2}$ do íon Er^{3+} e coincide com o nível emissor do Dy^{3+} ($^4\text{F}_{9/2}$).

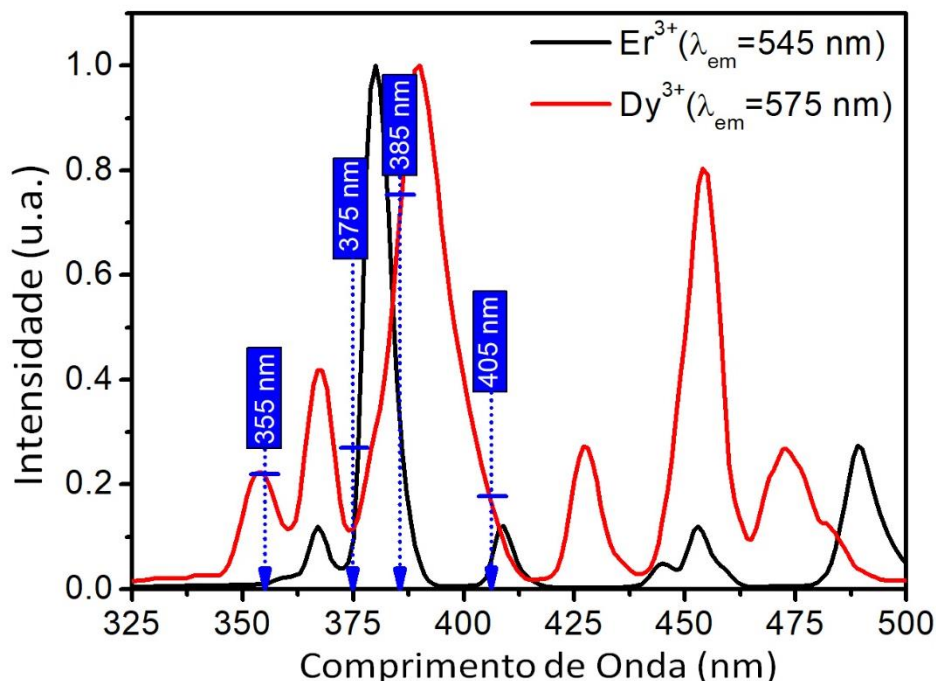
Estas sobreposições espectrais são extremamente importantes e nos fornecem os primeiros indícios de que poderá ocorrer uma transferência de energia entre os íons. A saber, a ocorrência de transferência de energia requer alguma sobreposição espectral entre os íons envolvidos [5], e isso está relacionado a condição de ressonância entre os níveis eletrônicos. Em termos práticos isso pode ser observado da seguinte forma: na transferência de energia radiativa há sobreposição entre o espectro de emissão do íon doador e o espectro de absorção do aceitador (o que não foi observado em nossos resultados experimentais), por outro lado, para o caso não radiativo, observa-se a sobreposição dos espectros de absorção destes íons. Assim, devido a ressonância entre os níveis eletrônicos discutidos anteriormente, verifica-se a possibilidade de ocorrer transferência de energia de natureza não radiativa entre os íons.

A segunda sobreposição ocorre em 800 nm (vide inset da figura 3.1(c)), na região do infravermelho próximo, correspondente as transições Er^{3+} : $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ e Dy^{3+} : $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^6\text{F}_{5/2}$. Essa sobreposição pode ser importante para estudos de geração de luz por processo de conversão ascendente de energia, que não é o interesse deste trabalho, mas que pode ser entendido melhor no trabalho realizado por Ai-Hua Li e colaboradores [6]. Para fins deste trabalho, as transições relacionadas as duas primeiras sobreposições, 452 nm e 484 nm, são as mais importantes.

Nosso estudo se concentra na região visível do espectro eletromagnético. Assim, buscamos analisar quais comprimentos de onda, utilizados neste trabalho, melhor excitam os níveis eletrônicos responsáveis pela emissão característica dos íons Er^{3+} e Dy^{3+} na região visível. A Figura 3.3 exhibe os espectros de excitação típicos para ambos os íons ativos na região de comprimento de onda de interesse de nossas medições. Os espectros de excitação foram obtidos variando o comprimento de onda de excitação e mantendo

constante o comprimento de onda de emissão em 545 nm para o Er^{3+} e em 575 nm para o Dy^{3+} . A essas emissões são atribuídas as transições $^4\text{F}_{15/2} \rightarrow ^4\text{S}_{11/2}$ e $^6\text{H}_{13/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$, respectivamente.

Figura 3.2: Espectros de excitação para os íons Er^{3+} e Dy^{3+} com emissões, respectivamente, em 545 nm e 575 nm.



Fonte: Autor, 2019.

A partir do espectro de excitação identifica-se o melhor comprimento de onda de excitação para registrar os espectros de emissão. As fontes de excitação utilizadas operam nos comprimentos de onda: 355 nm, 375 nm, 385 nm e 405 nm. Os espectros de excitação mostram que para essas emissões específicas, com exceção da fonte que opera no comprimento de onda 355 nm, todas as outras excitam ambos os íons simultaneamente. Com relação a eficiência de excitação, as fontes que operam nos comprimentos de onda 355 nm e 385 nm são aquelas que melhor excitam íon Dy^{3+} , sendo que em 385 nm a excitação é mais eficiente. De outra forma, as fontes operando em 375 nm e 405 nm possuem uma melhor excitação para o Er^{3+} , no entanto a excitação mais eficiente ocorre em 375 nm. Esse comportamento mostra que dependendo do comprimento de onda de excitação escolhido pode-se favorecer mais a população de um íon em detrimento ao outro. Assim, compreender o comportamento do espectro de excitação ajudará a entender

as diferenças apresentada pela luminescência das amostras, quando variados a fonte de excitação e a concentração dos íons na matriz hospedeira.

3.2.2 Espectroscopia de Luminescência

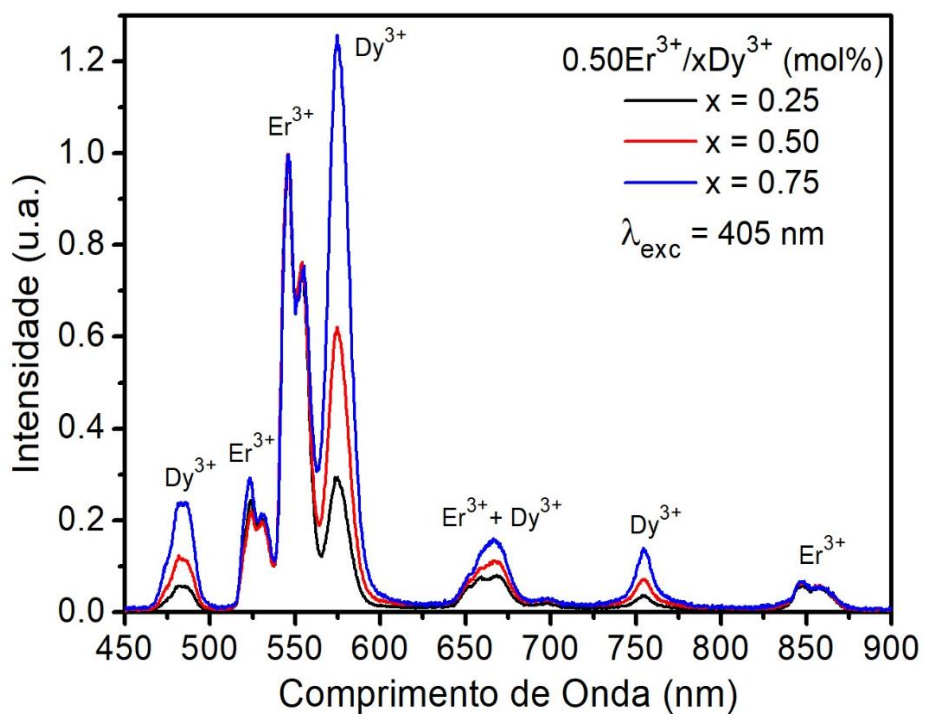
Aqui serão estudadas as propriedades luminescentes dos fósforos vítreos dopadas com os íons de Er^{3+} e Dy^{3+} . A ênfase será atribuída à análise da dependência da intensidade de emissão de luminescência em função da concentração dos íons e do comprimento de onda de excitação.

A partir do conjunto das amostras utilizadas, conforme descrito na seção 2.7.3 do capítulo 2, foi possível organizar grupos dos quais mantínhamos concentrações fixas para o Er^{3+} enquanto variamos a concentração de Dy^{3+} . Posteriormente, o procedimento inverso também foi realizado, isto é, para concentrações fixas de Dy^{3+} e variável para o Er^{3+} . Essa dinâmica de formação de grupos e concentrações permite uma análise mais detalhada dos efeitos que ocorrem no sistema $80\text{PbGeO}_3:10\text{PbF}_2:10\text{CdF}_2$ codopado.

Os efeitos observados foram os mesmos para todos os grupos, dessa forma, por uma questão de simplicidade, para exemplificar as discussões com relação ao que se observou, serão mostrados apenas dois desses grupos. O primeiro grupo consiste em uma dopagem fixa de 0.50 mol% para o íon Er^{3+} e concentrações variáveis para o íon Dy^{3+} de 0.25 a 0.75 mol%. No segundo grupo manteve-se concentração fixa de 0.75 mol% para o íon Dy^{3+} enquanto que para o íon Er^{3+} variou-se de 0.25 a 0.75 mol%. Para os dois grupos a variação de concentração é dada a passos de 0.25 mol%.

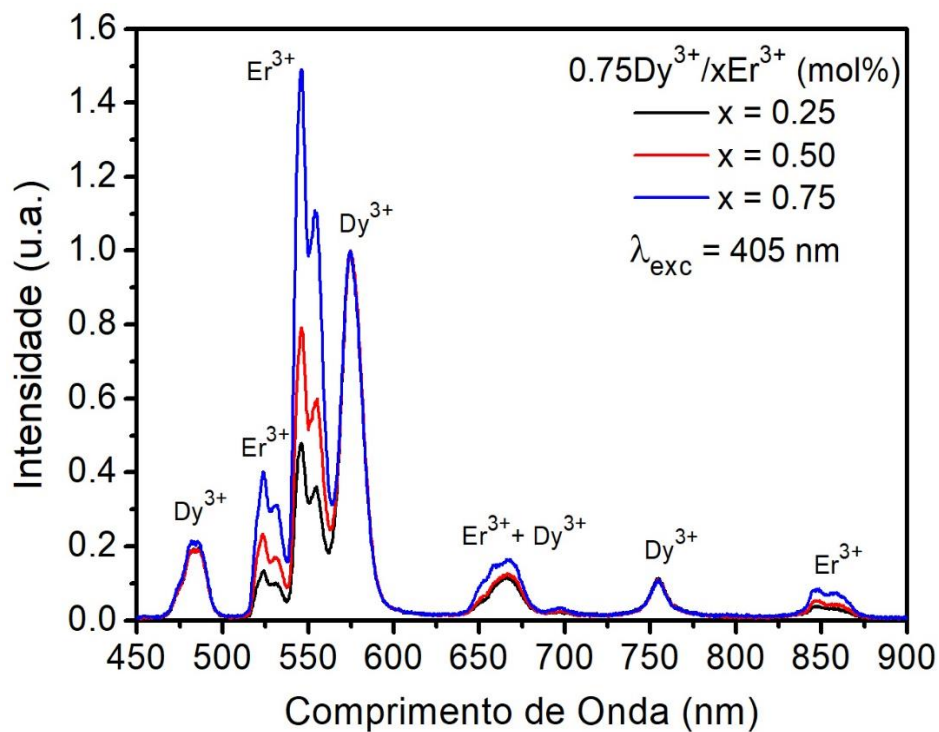
As amostras foram excitadas e o comportamento da luminescência foi analisado. Para tanto, os espectros foram normalizados em 545 nm, referente ao íon Er^{3+} , quando a concentração era fixada para o íon Er^{3+} e em 575 nm, referente ao íon Dy^{3+} , para a concentração fixa de Dy^{3+} . As figuras 3.3 e 3.4 mostram os espectros de luminescência da matriz vítrea $80\text{PbGeO}_3:10\text{PbF}_2:10\text{CdF}_2$ dopada com os íons Er^{3+} e Dy^{3+} sob excitação laser em 405 nm. Estes espectros exibem as bandas de emissões típicas de cada íon. Na região visível do espectro eletromagnético, os fósforos codopados apresentaram luminescência a partir da região do azul (484 nm) até o vermelho (660 nm e 666 nm), passando pelas regiões do verde (525 nm e 545 nm) e amarelo (575 nm).

Figura 3.3: Espectros de luminescência para a concentração fixa do íon Er^{3+} e variável para o íon Dy^{3+} .



Fonte: Autor, 2019.

Figura 3.4: Espectros de luminescência para a concentração fixa do íon Dy^{3+} e variável para o íon Er^{3+} .

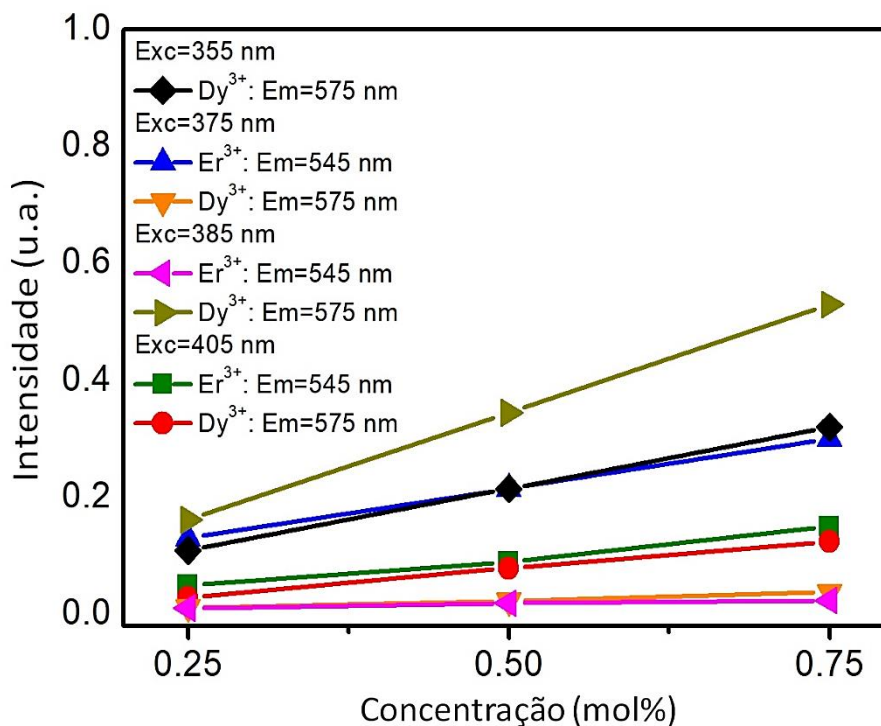


Fonte: Autor, 2019.

Os resultados obtidos mostram que mantendo o comprimento de onda de excitação fixo e variando a concentração dos íons, observa-se que o aumento de concentração é acompanhado de um aumento na intensidade de emissão da luminescência. Dessa forma, a luminescência dos fósforos vítreos varia linearmente com o aumento da concentração dos íons na matriz hospedeira. Esse comportamento indica que, para esses valores de concentrações, estamos livres do efeito conhecido como *quenching*, que consiste na supressão da luminescência com o aumento de concentração [7]. As variações de luminescência mais acentuadas encontram-se na região do amarelo (figura 3.3), que corresponde a emissão em 575 nm do íon Dy^{3+} e está associada a transição ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$, e na região do verde (figura 3.4), atribuída a emissão em 545 nm do íon Er^{3+} correspondente a transição ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{15/2}$.

Essa análise foi estendida para os diferentes comprimentos de onda de excitação, onde observou-se o mesmo comportamento de linearidade. A figura 3.5 exibe, de modo geral, a dependência da intensidade de emissão, em 545 nm e 575 nm, em função da concentração dos íons para os diferentes comprimentos de onda de excitação.

Figura 3.5: Dependência da intensidade de luminescência em função da concentração dos íons Er^{3+} e Dy^{3+} .

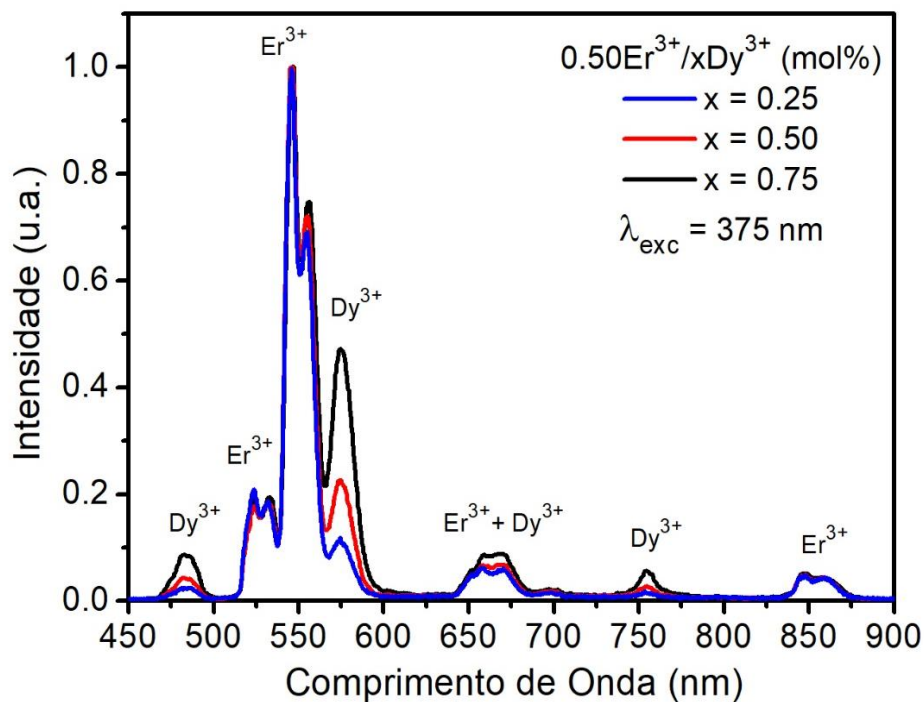


Fonte: Autor, 2019.

A figura 3.5 mostra claramente a dependência linear da intensidade de luminescência em função da concentração dos íons para os diferentes comprimento de onda de excitação. Esses resultados ainda corroboram com os resultados obtidos referente aos espectros de excitação. Observa-se que o íon Er^{3+} apresenta maior intensidade sob excitação em 375 nm, enquanto que o íon Dy^{3+} apresenta maior intensidade com a excitação em 385 nm, esses dois últimos comportamentos também podem ser observados nas figuras 3.6 e 3.7.

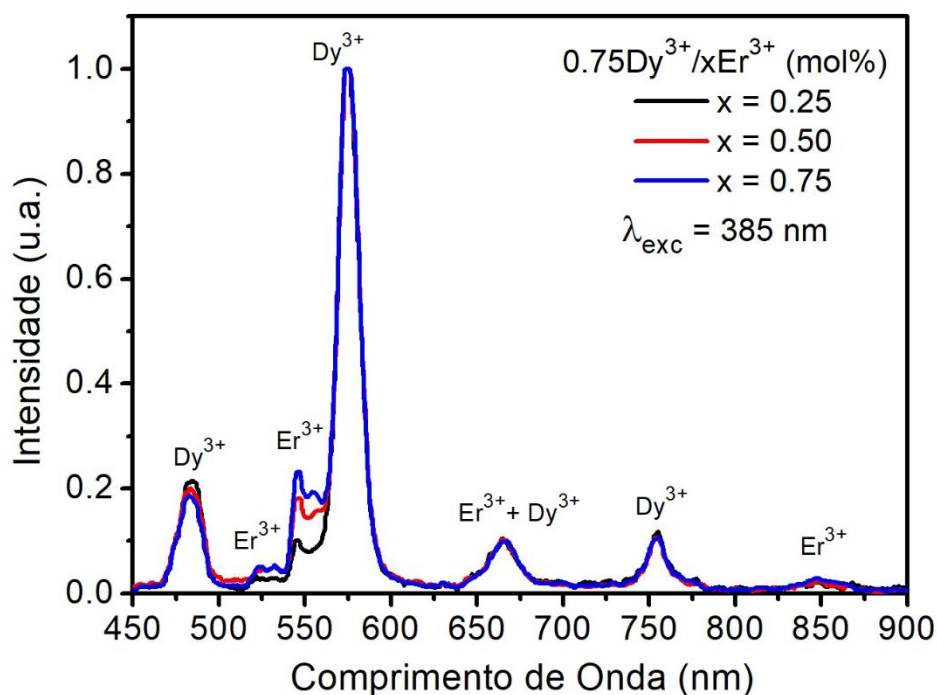
Dessa forma, nota-se que o perfil espectral de luminescência destes fósforos assume variações de tonalidade de cor em função da concentração dos íons e do comprimento de onda de excitação.

Figura 3.6: Espectros de luminescência para a concentração fixa do íon Er^{3+} e variável para o íon Dy^{3+} .



Fonte: Autor, 2019.

Figura 3.7: Espectros de luminescência para a concentração fixa do íon Dy³⁺ e variável para o íon Er³⁺.



Fonte: Autor, 2019.

A intensidade de luminescência também foi analisada em função da potência das fontes de excitação. A intensidade de emissão (I_{em}) se relaciona com a intensidade de excitação (I_{ex}) na forma:

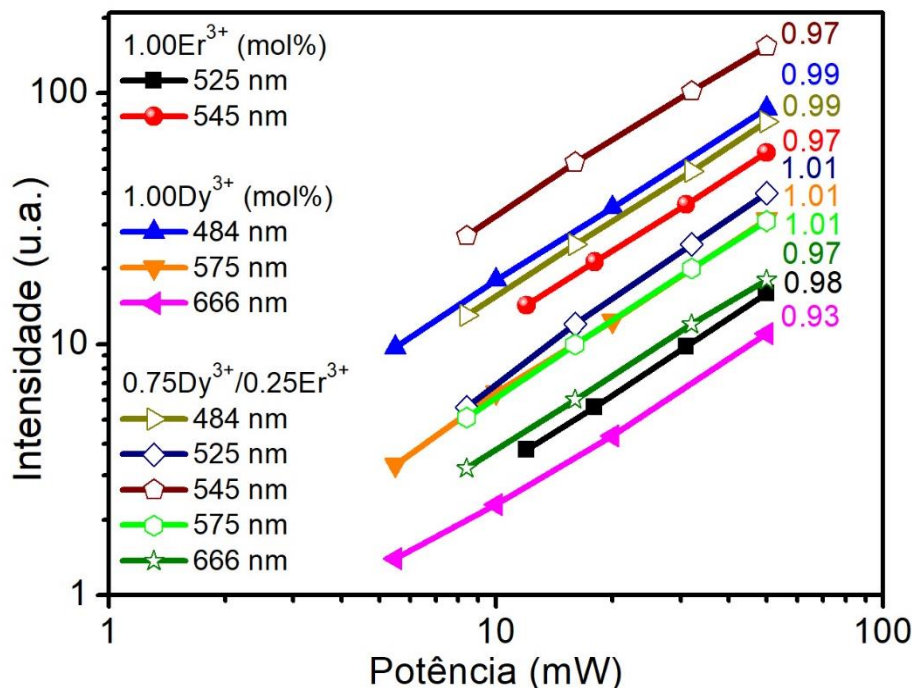
$$I_{em} \propto I_{ex}^n \quad (2.29)$$

Onde n é o número de fótons envolvidos no processo de população dos níveis emissores do íon em questão [3]. Para se obter o valor de n realiza-se medidas de luminescência para diferentes valores de potência de excitação. A relação da intensidade de emissão com a intensidade da potência de excitação, obtida nas medições, são representadas em um gráfico log-log, e a partir do ajuste linear desta relação tem-se o valor de n . Os valores de n observados em nossas medições para as amostras vítreas mono e codopadas estão representados na figura 3.8. Consideramos as emissões em 525 nm e 545 nm para o Er³⁺ e 484 nm, 575 nm e 666 nm para o Dy³⁺.

O ajuste linear da reta, entre a intensidade de emissão e a intensidade da potência de excitação, mostrou valores de n próximos de um para as diferentes emissões dos íons,

isso significa que os íons absorvem um fóton para cada fóton gerado. Portanto, apenas um fóton da fonte participa do processo de excitação dos íons.

Figura 3.8: Dependência da intensidade de luminescência em função da potência de excitação.



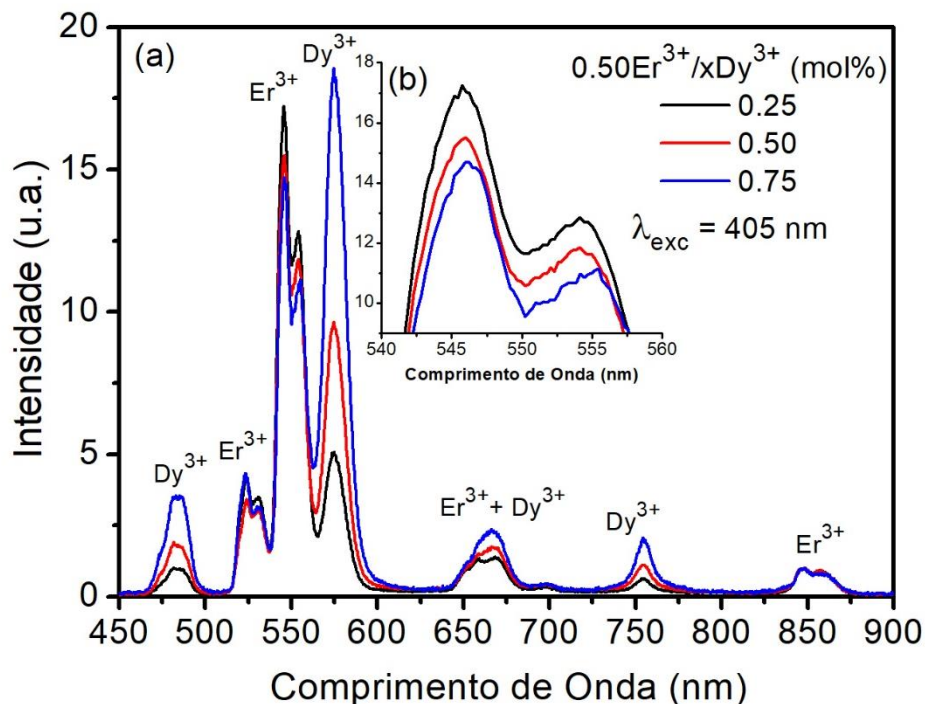
Fonte: Autor, 2019.

3.2.3 Transferência de energia

Conforme discutido na introdução desde capítulo, para um sistema que possua dois íons como centros ativos em uma mesma matriz hospedeira, e considerando o caso em que esses íons apresentem níveis de energia de excitação ressonantes ou quase ressonantes, é possível que a energia de excitação de um íon seja transferida para o outro [9,4]. A manifestação da transferência de energia em um dado sistema codopado pode ser observada por meio de medidas do tempo de vida do estado excitado, como também através do espectro de luminescência. Nesse sentido, a análise dessa seção é atribuída a identificação de possíveis efeitos da transferência de energia nos espectros de luminescência dos fósforos vítreos codopados.

A figura 3.9 mostra os espectros de luminescência das amostras codopadas com a concentração fixa para o íon Er^{3+} e variável para o íon Dy^{3+} sob excitação laser em 405 nm.

Figura 3.9: Espectros de luminescência das amostras codopadas para a concentração fixa do íon Er^{3+} e variável para o íon Dy^{3+} . Na figura (a) é mostrado os espectros na região de 450 a 900 nm e na figura (b) destaca-se a redução de intensidade da banda de emissão característica do Er^{3+} em 545 nm.



Fonte: Autor, 2019.

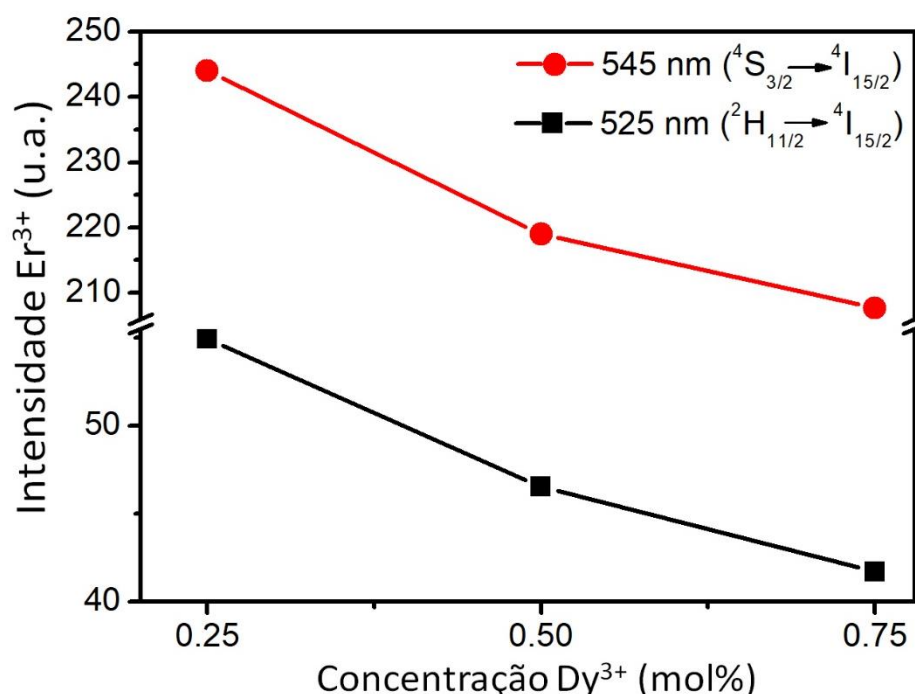
Para esses espectros o procedimento de normalização foi feito na banda de emissão do Er^{3+} em 850 nm. Note que agora mudamos o ponto escolhido para a normalização, e isso deve-se as seguintes razões: primeiro porque essa banda de emissão é a única que está em uma região que não possui proximidades em relação as emissões do Dy^{3+} , isto é, possui contribuição somente do Er^{3+} , e segundo, ao normalizarmos em uma banda de emissão do íon com a concentração fixa (Er^{3+}), é possível observar se há variações de intensidade em suas bandas de emissões, que a priori devem permanecer constante com a adição de concentração do Dy^{3+} na matriz hospedeira. Por outro lado, observa-se ainda que a normalização foi aplicada na região do infravermelho, de modo que seja possível verificar com mais evidências qualquer variação de intensidade inesperada na região espectral visível.

Estudando o efeito da concentração em função das emissões, pode-se observar na figura 3.9(a) que, mesmo mantendo concentração fixa para o íon Er^{3+} , a adição de concentração do íon Dy^{3+} provoca uma diminuição significativa nas emissões do Er^{3+} . A princípio, conforme discutido anteriormente com relação a dependência da intensidade em função da concentração, o aumento de intensidade nas emissões do Dy^{3+} é esperado,

mas não é esperado a diminuição da intensidade de emissão do Er^{3+} . Uma vez que o Er^{3+} assume concentração fixa, suas bandas de emissões deveriam assumir a mesma intensidade para as diferentes concentrações do íon Dy^{3+} . A figura 3.9(b) mostra com mais detalhes a redução da intensidade de emissão característica do Er^{3+} em 545 nm correspondente a transição eletrônica $^4\text{F}_{15/2} \rightarrow ^4\text{S}_{11/2}$.

O decréscimo de intensidade das bandas de emissões do Er^{3+} na região do verde, em 525 e 545 nm, também pode ser visualizado na figura 3.10, que mostra a intensidade integrada para cada banda de emissão. A região do vermelho (660 nm), por possuir contribuição dos dois íons, não foi considerada.

Figura 3.10: Comportamento da intensidade de emissão do Er^{3+} em função da concentração do Dy^{3+} .



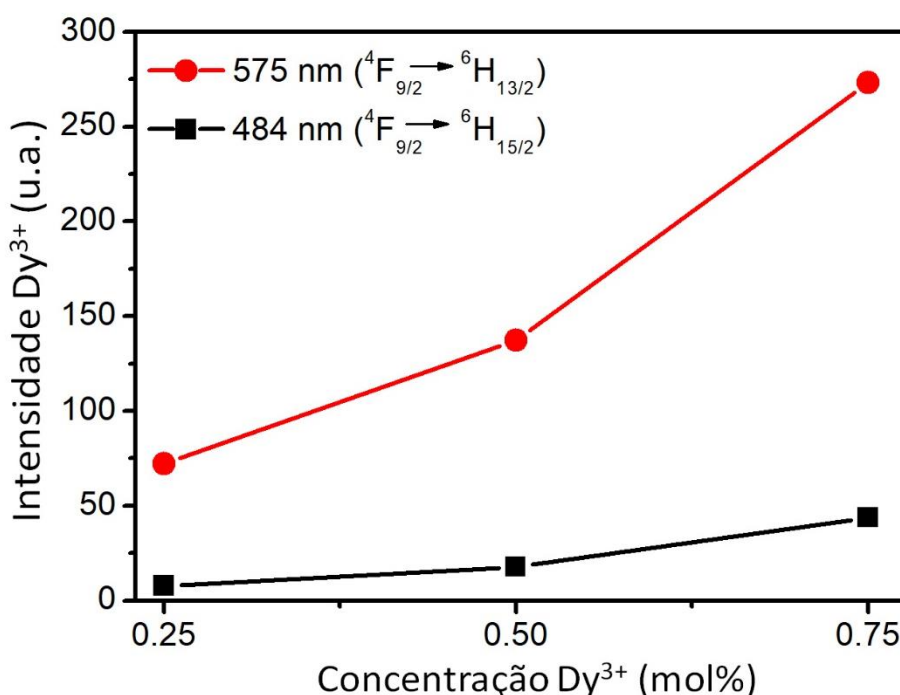
Fonte: Autor, 2019.

Ao analisar a figura acima é possível constatar que, com o aumento da concentração do íon Dy^{3+} , a intensidade da banda de emissão do íon Er^{3+} em 525 nm decai mais rapidamente comparada a emissão em 545 nm. Esse comportamento torna-se mais evidente a partir de cálculos percentuais que mostram que o decréscimo da intensidade de emissão em 525 nm equivale a uma redução de 25,45%, enquanto que em 545 nm a redução da intensidade está associada ao percentual de 15,16%. Esse efeito será

discutido e entendido melhor quando abordarmos o mecanismo de transferência de energia entre os íons.

Por outro lado, também analisamos o aumento da intensidade de emissão do Dy^{3+} , considerando as emissões na região do azul (484 nm) e amarelo (575 nm). Os valores calculados da intensidade integrada para as bandas de emissões do Dy^{3+} estão representadas na figura 3.11.

Figura 3.11: Comportamento da intensidade de emissão do Dy^{3+} em função da concentração do Dy^{3+} .



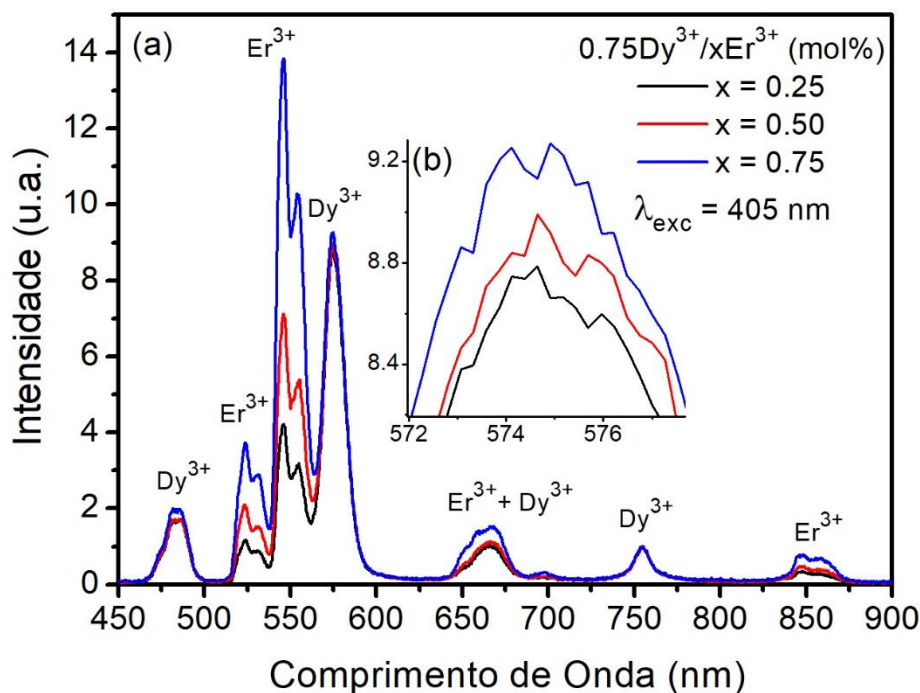
Fonte: Autor, 2019.

Deve-se observar que o aumento de intensidade das bandas de emissão do Dy^{3+} não seguiu o comportamento linear com a concentração, conforme visto na seção anterior. Isso indica que houve contribuição do íon Er^{3+} para popular o nível emissor do Dy^{3+} (${}^4\text{F}_{9/2}$), resultando em um aumento de intensidade maior do que o esperado. A emissão em 575 nm, relacionado a transição ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$, é muito mais afetada por esse aumento de intensidade quando comparada a emissão em 484 nm.

Esse comportamento dinâmico da intensidade de emissão dos íons Er^{3+} e Dy^{3+} em função da concentração, corrobora com a nossa hipótese da possível transferência de energia não radiativa entre os íons. E conforme os resultados observados, essa transferência de energia ocorre na forma: $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Dy}^{3+}$.

Também buscamos por evidências de transferência de energia no grupo para o qual é mantido concentração fixa para o íon Dy^{3+} e variável para o íon Er^{3+} . Os resultados observados estão exibidos na figura 3.12. Para esse caso, pelas mesmas razões anteriores, normalizamos os espectros na banda de emissão do Dy^{3+} em 754 nm.

Figura 3.12: Espectros de luminescência das amostras codopadas para a concentração fixa do íon Dy^{3+} e variável para o íon Er^{3+} . Na figura (a) é mostrado os espectros na região de 450 a 900 nm e na figura (b) destaca-se o aumento de intensidade da banda de emissão característica do Dy^{3+} em 575 nm.



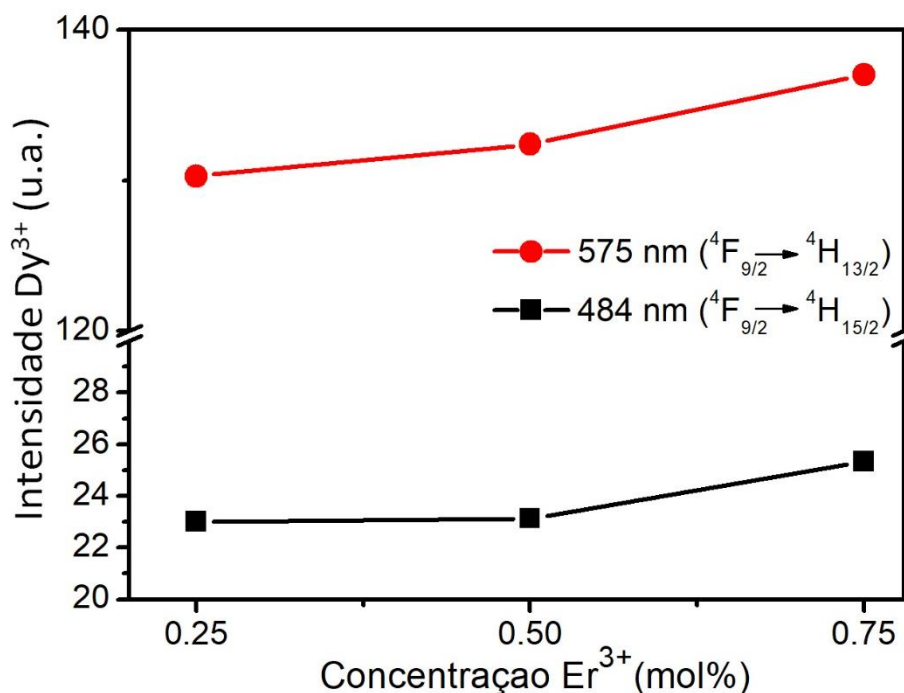
Fonte: Autor, 2019.

Na figura 3.12(a) verifica-se que mesmo mantendo concentração fixa de Dy^{3+} , a adição de concentração do Er^{3+} provoca um aumento de intensidade nas bandas de emissão do Dy^{3+} , o que não deveria ocorrer, já que temos concentração fixa para o Dy^{3+} . A figura 3.12(b) enfatiza o pequeno aumento de intensidade na banda de emissão característica do Dy^{3+} em 575 nm. Já a figura 3.13 mostra, em aproximação de escala, o comportamento da intensidade integrada para as bandas de emissão do Dy^{3+} em 484 nm e 575 nm. Verifica-se aumentos de aproximadamente 8% e 4% em relação a intensidade das emissões em 484 nm e 575 nm, respectivamente.

Os resultados apresentados na figura 3.12 e 3.13 mostram que para o grupo que assume concentração fixa de Dy^{3+} também é possível observar evidências do processo de transferência de energia entre os íons, embora com menor efeito comparado ao grupo de

amostras da figura 3.9, e isso pode ser atribuído aos valores de concentrações assumido para este grupo. Portanto, a transferência de energia $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Dy}^{3+}$, em relação as concentrações empregadas neste trabalho, é mais eficiente para o grupo que apresenta concentração fixa de Er^{3+} e variável para o Dy^{3+} .

Figura 3.13: Comportamento da intensidade de emissão do Dy^{3+} em função da concentração do Dy^{3+} .



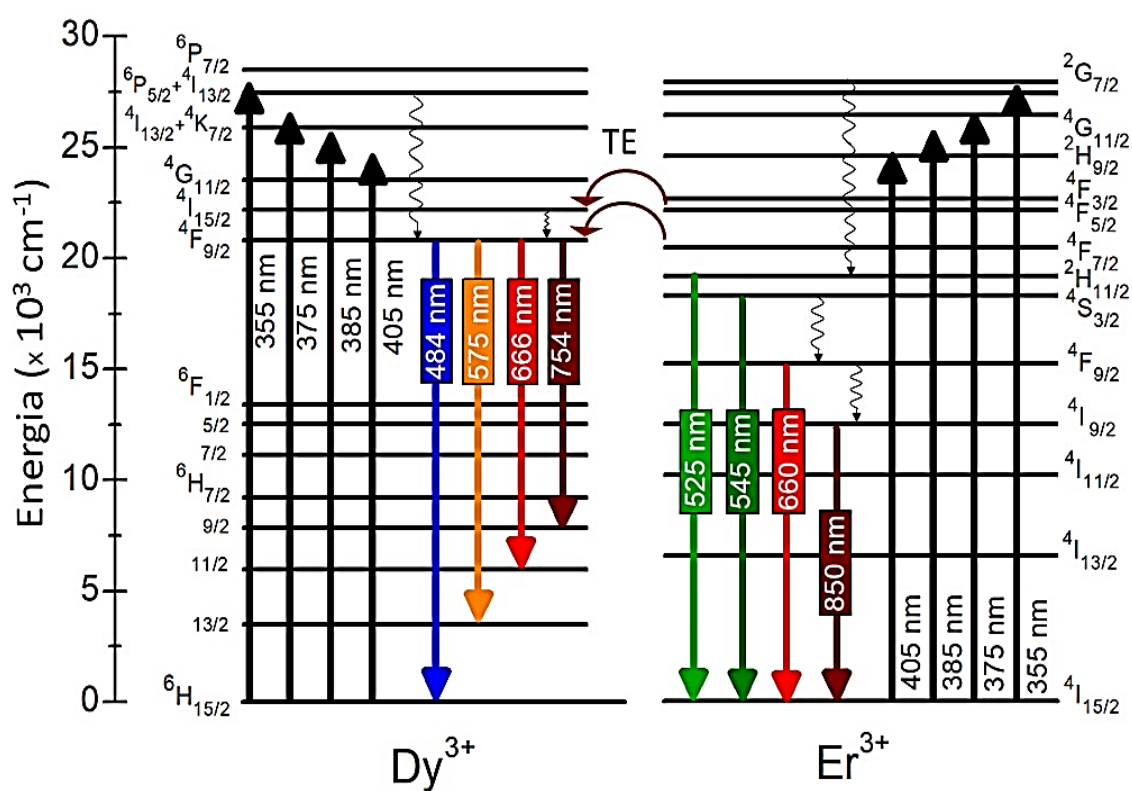
Fonte: Autor, 2019.

Para entender a dinâmica envolvida na emissão de luminescência por meio do processo de transferência de energia, ilustramos o diagrama simplificado dos níveis de energia relevantes para íons Er^{3+} e Dy^{3+} . O diagrama simplificado e o mecanismo que representa a transferência de energia $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Dy}^{3+}$ é mostrado na figura 3.14, onde é proposto duas possíveis rotas de transferência de energia. As setas onduladas representam transições não radiativas e as contínuas denotam transições radiativas. A transferência de energia é identificada por TE.

Inicialmente, através da absorção direta de um fóton de excitação, os íons do estado fundamental ${}^4I_{15/2}(\text{Er}^{3+})$ e ${}^6H_{15/2}(\text{Dy}^{3+})$ são promovidos para estados de maior energia. Observa-se que os comprimentos de onda de excitação 405, 375 e 385 nm são ressonantes, respectivamente, com os níveis excitados ${}^2H_{9/2}$, ${}^4G_{11/2}$ do íon Er^{3+} e os níveis ${}^4I_{13/2} + {}^4K_{7/2}$ do íon Dy^{3+} . Uma vez no estado excitado, os íons podem relaxar para o estado

de menor energia via processos radiativos e não radiativos [9]. Por meio de decaimentos não radiativos por multifônons, os íons de Er³⁺ passam a popular o nível ⁴F_{5/2}, a partir deste nível duas vias de despopulação são possíveis. A primeira, devido a ressonância entre os níveis eletrônicos, consiste em uma primeira rota alternativa de transferência de energia para o nível ⁴I_{15/2} do íon Dy³⁺, a segunda está associada a decaimentos não radiativos por multifônons, fazendo com que os íons de Er³⁺ passem a popular o nível ⁴F_{7/2}.

Figura 3.14: Diagrama simplificado para os níveis de energia dos íons Er³⁺ e Dy³⁺.



Fonte: Autor, 2019.

O nível ⁴F_{7/2} populado da origem a segunda rota de transferência de energia para o nível ⁴F_{9/2} do Dy³⁺. Ainda do nível ⁴F_{7/2} do íon Er³⁺, decaimentos não radiativos promovem a população do nível ²H_{11/2}, dando origem a emissão em 525 nm, referente a transição ²H_{11/2} → ⁴I_{15/2}. Considera-se que o nível ⁴S_{3/2} é rapidamente populado a partir do nível ²H_{11/2}, devido a um rápido equilíbrio térmico entre esses níveis acoplados, permitindo, assim, a forte emissão em 545 nm que está relacionado a transição ⁴S_{3/2} →

$^4\text{I}_{15/2}$ [6,10,11,12]. Observa-se que a despopulação do nível $^2\text{H}_{11/2}$ é afetado por dois fatores, o primeiro está relacionado ao processo de transferência de energia, enquanto que o segundo é referente ao rápido equilíbrio térmico que promove a população do nível $^4\text{S}_{3/2}$. Portanto, isso explica o comportamento observado nos espectros de emissão dos fósforos vítreos codopados, onde verificou-se que a emissão em 525 nm decai mais rapidamente comparado a emissão em 545 nm (vide figura 3.10).

A partir do nível $^4\text{S}_{3/2}$, ocorre um decaimento não radiativo por multifônons, populando o nível $^4\text{F}_{9/2}$ de onde origina-se a emissão em 660 nm devido a transição $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. Há também a ocorrência de mais um decaimento não radiativo por multifônons causando a população do nível $^4\text{I}_{9/2}$, dando origem a emissão em 850 nm representada pela transição $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$.

As emissões provenientes do Dy^{3+} sofrem efeitos consideráveis devido transferência de energia $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Dy}^{3+}$ através dos mecanismos:

1. $\text{Er}^{3+}[^4\text{F}_{5/2}] + \text{Dy}^{3+}[^6\text{H}_{15/2}] \rightarrow \text{Er}^{3+}[^4\text{I}_{15/2}] + \text{Dy}^{3+}[^4\text{I}_{15/2}]$
2. $\text{Er}^{3+}[^4\text{F}_{7/2}] + \text{Dy}^{3+}[^6\text{H}_{15/2}] \rightarrow \text{Er}^{3+}[^4\text{I}_{15/2}] + \text{Dy}^{3+}[^4\text{F}_{9/2}]$

Os quais representam duas possíveis rotas de transferência de energia para popular os níveis $^4\text{I}_{15/2}$ e $^4\text{F}_{9/2}$ do Dy^{3+} . Ainda sobre a análise da figura 3.14, pode-se observar um decaimento não radiativo por multifônons do nível $^4\text{I}_{15/2}$ para o nível $^4\text{F}_{9/2}$, o que contribui para o aumento de população do nível $^4\text{F}_{9/2}$, de onde ocorrem as emissões do Dy^{3+} na região visível: em 484 nm ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$), 575 nm ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$), 666 nm ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$) e no infravermelho próximo, em 754 nm ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$). O mecanismo responsável por estes processos de transferência de energia é, principalmente, de natureza dipolo-dipolo elétrico [12,13].

Observar a dinâmica temporal dos níveis emissores afetados diretamente pelo processo de transferência de energia $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Dy}^{3+}$, nos ajudará a comprovar e modelar os mecanismos que foram propostos como possíveis rotas para popular o nível emissor do íon Dy^{3+} . A seção seguinte concentra-se em discutir os resultados obtidos com relação a essa dinâmica temporal para os grupos de amostras codopadas. Ao investigar a dinâmica temporal de população dos níveis emissores com as amostras codopadas, os resultados mais interessantes que podem ser esperados são: a redução do tempo de vida da emissão

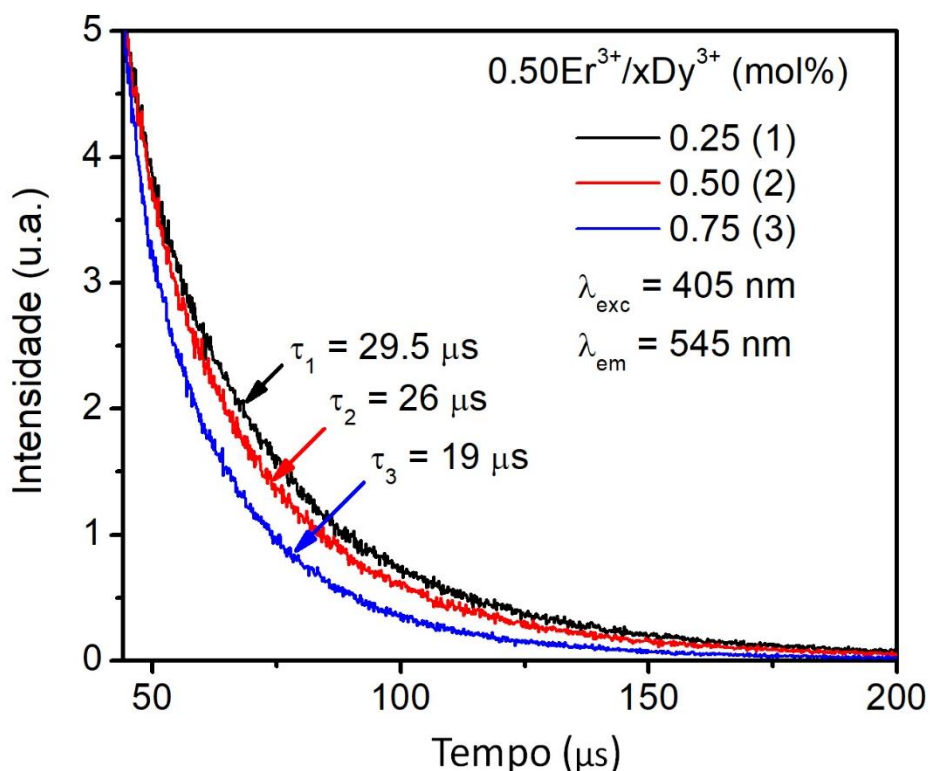
em 545 nm para o grupo que assume concentração fixa de Er^{3+} e um aumento do tempo de vida da emissão em 575 nm para o grupo com concentração fixa de Dy^{3+} .

3.2.4 Espectroscopia resolvida no tempo

Com o intuito de investigar a dinâmica envolvida no processo de emissão de luminescência por meio da transferência de energia $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Dy}^{3+}$, analisamos a evolução temporal das emissões do Er^{3+} : 545 nm [$^4\text{S}_{3/2}$] e do Dy^{3+} : 575 nm [$^4\text{F}_{9/2}$] nos fósforos vítreos codopados sob excitação de 405 nm.

Na figura 3.15 são mostrados os resultados obtidos para o grupo que assume concentração fixa de Er^{3+} e variável para o Dy^{3+} . As análises indicaram uma diminuição significativa no tempo de vida radiativo do Er^{3+} em função da concentração do Dy^{3+} . Verificou-se uma redução de aproximadamente 35% no tempo de vida do nível $^4\text{S}_{3/2}$ do Er^{3+} com o aumento de concentração do Dy^{3+} de 0.25 mol% para 0.75 mol%.

Figura 3.15: Curva de decaimento do tempo de vida do nível $^4\text{S}_{3/2}$ do Er^{3+} em função da concentração do Dy^{3+} .



Fonte: Autor, 2019.

Para o grupo com a concentração fixa de Dy^{3+} e variável para o Er^{3+} , observou-se um pequeno aumento do tempo de vida do Dy^{3+} , referente ao nível $^4\text{F}_{9/2}$, com o aumento de concentração do Er^{3+} de 0.25 mol% para 0.75 mol%. A pequena variação do tempo de vida observado nesse último está de acordo com a variação de intensidade dos espectros de emissão da figura 3.13, onde verificou-se pequenas variações de intensidade com o aumento de concentração do Er^{3+} na emissão em 575 nm do Dy^{3+} . Embora essa variação tenha sido extremamente pequena, devido a concentração dos íons, verifica-se que há a manifestação da transferência de energia.

Esses resultados tornam-se evidentes se lembramos da subseção 2.5, referente as discussões sobre transferência de energia. Vimos que a probabilidade de ocorrer uma transferência de energia, para o caso dipolo-dipolo, depende fortemente do inverso da sexta potência da distância entre os íons, podendo essa última ser minimizada em função da concentração dos íons, de acordo com a equação 2.14 [7,9]. Portanto, pode-se inferir que a concentração é inversamente proporcional à distância entre os íons, quando inseridos em um determinado volume. Assim, a probabilidade de ocorrência da transferência de energia aumenta com o aumento de concentração. Logo, se a taxa de transferência de energia aumenta, conseqüentemente o tempo de vida dos íons sofrem maiores variações com o aumento de concentração.

Os resultados obtidos pelas medidas do tempo de vida são uma assinatura da presença da transferência de energia entre os íons e demonstram o importante desempenho das rotas de transferência de energia propostas para popular o nível $^4\text{F}_{9/2}$ do íon Dy^{3+} .

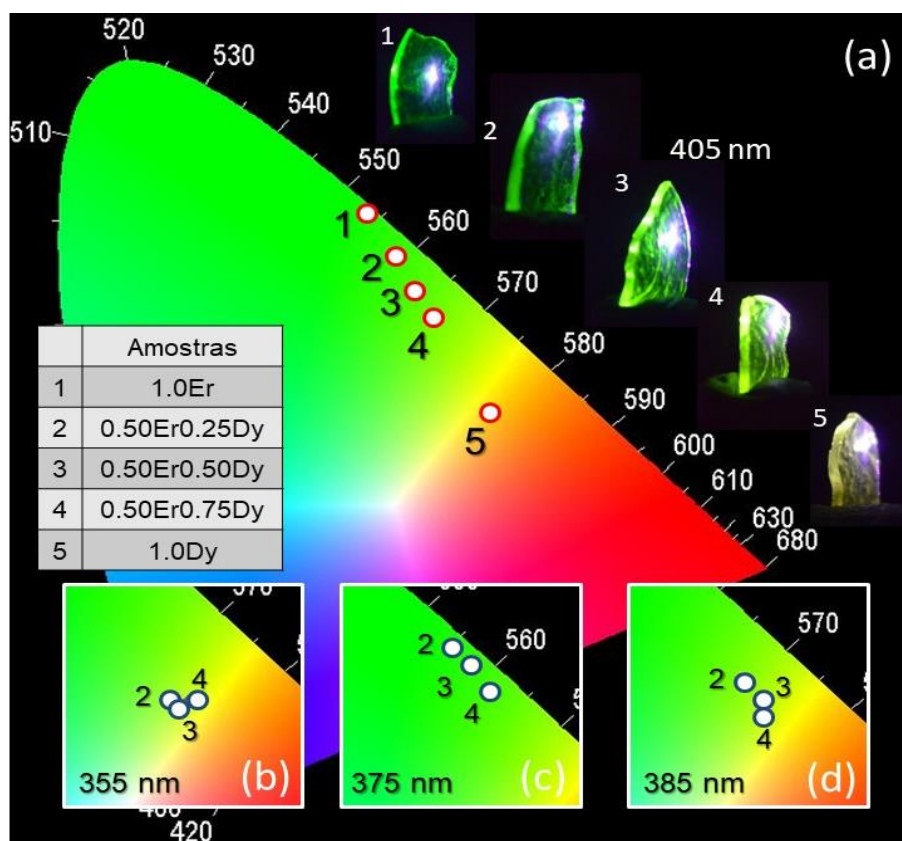
3.2.5 Diagrama de cores

Uma vez entendido o processo de transferência de energia no sistema vítreo $80\text{PbGeO}_3:10\text{PbF}_2:10\text{CdF}_2$ codopado com os íons de Er^{3+} e Dy^{3+} sob excitação UV/Azul, o passo seguinte foi estudar o comportamento deste sistema do ponto de vista para aplicação. Dessa forma, as coordenadas de cromaticidade da cor de todas as amostras foram calculadas e a luminescência total emitida pelos fósforos vítreos codopados foi analisada. As coordenadas de cor indicam a posição exata da luminescência emitida pelas amostras e, portanto, fornecem informações da tonalidade e temperatura de cor assumida por cada uma. Compreender o comportamento da luminescência das amostras a partir do

diagrama de cromaticidade CIE-1931, é viável na identificação da melhor combinação espectral que proporcione um melhor índice de reprodução de cor a baixas temperaturas para a produção de fósforos dopados com íons TRs^{3+} . De modo geral, os resultados mostraram que a tonalidade de cor da luz total emitida pelas amostras sofre variações compreendidas na região do verde ao amarelo.

A figura 3.16 retrata os resultados observados para os fósforos vítreos dopados com concentração fixa de Er^{3+} e variando a concentração de Dy^{3+} para diferentes comprimentos de onda de excitação. As amostras e seus respectivos perfis de luminescência observados em laboratório sob excitação de 405 nm são identificados pelos números 1,2,3,4 e 5.

Figura 3.16: Diagrama de cromaticidade CIE-1931 das cores obtidas para os fósforos dopados com a concentração fixa de Er^{3+} e variável para o Dy^{3+} sob excitação em: (a) 405 nm, (b) 355 nm, (c) 375 nm e (d) 385 nm.



Fonte: Autor, 2019.

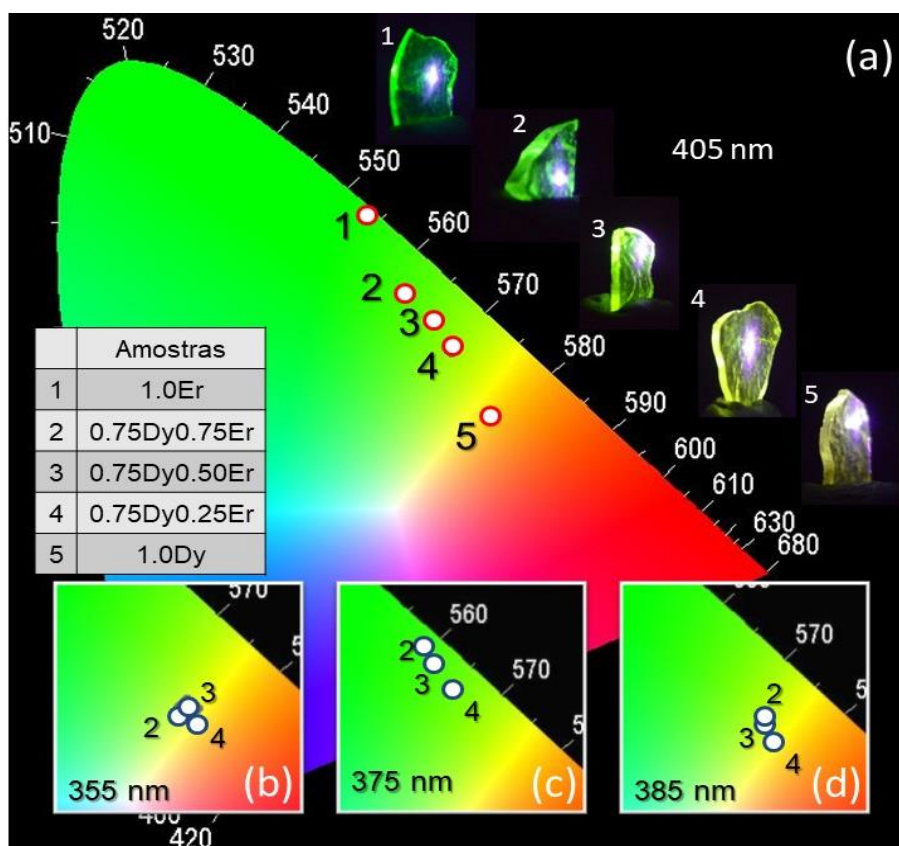
Observa-se que sob excitação de 405 nm (figura 3.16(a)) e 375 nm (figura 3.16(c)) o aumento de concentração do Dy^{3+} desloca a tonalidade de cor emitida pelos fósforos da região verde em direção a região verde-amarelada. É importante notar que a excitação em

405 nm promove um deslocamento maior para a região do verde-amarelada em relação a excitação em 375 nm.

Por outro lado, a excitação em 355 nm (figura 3.16(b)) e 385 nm (figura 3.16(d)) produz a transição da tonalidade de cor da luz emitida pelas amostras para uma região mais amarelada com o aumento de concentração do Dy^{3+} . Isso ocorre devido aos comprimentos de onda de excitação serem mais vantajosos para o aumento da intensidade de emissão do Dy^{3+} .

A figura 3.17 mostra, nos mesmos moldes do esquema ilustrado anteriormente, os resultados observados para a tonalidade de cor assumido pelo grupo de amostras com a concentração fixam de Dy^{3+} e variável para o Er^{3+} , sob influência dos diferentes comprimentos de onda de excitação. É possível observar que sob excitação de 405 nm (figura 3.17(a)) e 375 nm (figura 3.17(b)) o aumento de concentração do Er^{3+} produz variações na tonalidade de cor da luz da região amarelo-esverdeada em direção a região verde.

Figura 3.17: Diagrama de cromaticidade CIE-1931 das cores obtidas para os fósforos dopados com a concentração fixa de Dy^{3+} e variável para o Er^{3+} sob excitação em: (a) 405 nm, (b) 355 nm, (c) 375 nm e (d) 385 nm.



Fonte: Autor, 2019.

No entanto, quando excitadas pelos comprimentos de onda em 355 nm (figura 3.17(b)) e 385 nm (figura 3.17(d)) a tonalidade de cor assumida pelas amostras desloca-se em direção a região amarela-esverdeada com o aumento da concentração de Er³⁺.

Deve-se ainda observar que a pequena variação no deslocamento da tonalidade de cor é decorrente das baixas e próximas concentrações assumidas pelas amostras. No entanto, essa variação pode ser aumentada em função do comprimento de onda de excitação. A exemplo disso, observa-se os grupos de amostras sob excitação em 405 nm e 375 nm. As excitações em 355 nm e 385 nm concentram e deslocam as variações da tonalidade de cor da luminescência em direção a região de menor temperatura, isso pode ser observado através dos resultados obtidos para as temperaturas de cor correlacionadas.

Pode-se ver na tabela 3.1 e 3.2 as coordenadas CIE-1931 e as temperaturas de cor correlacionadas (CCT) de todas as amostras codopadas para diferentes concentrações e comprimentos de onda de excitação. As temperaturas de cor abrangem variações no intervalo de 5470 a 3000 K.

Tabela 3.1: Coordenadas e temperatura de cor da luz emitida pelos fósforos vítreos codopados com a concentração fixa de Er³⁺ e variável para o Dy³⁺ para os diferentes comprimentos de onda de excitação.

$\lambda_{exc} = 405 \text{ nm}$	CIE – x, y	CCT(K)
0.50Er ³⁺ /0.25Dy ³⁺	(0.34; 0.61)	5135
0.50Er ³⁺ /0.50Dy ³⁺	(0.37; 0.57)	4625
0.50Er ³⁺ /0.75Dy ³⁺	(0.38; 0.54)	4256
$\lambda_{exc} = 375 \text{ nm}$	CIE – x, y	CCT(K)
0.50Er ³⁺ /0.25Dy ³⁺	(0.32; 0.61)	5465
0.50Er ³⁺ /0.50Dy ³⁺	(0.34; 0.61)	5162
0.50Er ³⁺ /0.75Dy ³⁺	(0.36; 0.59)	4798
$\lambda_{exc} = 355 \text{ nm}$	CIE – x, y	CCT(K)
0.50Er ³⁺ /0.25Dy ³⁺	(0.39; 0.45)	3390
0.50Er ³⁺ /0.50Dy ³⁺	(0.39; 0.44)	3295
0.50Er ³⁺ /0.75Dy ³⁺	(0.40; 0.45)	3234
$\lambda_{exc} = 385 \text{ nm}$	CIE – x, y	CCT(K)
0.50Er ³⁺ /0.25Dy ³⁺	(0.39; 0.51)	4004
0.50Er ³⁺ /0.50Dy ³⁺	(0.41; 0.49)	3536

0.50Er ³⁺ /0.75Dy ³⁺	(0.42; 0.47)	3088
--	--------------	------

Fonte: Autor, 2019.

Tabela 3.2: Coordenadas e temperatura de cor da luz emitida pelos fósforos vítreos codopados com a concentração fixa de Dy³⁺ e variável para o Er³⁺ para os diferentes comprimentos de onda de excitação.

$\lambda_{exc} = 405 \text{ nm}$	CIE – x, y	CCT(K)
0.75Dy ³⁺ /0.25Er ³⁺	(0.40; 0.51)	3786
0.75Dy ³⁺ /0.50Er ³⁺	(0.38; 0.54)	4256
0.75Dy ³⁺ /0.75Er ³⁺	(0.36; 0.57)	4739
$\lambda_{exc} = 375 \text{ nm}$	CIE – x, y	CCT(K)
0.75Dy ³⁺ /0.25Er ³⁺	(0.38; 0.56)	4440
0.75Dy ³⁺ /0.50Er ³⁺	(0.36; 0.59)	4797
0.75Dy ³⁺ /0.75Er ³⁺	(0.35; 0.61)	5075
$\lambda_{exc} = 355 \text{ nm}$	CIE – x, y	CCT(K)
0.75Dy ³⁺ /0.25Er ³⁺	(0.42; 0.44)	3027
0.75Dy ³⁺ /0.50Er ³⁺	(0.41; 0.45)	3234
0.75Dy ³⁺ /0.75Er ³⁺	(0.40; 0.44)	3231
$\lambda_{exc} = 385 \text{ nm}$	CIE – x, y	CCT(K)
0.75Dy ³⁺ /0.25Er ³⁺	(0.43; 0.45)	2923
0.75Dy ³⁺ /0.50Er ³⁺	(0.42; 0.47)	3376
0.75Dy ³⁺ /0.75Er ³⁺	(0.42; 0.48)	3389

Fonte: Autor, 2019.

4.2.6 Conclusões

Nesse capítulo apresentamos e discutimos os resultados do estudo espectroscópico do sistema vítreo a base de 80PbGeO₃:10PbF₂:10CdF₂ dopado com os íons de Er³⁺ e Dy³⁺. Através das técnicas descritas na seção 2.7 do capítulo 2, as propriedades luminescentes e o processo de transferência de energia entre os íons de Er³⁺ e Dy³⁺ sob excitação UV/Azul foram analisados.

Os resultados espectroscópicos mostraram que o sistema vítreo codopado produz luz visível nas regiões azul (484 nm), verde (525 nm e 545 nm), amarelo (575 nm) e vermelho (660 nm e 666 nm) com um perfil espectral de luminescência versátil que pode ser ajustado em função da concentração e do comprimento de onda de excitação. Com às análises do diagrama de cromaticidade, ficou observado que a excitação em 355 nm e 385 nm desloca a tonalidade de cor da luz emitida pelos fósforos para a região de menor temperatura de cor, em torno de 3000 K a 4000 K, isso mostra o grande potencial deste sistema para aplicações em dispositivos fotônicos, tais como fontes de iluminação para a geração de luz visível no estado sólido. Além do mais, a versatilidade do perfil espectral sinaliza para a utilização deste sistema em possíveis aplicações para telas multicoloridas.

Por outro lado, as propriedades luminescentes desse sistema podem ser otimizadas pelo processo de transferência de energia ressonante não radiativa $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Dy}^{3+}$, onde seus efeitos foram demonstrados por meio dos espectros de emissão e medidas de tempo de vida. Foi possível identificar duas rotas de transferência de energia que desempenham o importante papel do íon Er^{3+} para a popular os níveis de energia do íon Dy^{3+} . Dentre elas: $\text{Er}^{3+}[^4\text{F}_{5/2}] + \text{Dy}^{3+}[^6\text{H}_{15/2}] \rightarrow \text{Er}^{3+}[^4\text{I}_{15/2}] + \text{Dy}^{3+}[^4\text{I}_{15/2}]$ responsável por popular o nível $^4\text{I}_{15/2}$ e $\text{Er}^{3+}[^4\text{F}_{7/2}] + \text{Dy}^{3+}[^6\text{H}_{15/2}] \rightarrow \text{Er}^{3+}[^4\text{I}_{15/2}] + \text{Dy}^{3+}[^4\text{F}_{9/2}]$ populando o nível $^4\text{F}_{9/2}$, ocasionando assim um aumento de intensidade das bandas de emissão do Dy^{3+} na região azul (484 nm) e amarelo (575 nm), sendo esta segunda a mais afetada pelo processo de transferência de energia. Dessa forma, as emissões do Dy^{3+} podem ser ajustadas variando-se a concentração do Er^{3+} .

Na literatura, embora não exista um consenso na identificação do íon doador e aceitador, comumente associa-se que a transferência de energia entre esses íons em matrizes vítreas, quando excitados por fontes que operem na região UV, ocorre nos níveis $^4\text{F}_{7/2} [\text{Er}^{3+}] \rightarrow ^4\text{F}_{9/2} [\text{Dy}^{3+}]$, tal fato também ficou evidenciado em nosso trabalho. Isso significa que nossos resultados estão de acordo com o que se tem observado na literatura. No entanto, conseguimos também identificar uma outra possível rota de transferência de energia envolvendo os níveis $^4\text{F}_{5/2} [\text{Er}^{3+}] \rightarrow ^4\text{I}_{15/2} [\text{Dy}^{3+}]$ que contribui significativamente para popular o nível $^4\text{F}_{9/2}$ do Dy^{3+} e que ainda não foi observada na literatura.

Portanto, este estudo espectroscópico mostrou que estes fósforos vítreos codopados com os íons de Er^{3+} e Dy^{3+} produzem luz visível com baixa temperatura de cor correlacionada, e que essa luz emitida pode ser otimizada através do processo de transferência de energia $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Dy}^{3+}$.

5. Referências

- [1] GOUVEIA-NETO, A. S. *Light emission properties of lanthanide-doped novel optical glasses for application in photonic devices*. Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife – 52171/900 – PE – Brasil.
- [2] SILVA, F. R. G.; CAPELO, R. G.; ALBUQUERQUE, R. Q. *Recent advances in lanthanide spectroscopy in Brazil*. Journal of Luminescence, v. 170, p. 472-483, 2016.
- [3] SOUSA FILHO, P. C.; LIMA, J. F.; SERRA, O. A. *From lighting to photoprotection: fundamentals and applications of rare earth materials*. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 26, n. 12, p. 2471-2495, 2015.
- [4] DIGONNET, M. J. F. *Rare earth doped fiber lasers and amplifier*, Marcel Dekker, Inc, NY (1993).
- [5] VALEUR, B. *Molecular Fluorescence: Principles And Applications*, Wiley VCH, USA, 2002.
- [6] LI, Ai-Hua et al. Enhanced green upconversion emission of Er^{3+} through energy transfer by Dy^{3+} under 800 nm femtosecond-laser excitation. Optics letters, v. 33, n. 7, p. 693-695, 2008.
- [7] POWELL, R. C. *Physics of solid-state laser materials*. Springer Science & Business Media, 1998.
- [8] M. Pollnau, D. R. Gamelin, S. R. Lüthi, H. U. Güdel, and M. P. Hehlen, Phys. Rev. B 61, 3337 (2000).
- [9] BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. *Luminescent Materials*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1994.
- [10] ZHANG, F. et al. Visible luminescence properties of Er^{3+} - Dy^{3+} codoped tellurite glasses. Applied Physics A, v. 101, n. 4, p. 777-780, 2010.
- [11] DESHMUKH, P. et al. *Effect of Er and Dy on IR-visible up-conversion luminescence properties of $(\text{Er}_{0.01}\text{Dy}_{0.01}\text{La}_{0.01}\text{Zr}_{0.02}\text{Y}_{0.95})\text{2O}_3$ transparent ceramic*. Ceramics International, v. 43, n. 16, p. 14257-14262, 2017.
- [12] JOSHI, B. C.; LOHANI, R.; PANDE, B. *Energy transfer between optically excited Dy^{3+} and Er^{3+} ions in zinc phosphate glass*. 2001.
- [13] HAI, G.; MIN, Y.; WEIPING, Z. *Upconversion of Er^{3+} Ions in $\text{LiKGdF}_5: \text{Er}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ Single Crystal Produced by Infrared and Green Laser*. Journal of Rare Earths, v. 24, n. 6, p. 740-744, 2006.

CAPÍTULO IV

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Nesta dissertação investigamos as propriedades luminescentes e o processo de transferência de energia entre os íons de Er^{3+} e Dy^{3+} como dopantes em vidros fluorogermanatos.

Estudamos as características do fenômeno da luminescência proveniente dos íons Er^{3+} e Dy^{3+} incorporados na matriz $80\text{PbGeO}_3:10\text{PbF}_2:10\text{CdF}_2$ sob diferentes aspectos, tais como em função da concentração dos íons e do comprimento de onda de excitação. Para os fósforos codopados, observou-se na região visível do espectro bandas de emissão bem definidas em 484 nm (azul), 525 nm - 545 nm (verde), 575 (amarelo) e 660 nm - 666nm (vermelho) que sofrem variações com a concentração de dopantes, como também com o comprimento de onda de excitação. Com o diagrama de cromaticidade CIE-1931 verificou-se que o sistema é capaz de produzir luz visível com baixa temperatura de cor.

Os resultados ainda demonstraram que a redução da intensidade do Er^{3+} para o grupo de amostras $0.50\text{Er}^{3+}/x\text{Dy}^{3+}$ ($x = 0.25; 0.50$ e 0.75), assim como também o aumento da intensidade do Dy^{3+} no grupo $0.75\text{Dy}^{3+}/x\text{Er}^{3+}$ ($x = 0.25; 0.50$ e 0.75) está associado ao processo de transferência de energia ressonante $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Dy}^{3+}$. Os efeitos deste processo foram observados qualitativamente a partir dos espectros de luminescência e avaliados quantitativamente por valores de tempo de vida, onde os resultados observados corroboraram com o comportamento obtido nos espectros de emissão. Com isso foi possível propor dois mecanismos de transferência de energia que mostram a importante contribuição do Er^{3+} para popular os níveis de energia do Dy^{3+} .

A literatura evidencia que este sistema é um dos que ainda é pouco explorado, assim, esse mesmo estudo pode ser realizado em outras matrizes hospedeiras, com viés de analisar processos ópticos e a otimização da luminescência pelo processo de transferência de energia entre os íons de Er^{3+} e Dy^{3+} para outras concentrações ou até mesmo com a adição de um terceiro dopante. Nesse sentido, para trabalhos futuros propõe-se investigar estes processos de transferência de energia em amostras triplamente dopadas Er^{3+} - Dy^{3+} - Yb^{3+} sob excitação UV. Assim, pode-se explorar, em termos de

eficiência, a interação entre os íons Er^{3+} e Dy^{3+} sob os efeitos da grande seção de choque de absorção do Yb^{3+} . Por outro lado, embora o sistema $80\text{PbGeO}_3:10\text{PbF}_2:10\text{CdF}_2$ codopado com $\text{Er}^{3+}\text{-Dy}^{3+}$ não tenha produzido luz branca, observa-se que entre o seu perfil espectral estão as emissões na região vermelho, verde e azul, e sabe-se que a combinação dessas emissões pode gerar luz branca. Dessa forma, pode ser que, sob os efeitos do Yb^{3+} , uma combinação adequada de concentração destes íons com o comprimento de onda de excitação, leve o sistema triplamente dopado a produzir luz branca.

PUBLICAÇÃO E TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS DURANTE O PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

Artigo publicado em periódico:

SOUSA, J. F.; ALVES, R.T.; REGO-FILHO, F.G.; GOUVEIA-NETO, A.S. Erbium-to-dysprosium energy-transfer mechanism and visible luminescence in lead-cadmium-fluorogermanate glass excited at 405 nm. **Chemical Physics Letters**, 2019. 28–32. doi:10.1016/j.cplett.2019.03.017.

Trabalhos apresentados em eventos

1.

SOUSA, J. F.; ALVES, R. T.; REGO FILHO, F. A.; GOUVEIA NETO, A. S. “Geração de luz visível fria e transferência de energia $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Dy}^{3+}$ em vidros fluorogermanatos. In: I Simpósio Nacional de Física e suas Aplicações, 2018, Arapiraca - Al.

2.

SOUSA, J. F.; ALVES, R. T.; REGO FILHO, F. A.; GOUVEIA NETO, A. S. “GERAÇÃO DE LUZ VISÍVEL FRIA E TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Dy}^{3+}$ EM VIDROS FLUOROGERMANATOS. In: XI Workshop da Pós-Graduação em Física, 2018, UFAL - Maceió - Al.

ANEXO I - CÓPIA DO TRABALHO PUBLICADO



Research paper

Erbium-to-dysprosium energy-transfer mechanism and visible luminescence in lead-cadmium-fluorogermanate glass excited at 405 nm

J.F. Sousa, R.T. Alves, F.G. Rego-Filho*, A.S. Gouveia-Neto

Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Av. Lourival de Melo Mota, s/n. ZIP Code, 57072-900 Maceió, AL, Brazil

HIGHLIGHTS

- Observation and evaluation of Er-to-Dy energy-transfer in glass.
- Generation of tunable light of low CCT.
- New glassy host for LED-based white light emitting phosphor.

ARTICLE INFO

Keywords:
Visible-light
Rare-earth
Energy-transfer
Glass

ABSTRACT

Erbium-to-dysprosium energy-transfer and visible luminescence in the blue, green, yellow, red, and NIR is reported in $\text{PbGeO}_3:\text{PbF}_2:\text{CdF}_2$ glass under 405 nm excitation. Absorption and excitation spectra were examined in the UV–VIS–IR spectral region. Emission showed a decrease in the Er^{3+} emissions around 520 and 545 nm when Dy^{3+} was added to the host matrix, while the Dy^{3+} emission around 576 nm (${}^4\text{F}_{9/2} - {}^6\text{H}_{13/2}$) increased concomitantly. The recorded lifetime for Er^{3+} emissions also decreased, as Dy^{3+} concentration was increased for fixed Er^{3+} content. No similar behavior was observed when Er^{3+} concentration varied, confirming a one-way Er^{3+} -to- Dy^{3+} energy transfer mechanism.

1. Introduction

The study of rare-earth (RE) doped solid-state materials have continuously grown over the last decades, and still remains an active research field. Amongst the reasons supporting this interest are their sharp, intense and diverse UV–VIS–NIR luminescence bands. Consequently, the optical properties RE-doped glasses, crystals, and nanoparticles set the stage for several applications in optical devices technology, such as: laser gain media, optical amplifiers, optical data storage, multicolor displays, illumination technology, infrared sensors, biomedical diagnosis, etc. [1–6]. Specifically, solid-state lighting has drawn much attention over recent years, owing to the possibility to combine different proportions of RE ions to produce white light [7].

In codoped systems, the optical properties of single dopants are affected by mutual interactions, originated mainly by energy-transfer mechanisms [5,8,9]. As a result, the transitions from single ions can be enhanced or weakened [10], and in some cases, previously unobserved yet possible emissions may arise when the ions are combined [11,12]. Due to the development of new pump sources and excitation schemes, the generated output light presents new properties that demand

investigation [11]. Advances in materials science technology is also important to consider, since the luminescence properties strongly depend on host characteristics, such as refractive index, transparency spectral region and, most importantly, the maximum phonon energy [13–15]. It is well-known that in materials possessing lower phonon energies, the non-radiative (multiphonon) transition rates are inhibited, leading to the enhancement the luminescence quantum yield [16,17]. In this context, fluorogermanate glasses is an interesting material because of its relative low maximum phonon energy ($\leq 800 \text{ cm}^{-1}$), and applications using this host, doped with different rare-earth ions, has been reported elsewhere [12,18–21].

The properties of trivalent erbium and dysprosium (Er^{3+} and Dy^{3+}) have widely been reported in the literature. Single Er^{3+} or codoped $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ systems present strong green and red luminescence. Also, erbium's infrared emission around 1.5 μm have extensively been used in fiber optics amplifiers [22,23]. On the other hand, Dy^{3+} is greatly known for its strong blue, yellow, and also red emissions [24–28]. It is known that RGB is a color system used to reproduce white light through the combination of three primary colors. Although the combination of Er^{3+} and Dy^{3+} has the possibility to emit the RGB primary

* Corresponding author.

E-mail address: francisco.rego@fis.ufal.br (F.G. Rego-Filho).<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.03.017>

Received 12 December 2018; Received in revised form 6 March 2019; Accepted 7 March 2019

Available online 12 March 2019

0009-2614/© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

components, only a few investigations evaluated the optical properties of the Er-Dy codoped system, and little is known about their mutual interactions. For example, some studies report the Dy^{3+} ion as the donor and Er^{3+} as the acceptor [24–26], while others report a contrary donor/acceptor relationship [27,28]. In order to understand the optical properties of $\text{Er}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ codoped systems, it is important to identify the energy-transfer pathways and their effect upon the characteristic emissions from erbium-dysprosium codoped phosphors.

In this paper, the energy-transfer processes between Er^{3+} and Dy^{3+} are investigated by evaluating the behavior of emitted intensities, and their decay times, as function of the dopant concentrations, when excited at 405 nm.

2. Experimental

The fluorogermanate glass samples used in this work were prepared with a composition of 80% PbGeO_3 :10% PbF_2 :10% CdF_2 and has already been described in detail elsewhere [29,30]. It suffices to say that the glass matrix exhibits very good optical quality, low optical attenuation in the 0.4–5 μm spectral region, stability against atmospheric moisture, and high solubility, allowing the incorporation of high lanthanide concentrations. This glass host is also non-hygroscopic, possess high thermal stability against crystallization, and present a maximum phonon energy of 800 cm^{-1} . Two codoped sample groups were prepared, one with fixed Er^{3+} concentration (0.50 Er/xDy, $x = 0.25, 0.50, 0.75$), and other with fixed Dy^{3+} concentration (0.75 Dy/xEr, $x = 0.25, 0.50, 0.75$). Single-doped samples with 1.0 Er^{3+} and 1.0 Dy^{3+} were also prepared and analyzed. All concentrations are presented in mol%.

Optical absorption measurements were performed at room temperature in the 400–1800 nm range using a LAMBDA 1050 UV/VIS/NIR spectrophotometer (Horiba, Japan). Excitation spectra of the single doped samples were collected in the range from 330 to 500 nm, using a spectrofluorometer, (TCSPC Nanolog, Horiba), aiming at the most intense band of each ion ($\text{Er}^{3+} - 545 \text{ nm}$, $\text{Dy}^{3+} - 576 \text{ nm}$). For the luminescence measurements, a laser source at 405 nm (OBIS, Coherent), was employed. The luminescence signals were collected and directed into a fiber integrated UV–VIS–NIR spectrograph (HR 4000, Ocean Optics), with spectral resolution $< 1.0 \text{ nm}$, operating in the 200–1130 nm spectral range.

The time-resolved measurement system consisted of a spectrofluorometer (TCSPC Nanolog, Horiba), a pulsed pump lamp (FL1040-1457B-3714, Horiba) fixed at 405 nm, a spectrometer (iHR 320, Horiba) connected to a data acquisition module (SpectrAcq2, Horiba), and a photomultiplier tube detector. The following time-resolved spectroscopy measurements were performed for the 545 and 576 nm emission bands, using proper bandpass filters. The lifetimes of these transitions were measured in both codoped sample groups using the expression $\tau_{\text{eff}} = \int_0^\infty [I_{\text{em}}(t)dt]/I_{\text{em}}(0)$ [31,32], where τ_{eff} is the calculated effective lifetime, $I_{\text{em}}(t)$ is the time-dependent emission intensity and $I_{\text{em}}(0)$ is the emission intensity at $t = 0$.

3. Results and discussion

Fig. 1 shows the absorption spectra of the single-doped samples and a Er/Dy codoped sample.

Both ions present transitions in the blue region of the spectrum, around 455 nm ($\text{Er}^{3+}: {}^4\text{I}_{15/2} - {}^4\text{F}_{5/2}$; $\text{Dy}^{3+}: {}^6\text{H}_{15/2} - {}^4\text{I}_{15/2}$), 485 nm ($\text{Er}^{3+}: {}^4\text{I}_{15/2} - {}^4\text{F}_{7/2}$; $\text{Dy}^{3+}: {}^6\text{H}_{15/2} - {}^4\text{F}_{9/2}$), as well as near 800 nm ($\text{Er}^{3+}: {}^4\text{I}_{15/2} - {}^4\text{I}_{9/2}$; $\text{Dy}^{3+}: {}^6\text{H}_{15/2} - {}^6\text{F}_{5/2}$). Individually from Er^{3+} (top graph), peaks near the UV region (${}^4\text{I}_{15/2} - {}^4\text{F}_{3/2}$, 408 nm), in the green region (${}^4\text{I}_{15/2} - {}^4\text{H}_{11/2}$, 520 nm; ${}^4\text{I}_{15/2} - {}^4\text{S}_{3/2}$, 543 nm), red region (${}^4\text{I}_{15/2} - {}^4\text{F}_{9/2}$, 652 nm), and NIR (${}^4\text{I}_{15/2} - {}^4\text{I}_{9/2}$, 800 nm; ${}^4\text{I}_{15/2} - {}^4\text{I}_{11/2}$, 980 nm), are observed. In Fig. 1 (center), Dy^{3+} absorption peaks in the violet-blue region (${}^6\text{H}_{15/2} - {}^4\text{G}_{11/2}$, 421 nm), in the NIR region (${}^6\text{H}_{15/2} - {}^6\text{F}_{3/2}$, 749 nm; ${}^6\text{H}_{15/2} - {}^6\text{F}_{5/2}$, 799 nm; ${}^6\text{H}_{15/2} - {}^6\text{F}_{7/2}$, 897 nm; ${}^6\text{H}_{15/2} - {}^6\text{F}_{9/2}$, 1086 nm; ${}^6\text{H}_{15/2} - {}^6\text{F}_{11/2}$, 1266 nm; ${}^6\text{H}_{15/2} - {}^6\text{H}_{11/2}$, 1672 nm) are

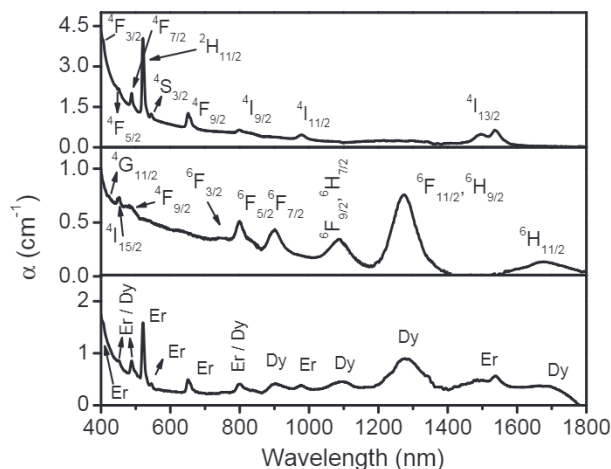


Fig. 1. Absorption spectra of the samples singly-doped with 1.0 mol% Er^{3+} (top), 1.0 mol% Dy^{3+} (center) and 0.75 mol% of Er^{3+} and Dy^{3+} (codoped, bottom).

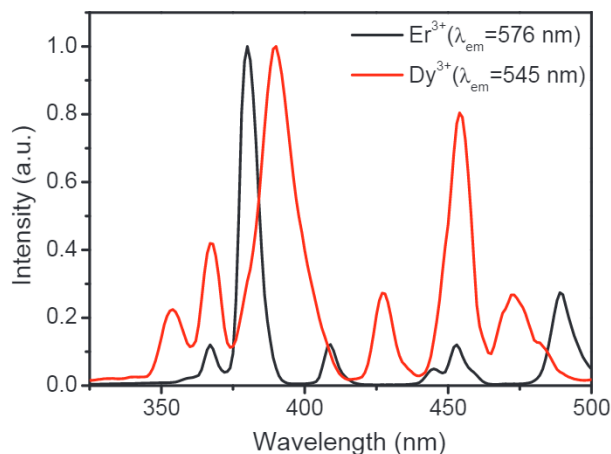


Fig. 2. Normalized excitation spectra of Er^{3+} -doped (black line) and Dy^{3+} -doped (red line) samples. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

also shown. The codoped sample (bottom) spectrum presents all the peaks from both ions combined, as expected.

Fig. 2 shows the excitation spectra for single-doped samples. The behavior of Er^{3+} main emission at 545 nm, and the Dy^{3+} main emission at 576 nm, was monitored as a function of the pump wavelength. This result is important to understand which of the active dopant is more efficiently excited by the employed pump source. It is also used to determine the energy levels of Er^{3+} and Dy^{3+} in the region above 25,000 cm^{-1} ($< 400 \text{ nm}$). We draw special attention to the lower energy bands ($500 \text{ nm} > \lambda > 405 \text{ nm}$). It can be noticed a complete band overlap around 450 nm, related to the $\text{Dy}^{3+}: {}^4\text{I}_{15/2}$ and the $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{F}_{5/2}$ levels, and an incomplete overlap near 480 nm, owing to the $\text{Dy}^{3+}: {}^4\text{F}_{9/2}$ and the $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{F}_{7/2}$ levels. These overlaps reveal a proximity of energy levels from both ions.

The emission spectra from the 0.50 $\text{Er}^{3+}/\text{xDy}^{3+}$ sample group, excited at 405 nm laser, were collected and the results are presented in Fig. 3. The spectra were normalized at a fixed Er^{3+} IR emission wavelength (850 nm, $I_{850} \equiv 1$). Since the pump photons excite the ions to the upper visible emitting energy levels, the first occurring energy transfer pathways are more likely to affect the visible bands. Therefore, this normalization procedure can better evidence any unexpected intensity variations in this region. It is worth mentioning that the emissions of single-doped samples were collected but omitted of the following discussion for the sake of simplicity. However, it suffices to say

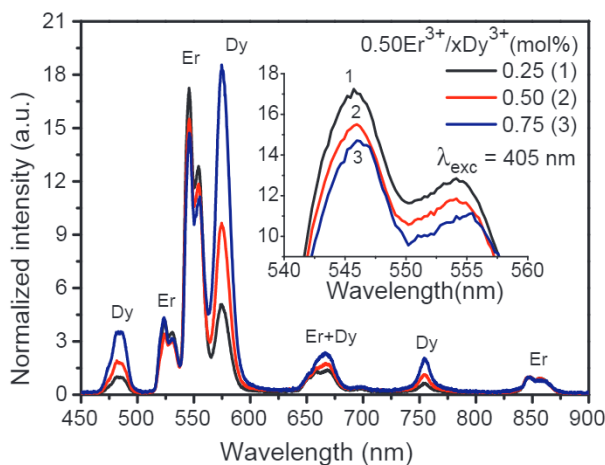


Fig. 3. Emission spectra of samples with fixed Er^{3+} and varying Dy^{3+} contents, normalized at a distant IR emission of Er^{3+} (850 nm). The inset highlights the decrease in the intensity of the 545 nm band due to energy transfer.

that they presented the same peaks depicted in Fig. 3, in spite of some slight variations in their intensities (data not shown). Such variations are expected because the pure spectra (single dopant) do not suffer the influence of mutual interactions.

In the spectral range of interest, all distinct emissions from both ions were observed: 484 nm (${}^4\text{F}_{9/2} - {}^6\text{H}_{15/2}$, Dy^{3+}), 576 nm (${}^4\text{F}_{9/2} - {}^6\text{H}_{13/2}$, Dy^{3+}), 666 nm (${}^4\text{F}_{9/2} - {}^6\text{H}_{11/2}$, Dy^{3+}), 754 nm (${}^4\text{F}_{9/2} - {}^6\text{H}_{9/2}$, Dy^{3+}), 530 nm (${}^2\text{H}_{11/2} - {}^4\text{I}_{15/2}$, Er^{3+}), 545 nm (${}^4\text{S}_{3/2} - {}^4\text{I}_{15/2}$, Er^{3+}), 660 nm (${}^4\text{F}_{9/2} - {}^4\text{I}_{15/2}$, Er^{3+}), and 850 nm (${}^4\text{I}_{9/2} - {}^4\text{I}_{15/2}$, Er^{3+}).

It should be noticed that by adding Dy^{3+} to the host matrix should not interfere in the population dynamics of Er^{3+} ions. However, the inset in Fig. 3 shows a systematic decrease in the 545 nm emission intensity. This behavior indicates a possible Er^{3+} -to- Dy^{3+} energy-transfer mechanism is taking place. Additionally, an increase of the Dy^{3+} emission at 576 nm occurred, as expected with its addition to the host matrix.

In Fig. 4, an equivalent analysis is shown for the 0.75 Dy/xEr , sample group. Since Dy^{3+} is the fixed dopant, here the emission spectra were also normalized at its distant IR emission (754 nm, $I_{754} \equiv 1$), related to the transition ${}^4\text{F}_{9/2} - {}^6\text{H}_{9/2}$. In this scenario, the intensities of dysprosium emission bands should not be altered with the addition of Erbium to the matrix, because of its fixed concentration. However, a slight increase in the 576 nm band is observed. The energy surplus causing this increasing behavior of the Dy^{3+} emission can also be

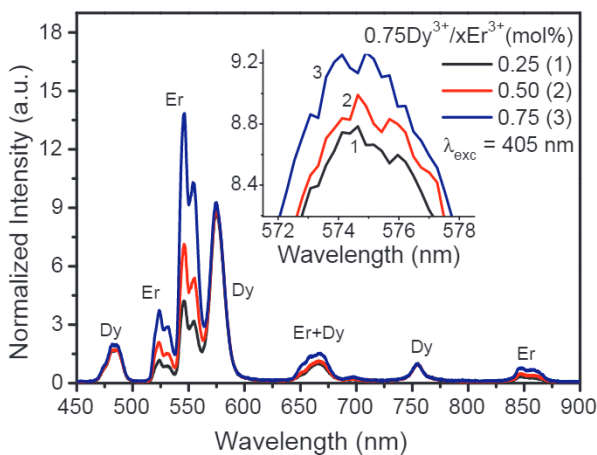


Fig. 4. Emission spectra of samples with fixed Dy^{3+} and varying Er^{3+} contents, normalized at a distant Dy^{3+} emission (754 nm). The inset highlights the increase in the 576 nm band due to energy transfer.

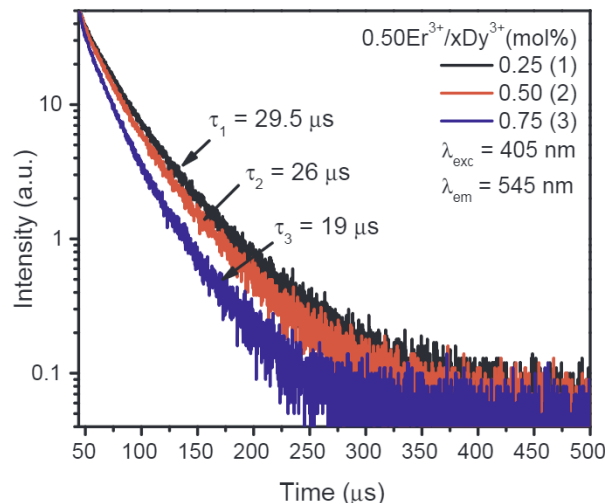


Fig. 5. Time-resolved fluorescence of the 545 nm erbium band for the $0.5\text{Er}^{3+}/\text{x}\text{Dy}^{3+}$ concentration group, in which $x = 0.25, 0.50$ and 0.75 mol%.

explained by existing energy-transfer mechanisms from erbium to dysprosium.

In order to further confirm the Er-to-Dy energy-transfer mechanism, the lifetime behavior of the ${}^4\text{F}_{9/2}$ and ${}^4\text{S}_{3/2}$ energy levels, from dysprosium and erbium respectively, was examined via time-resolved spectroscopy of their emissions at 544 nm (Er^{3+}) and 576 nm (Dy^{3+}). More specifically, Fig. 5 depicts the decay curves of erbium 544 nm band for an increasing dysprosium content. An approximately 33% decrease in the average lifetime was observed, comparing the lowest and highest Dy^{3+} concentrations. This result is interpreted as the Dy^{3+} influence on the excited-state population dynamics of the ${}^4\text{S}_{3/2}$ energy level. This conclusion ultimately confirms the Er^{3+} -to- Dy^{3+} energy transfer.

Due to the conflicting studies in the literature [24–28], the same techniques were applied to evaluate a possible energy transfer from Dy^{3+} to Er^{3+} . The decay time associated to the 576 nm emission of Dy^{3+} ions was measured for the 0.75 Dy/xEr group. The measured lifetimes were 320, 322, and 329 μs for $x = 0.25, 0.50$ and 0.75 mol% of Er^{3+} , respectively. This slight increase on the lifetime also indicates an Er^{3+} -to- Dy^{3+} energy transfer mechanism. Based on the data of Fig. 5, the Er^{3+} -to- Dy^{3+} energy transfer efficiency ($\eta_{\text{Er-Dy}}$) was calculated for the 0.50 $\text{Er}/\text{x}\text{Dy}$ group by the expression:

$$\eta_{\text{Er-Dy}} = \left(1 - \frac{\tau_{\text{Er/Dy}}}{\tau_{\text{Er}}}\right) \times 100,$$

where $\tau_{\text{Er/Dy}}$ is the 544 nm lifetime of the codoped samples and τ_{Er} is the lifetime for a single-doped sample with 0.50 mol% of Er^{3+} , estimated at $\sim 33 \mu\text{s}$. The efficiencies were calculated as 10.5%, 21% and 42.3% for $x = 0.25, 0.50$ and 0.75 mol% of Dy^{3+} , respectively. At this point, we should highlight that the conclusions presented here are based on the present $\text{PbGeO}_3:\text{PbF}_2:\text{CdF}_2$ glass matrix, when pumped at 405 nm. We suggest further studies using different pump schemes (e.g. using IR lasers to generate upconverted emissions), different pump wavelengths (i.e. taking into account the excitation spectra in Fig. 2), and also using other hosts (glasses, crystals, nanoparticles, etc.) in order to verify if this donor/acceptor relationship is maintained.

Fig. 6 shows the simplified energy-level diagram of both ions, the pump wavelength, the emission peaks, and the proposed energy-transfer routes. The diagram was proposed based on all above-mentioned results.

The excitation photons are absorbed non-resonantly, populating the ${}^6\text{P}_{5/2}$ and the ${}^4\text{I}_{13/2}$ levels of Dy^{3+} , as well as the ${}^2\text{H}_{9/2}$ level of Er^{3+} . Subsequent nonradiative decays occur from Dy^{3+} upper levels to its ${}^4\text{F}_{9/2}$, from which all its observed emissions are generated. Also, the

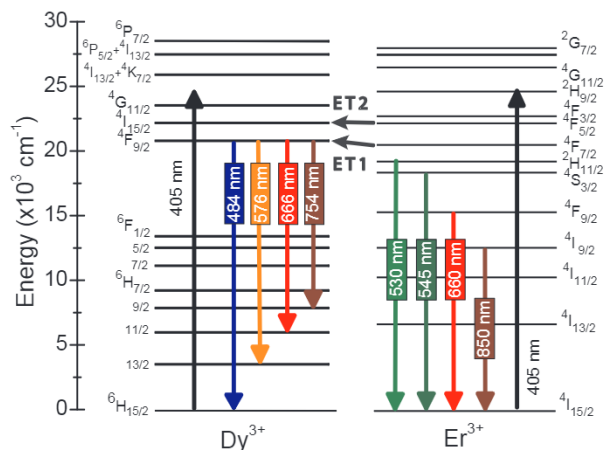


Fig. 6. Simplified energy-level diagram showing the excitation wavelength and the observed emissions in the $\text{Er}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ -codoped samples. Two energy-transfer mechanisms are indicated by the arrows in figure (ET1 and ET2).

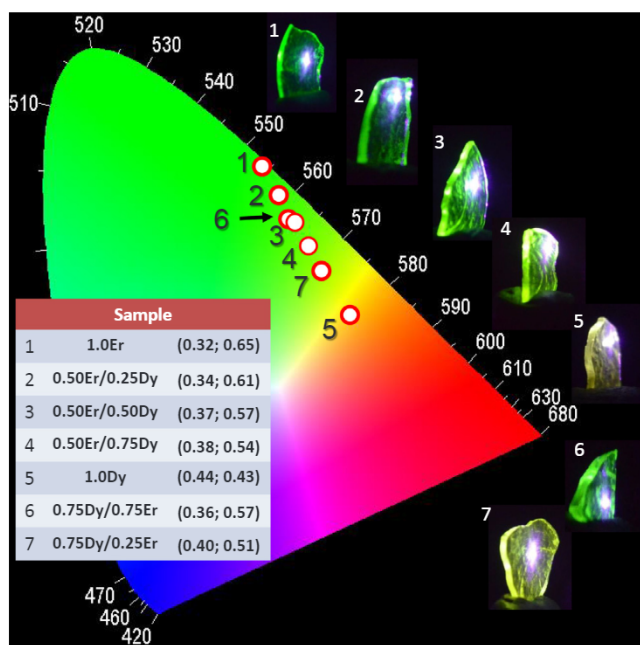


Fig. 7. CIE-1931 chromaticity diagram of the light emanating from the samples, indicating tunability across the greenish to yellowish. Inset table indicates coordinates for each sample. Photos illustrate the actual colors of the samples.

Er^{3+} upper level is depopulated nonradiatively to the green emitting levels $^2\text{H}_{11/2}$ and $^4\text{S}_{3/2}$. Multiphonon decays also occur from these levels to its lower excited states ($^4\text{F}_{9/2}$, $^4\text{I}_{9/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$ and $^4\text{F}_{13/2}$). The first two levels are responsible for the 660 and 850 nm, respectively. The other two generate well-known Er^{3+} IR emissions at 980 and 1550 nm, not observed in the spectral range of this study. The energy transfer depicted in the figure (ET1 and ET2) is nonradiative and can be described by $\text{Er}^{3+} [^4\text{F}_{7/2}] + \text{Dy}^{3+} [^6\text{H}_{15/2}] \rightarrow \text{Er}^{3+} [^4\text{I}_{15/2}] + \text{Dy}^{3+} [^4\text{F}_{9/2}]$ (ET1) and $\text{Er}^{3+} [^4\text{F}_{5/2}] + \text{Dy}^{3+} [^6\text{H}_{15/2}] \rightarrow \text{Er}^{3+} [^4\text{I}_{15/2}] + \text{Dy}^{3+} [^4\text{I}_{15/2}]$ (ET2). The first route has already been proposed in the literature, despite the little mismatch between the $^4\text{F}_{7/2}$ and $^4\text{F}_{9/2}$ energy levels [28]. The second route was proposed based on the perfect match of the $^4\text{F}_{5/2}$ and $^4\text{I}_{15/2}$. This possible to occur since the excitation populates the upper energy levels, causing the population to briefly accumulate in the $^4\text{F}_{5/2}$ level after nonradiative decays. Since ET1 and ET2 involve upper energy levels, the population dynamics of all lower emitting levels are consequently affected, as observed at 545 nm. These routes are also in

accordance with the resonant and/or quasi-resonant bands observed in Fig. 2.

The color composition of the light emanating from the single-, and co-doped samples was examined and results are portrayed in the CIE-1931 chromaticity diagram and tables depicted in Fig. 7.

As one sees, the color coordinates can be tuned by adjusting the concentration of the co-doping ions in order to enhance either greenish (Er^{3+}) or yellowish (Dy^{3+}) tone components of the overall luminescence. Furthermore, one may also tune the overall emission emanating from the samples by choosing different excitation wavelengths, in order to selective enhance the emission of one ion to the detriment of the other, as also presented in Fig. 7.

The concentrations used in this work were proposed to specifically investigate the energy transfer mechanisms, but the wavelength of the bands herein reported deserves special attention. The RGB color system, as well as the combination of yellow and blue emissions, have the possibility to compose white light. But, to definitely use this codoped system for such purpose, a more appropriate proportion of the ions must be used in order to create a balanced relation between generated intensities.

4. Conclusion

We herein reported visible luminescence in $\text{PbGeO}_3:\text{PbF}_2:\text{CdF}_2$ glass codoped with $\text{Er}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$, and energy-transfer from Er^{3+} to Dy^{3+} ions under 405 nm laser excitation. Distinct emissions around 484 nm (blue), 530 and 545 nm (green), 576 nm (yellow), 660 and 666 nm (red), as well as 754 and 850 nm IR emissions, were generated when combining both ions. The Er^{3+} -to- Dy^{3+} energy transfer was evidenced by a decrease in the erbium emitted intensity at 545 nm ($^4\text{S}_{3/2} - ^4\text{I}_{15/2}$) when Dy^{3+} ions were systematically added to the host. The time-resolved measurements showed a decrease in the lifetime of this same band, confirming the donor/acceptor relationship between the dopants. The energy-transfer pathways were established based on the proximity of the energy levels of both ions. The emissions in the visible range have strong potential applications in solid state lighting, which makes the knowledge of the donor/acceptor relationship essential when searching the optimal doping concentrations.

Acknowledgements

We are grateful to CNPq (grant 483338/2013-9), FINEP, CTInfra, Infraspq 11 and 12, and CAPES (grant PVE-AO77/2013) for the financial support to this research. The work of J. F. Sousa and R. T. Alves was supported by CAPES graduate studentships. The work of F. G. Rego-Filho was supported by a CAPES postdoctoral fellowship. The supporting agencies had no participation in the study design, data collection and analysis, the writing of the manuscript or the decision to submit.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.03.017>.

References

- [1] M. Pollnau, J.D.B. Bradley, Optically pumped rare-earth-doped Al_2O_3 distributed-feedback lasers on silicon, *Opt. Express* 26 (2018) 24164–24189, <https://doi.org/10.1364/OE.26.024164>.
- [2] J. Hu, C.R. Menyuk, C. Wei, L.B. Shaw, J.S. Sanghera, I.D. Aggarwal, Highly efficient cascaded amplification using Pr^{3+} -doped mid-infrared chalcogenide fiber amplifiers, *Opt. Lett.* 40 (2015) 3687–3690, <https://doi.org/10.1364/OL.40.003687>.
- [3] G.S. Maciel, A. Biswas, R. Kapoor, P.N. Prasad, Blue cooperative upconversion in Yb^{3+} -doped multicomponent sol-gel-processed silica glass for three-dimensional display, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 1978–1980, <https://doi.org/10.1063/1.126228>.

- [4] M. Bettinelli, Upconversion nanocrystals: bright colours ahead, *Nat. Nanotechnol.* 10 (2015) 203–204, <https://doi.org/10.1038/nnano.2015.31>.
- [5] X. Wang, Q. Liu, Y. Bu, C.-S. Liu, T. Liu, X. Yan, Optical temperature sensing of rare-earth ion doped phosphors, *RSC Adv.* 5 (2015) 86219–86236, <https://doi.org/10.1039/C5RA16986K>.
- [6] S. Gai, C. Li, P. Yang, J. Lin, Recent progress in rare earth micro/nanocrystals: soft chemical synthesis, luminescent properties, and biomedical applications, *Chem. Rev.* 114 (2013) 2343–2389, <https://doi.org/10.1021/cr4001594>.
- [7] Y. Wang, G. Zhu, S. Xin, Q. Wang, Y. Li, Q. Wu, C. Wang, X. Wang, X. Ding, W. Geng, Recent development in rare earth doped phosphors for white light emitting diodes, *J. Rare Earth.* 33 (2015) 1–12, [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60375-6](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60375-6).
- [8] L.G. Van Uitert, L.F. Johnson, Energy transfer between rare-earth ions, *J. Chem. Phys.* 44 (1966) 3514–3522, <https://doi.org/10.1063/1.1727258>.
- [9] F. Steudel, S. Loos, B. Ahrens, S. Schweizer, Quantum efficiency and energy transfer processes in rare-earth doped borate glass for solid-state lighting, *J. Lumin.* 170 (2016) 770–777, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.07.032>.
- [10] Y. Dwivedi, Anita Rai, S.B. Rai, Energy transfer in Er:Eu: Yb co-doped tellurite glasses: Yb as enhancer and quencher, *J. Lumin.* 129 (2009) 629–633, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.01.007>.
- [11] C.M. Trindade, R.T. Alves, F. de A.M.G. Rego-Filho, A.S. Gouveia-Neto, White light generation via sequential stepwise absorption and energy-transfer frequency up-conversion in Tm³⁺/Er³⁺-codoped glass, *J. Solid State Chem.* 255 (2017) 13–16, <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.07.036>.
- [12] A.C.C. Soares, F.G. Rego-Filho, L.A. Bueno, A.S. Gouveia-Neto, Energy-transfer Er³⁺ to Eu³⁺ and frequency upconversion visible emission in PbGeO₃:PbF₂:CdF₂ glass, *Chem. Phys. Lett.* 706 (2018) 367–370, <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.06.035>.
- [13] D.Q. Chen, Y.S. Wang, Y.L. Yu, P. Huang, F.Y. Weng, Novel rare earth ions-doped oxyfluoride nanocomposite with efficient upconversion white-light emission, *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 2763–2767, <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.07.003>.
- [14] J.A. Sampaio, S. Gama, M.L. Baesso, T. Catunda, Fluorescence quantum efficiency of Er³⁺ in low silica calcium aluminates glasses determined by mode-mismatched thermal lens spectrometry, *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 1594–1602, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrystsol.2005.03.047>.
- [15] V. Naresh, K. Gupta, C. Parthasaradhi Reddy, Byoung S. Ham, Energy transfer and colour tunability in UV light induced Tm³⁺/Tb³⁺/Eu³⁺: ZnB glasses generating white light emission, *Spectrochim. Acta A* 175 (2017) 43–50, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.12.023>.
- [16] O. Ravi, K. Prasad, R. Jain, M. Venkataswamy, S. Chaurasia, B.D.P. Raju, Lasing transition at 1.06 μm emission in Nd³⁺-doped borate-based tellurium calcium zinc niobium oxide glasses for high-power solid-state lasers, *Luminescence* 32 (2016) 688–694, <https://doi.org/10.1002/bio.3238>.
- [17] D.D. Chen, Y.H. Liu, Q.Y. Zhang, Z.D. Deng, Z.H. Jiang, Thermal stability and spectroscopic properties of Er³⁺-doped niobium tellurite glasses for broadband amplifiers, *Mat. Chem. Phys.* 90 (2005) 78–82, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.10.005>.
- [18] A.S. Gouveia-Neto, M.V.D. Vermelho, E.A. Gouveia, L.A. Bueno, C. Jacinto, 1.319 μm excited intense 800 nm frequency upconversion emission in Tm³⁺-doped fluorogermanate glass, *Appl. Phys. Lett.* 107 (2015) 211103, <https://doi.org/10.1063/1.4936381>.
- [19] W.S. Souza, R.O. Domingues, L.A. Bueno, E.B. da Costa, A.S. Gouveia-Neto, Color tunable green-yellow-orange-red Er³⁺/Eu³⁺-codoped PbGeO₃:PbF₂:CdF₂ glass phosphor for application in white-LED technology, *J. Lumin.* 144 (2013) 87–90, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.06.031>.
- [20] J.R. Silva, L.A. Bueno, A.S. Gouveia-Neto, Multicolor frequency upconversion luminescence in Eu³⁺/Tb³⁺/Yb³⁺-codoped fluorogermanate glass excited at 980 nm, *J. Lumin.* 154 (2014) 531–534, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.05.032>.
- [21] A.S. Gouveia-Neto, E.B. da Costa, L.A. Bueno, S.J.L. Ribeiro, Red, green, and blue upconversion luminescence in ytterbium-sensitized praseodymium-doped lead-cadmium-germanate glass, *Opt. Mater.* 26 (2004) 271–274, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2003.12.012>.
- [22] J. Sotor, G. Sobon, W. Macherzynski, P. Paletko, K. Grodecki, K.M. Abramski, Mode-locking in Er-doped fiber laser based on mechanically exfoliated Sb₂Te₃ saturable absorber, *Opt. Mat. Express* 4 (2014) 1–6, <https://doi.org/10.1364/OME.4.000001>.
- [23] E. Desurvire, *Erbium-doped Fiber Amplifiers: Principles and Applications*, first ed., Wiley, New York, 1994.
- [24] P. Deshmukh, S. Satapathy, M.K. Singh, M.P. Kamath, A.K. Karnal, Effect of Er and Dy on IR-visible up-conversion luminescence properties of (Er_{0.01}Dy_{0.01}La_{0.01}Zr_{0.02}Y_{0.95})₂O₃ transparent ceramic, *Ceram. Intl.* 43 (2017) 14257–14262, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.174>.
- [25] A.-H. Li, Q. Lü, Z.-R. Zheng, L. Sun, W.-Z. Wu, W.-L. Liu, H.-Z. Chen, Y.-Q. Yang, T.-Q. Lü, Enhanced green upconversion emission of Er³⁺ through energy transfer by Dy³⁺ under 800 nm femtosecond-laser excitation, *Opt. Lett.* 33 (2008) 693–695, <https://doi.org/10.1364/OL.33.000693>.
- [26] F. Zhang, Z. Xiao, F. Zhu, L. Yan, B. Zhu, A. Huang, Photoluminescence and energy transfer study of Er³⁺ and Dy³⁺ codoped tellurite glasses, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 11 (2011) 10904–10907, <https://doi.org/10.1166/jnn.2011.4106>.
- [27] H. Wu, B. Yan, H. Li, V. Singh, P. Ma, J. Niu, J. Wang, Enhanced photostability luminescent properties of Er³⁺-doped near-white-emitting Dy_xEr_(1-x)-POM derivatives, *Inorg. Chem.* 57 (2018) 7665–7675, <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00674>.
- [28] F. Zhang, Z. Xiao, L. Yan, F. Zhu, A. Huang, Visible luminescence properties of Er³⁺-Dy³⁺ codoped tellurite glasses, *Appl. Phys. A* 101 (2010) 777–780, <https://doi.org/10.1007/s00339-010-5966-8>.
- [29] C.M. Trindade, R.T. Alves, A.S. Gouveia-Neto, Tunable reddish to magenta up-conversion luminescence in Tm³⁺-doped glass, *Opt. Eng.* 57 (2018) 097104, <https://doi.org/10.1117/1.OE.57.9.097104>.
- [30] R.T. Alves, C.M. Trindade, W.Q. Santos, A.S. Gouveia-Neto, L.A. Bueno, C.F. Mathias, M. Nalin, Dy³⁺/Tb³⁺-codoped tunable warm light-emitting fluorogermanate glass phosphor, *Opt. Eng.* 55 (2016) 117103, <https://doi.org/10.1117/1.OE.55.11.117103>.
- [31] F.G. Rego-Filho, N.O. Dantas, A.C.A. Silva, M.V.D. Vermelho, C. Jacinto, A.S. Gouveia-Neto, IR-to-visible frequency upconversion in Yb³⁺/Tm³⁺ co-doped phosphate glass, *Opt. Mater.* 73 (2017) 1–6, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.07.037>.
- [32] C. Jacinto, M.V.D. Vermelho, M.T. de Araujo, P.T. Udo, N.G.C. Astrath, A.C. Bento, T. Catunda, M.L. Baesso, Thermal lens study of energy transfer in Yb³⁺/Tm³⁺-codoped glasses, *Opt. Express* 15 (2007) 9232–9238, <https://doi.org/10.1364/OE.15.009232>.