



Universidade Federal Rural de Pernambuco

Departamento de Física

Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada

**Preparação e espectroscopia de fósforos vítreos
dopados com Sm^{3+}/Tb^{3+} e Sm^{3+}/Er^{3+} para
aplicação em LED branco.**

Cosmo Mariano da Silva Júnior

Recife-Brasil, Abril de 2014



Universidade Federal Rural de Pernambuco
Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada
Departamento de Física

**Preparação e espectroscopia de fósforos vítreos
dopados com Sm^{3+}/Tb^{3+} e Sm^{3+}/Er^{3+} para
aplicação em LED branco.**

Cosmo Mariano da Silva Júnior

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada da Universidade Federal Rural de Pernambuco como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Artur da Silva Gouveia Neto

Recife-Brasil

Abril-2014

Agradecimentos

Agradeço a Deus por permitir a conclusão desse trabalho, a meus pais D. Adisa e Sr. Mariano pelo apoio e a minha noiva Nadja pela motivação. Agradeço ao Prof. Dr Artur Gouveia pela excelente orientação e também ao prof. Dr Luciano Bueno, Prof. Dr Ernande Barbosa bem como ao Prof. Dr Jean. Agradeço aos amigos James Richard pelo trabalho em conjunto, a Wellington dos Santos e Renata Domingues pelas técnicas necessárias para a realização do trabalho a mim ensinadas e Raphael Vieira pela assistência ao trabalho. Agradeço também ao técnico administrativo Sr. Neto. Agradeço a CAPES e o CNPq por financiar o projeto de pesquisa.

Sumário

Resumo	8
Abstract	9
1 Introdução Geral	10
1.1 Dispositivos Semicondutores	11
1.2 Iluminação por fontes de Estado Sólido - LED	13
1.3 Produção de Luz Branca por LEDs	14
1.4 Materiais inorgânicos luminescentes: Os Fósforos	15
1.4.1 Multi-fóton ou fósforos cascata	19
1.5 Técnicas atuais de geração de luz branca por LED	19
1.6 O estudo da cor	21
1.6.1 Composição de cor	22
1.6.2 Medida de cor	24
1.6.3 Temperatura de cor	26
1.7 Referências	29
2 Fundamentos Teóricos e Métodos	33
2.1 Vidros	33
2.1.1 Vidros fluorogermanatos	34
2.2 Átomos com muitos elétrons	36
2.2.1 Aproximação de Hartree-Fock	36
2.3 Íons terras-raras	38
2.3.1 Descobertas e características químicas	38
2.3.2 Níveis de energia dos terras-raras	39
2.4 Métodos	47
2.4.1 Preparação das amostras vítreas	47

2.4.2	Método para a análise a luminescência das amostras vítreas	51
2.5	Referências:	54
3	Luminescência de fósforos vítreos fluorogermanatos dopados com Sm^{+3}/Tb^{+3} e Sm^{+3}/Er^{+3}	60
3.1	Resultados e Discussão	60
3.1.1	Luminescência dos fósforos dopados com Sm^{+3} , Er^{+3} e Tb^{+3} monodopadas.	61
3.1.2	Amostras dopadas com Sm^{+3}/Er^{+3}	64
3.1.3	Amostras dopadas com Sm^{+3}/Tb^{+3} à baixa concentração	68
3.1.4	Amostras dopadas com Sm^{+3}/Tb^{+3} à altas concetrações	71
3.2	conclusões	73
3.3	Referências	77
4	Conclusões Gerais	81
5	Apêndice A	82

Lista de Figuras

1.1	Estrutura cristalina do Silício dopado com Arsênio. Um átomo de Arsênio ocupa o lugar de um átomo de Silício.	12
1.2	A combinação dos elétrons com as vacâncias formando um fonte no estado sólido.	13
1.3	Primeiros fósforos aplicados em LEDs. Esses fósforos são colocados na parte superior do LED para a conversão de luz azul numa mistura de cores para a geração de luz branca.	17
1.4	Técnicas atuais de geração de luz branca utilizando fontes de estado sólido LED. A luz branca pode ser gerada pela combinação de LEDs ou a combinação de LEDs com fósforos coloridos.	20
1.5	Curva de sensibilidade do olho humano em função do comprimento de onda. Figura adaptada de <i>The Science of Color</i> , 2 nd ed. OSA 2003	23
1.6	Retina. Células fotoreceptoras da visão humana. Os cones são responsáveis por captar as cores. Os bastonetes fazem parte da visão periférica do olho e são responsáveis por captar a intensidade da luz incidente. Figura retirada do site <i>infoescola.com</i>	23
1.7	Função de distribuição \bar{x}, \bar{y} e \bar{z} adquiridas experimentalmente com diversos indivíduos pela CIE em 1931. Figura retirada do artigo de Fugikawa-Pereira[11]	24

1.8	Diagrama de cromaticidade determinado pelas coordenadas CIE xy. Qualquer cor dentro desse diagrama pode ser representada pelas coordenada xy. Figura adaptada da página da web <i>coloryapariciencia.com.ar</i>	26
1.9	O Locus Planckiano constitui a região do diagrama de cromaticidade que representa a a radiação do corpo negro. Figura extraída da referência [19].	27
2.1	Diagrama que mostra a relação entre o volume específico e a temperatura de um determinado material. T_g e T_f constituem a temperatura de transição vítrea e o ponto de fusão do material, respectivamente.	35
2.2	Distribuição radial de carga elétrica para o íon gadolínio, que possui a mesma característica de praticamente todos os demais terras-raras[23].	41
2.3	I-Níveis de energia do Er^{3+} : a)Hartree b)Coulombiana Residual c)Spin-Órbita. II-Efeito Stark.	42
2.4	Diagrama de níveis de energia para o íon Er^{3+} excitado com Laser de Diodo[25].	43
2.5	I-Níveis de energia para os íons terra-raras trivalentes.	45
2.6	Amostras de vidros fluorogermanatos dopados com íons terras-raras produzidas no laboratório de Química e Física do departamento de Física-UFRPE.	50
2.7	Esquema do aparato experimental utilizado no trabalho. Exceto o computador, todos os equipamentos foram fixados na mesa ótica. O feixe de luz que parte do Laser excita a amostra vítrea. A luminescência emanada da amostra segue para o espectrômetro através da fibra ótica. O espectro é analisado no computador através do software <i>Spectra Suit</i>	51
2.8	Gráfico dos espectros brutos (acima) e gráfico dos espectros tratados e normalizados (abaixo). Os dados referem-se a um vidro dopado com Samário e Térbio.	52

3.1	Espectro de luminescência da amostra monodopada com Sm^{+3}	62
3.2	Espectro de luminescência da amostra monodopada com Er^{+3}	62
3.3	Espectro de luminescência da amostra monodopada com Tb^{+3}	63
3.4	Posições das cores das luminescências das amostras monodopadas no diagrama de cromaticidade.	63
3.5	Espectros de luminescência dos fósforos vítreos dopados com Sm^{+3}/Er^{+3}	64
3.6	Acima encontra-se o gráfico referente às coordenadas cromáticas das cores obtidas na amostra com Sm^{+3}/Er^{+3} . Abaixo temos essas cores representadas no diagrama CIE de cromaticidade.	65
3.7	Amostra luminosa dos fósforos vítreos dopados com Sm^{+3}/Er^{+3}	66
3.8	Relação entre os picos observados e a concentração de íon Er^{+3} . Nesse caso $p=0.25;0.50;0.75;1.00;1.25;1.50$ (% em mol)	67
3.9	Espectros de luminescência dos fósforos vítreos dopados com Sm^{+3}/Tb^{+3} à baixas concentrações.	68
3.10	Acima encontra-se o gráfico referente às coordenadas cromáticas das cores obtidas na amostra com Sm^{+3}/Tb^{+3} a baixas concentrações. Abaixo temos essas cores representadas no diagrama CIE de cromaticidade.	69
3.11	Amostra luminosa dos fósforos vítreos dopados com Sm^{+3}/Tb^{+3} a baixas concentrações.	70
3.12	Relação entre os picos observados e a concentração de íon Tr^{+3} . Nesse caso $p=0.25;0.50;0.75;1.00;1.25;1.50$ (% em mol)	71
3.13	Espectros de luminescência dos fósforos vítreos dopados com Sm^{+3}/Tb^{+3} a altas concentrações.	72

3.14	Amostra luminosa dos fósforos vítreos dopados com Sm^{+3}/Tb^{+3} a altas concentrações.	73
3.15	Acima encontra-se o gráfico referente às coordenadas cromáticas das cores obtidas nas amostras com altas concentrações de Sm^{+3}/Tb^{+3} . Abaixo temos essas cores representadas no diagrama CIE de cromaticidade.	74
3.16	Relação entre os picos observados e a concentração de íon Tb^{+3} . Nesse caso q=1.50;1.80;2.30;2.80 (% em mol)	75
3.17	Diagrama de cromaticidade para a luminescência de todos os fósforos analisados no trabalho.	76

Resumo

Nesse trabalho foram produzidos fósforos vítreos na matriz $80PbGeO_3 - 10PbF_2 - 10CdF_2$ dopados com íon terra-rara Samário (Sm^{+3}) e codopados com íons Érbio (Er^{+3}) e posteriormente com íons Térbio (Tb^{+3}) com o objetivo de produzir luz por emissão com tonalidade policromática dentro do intervalo de baixa temperatura de cor. Os fósforos vítreos foram sintetizados e excitados por um LASER LED azul-ultravioleta e suas características luminescentes foram examinadas. As luminescências das amostras foram obtidas e analisadas como função da concentração dos íons ativos e do comprimento de onda de excitação. Foi possível alcançar tonalidades de cor na região do vermelho-alaranjado-amarelo-verde combinando os íons Sm^{+3} , Er^{+3} e Tb^{+3} introduzidos na matriz. Os resultados obtidos sugerem que os fósforos que emitiram a tonalidade de luz policromática constituem um candidato importante para aplicação em tecnologia de iluminação baseada em LED de luz branca fria.

Abstract

Tunable polychromatic light emission within the low color correlated temperature range was produced using Erbium (Er^{+3}) and/or Terbium(Tb^{+3}) – Samarium (Sm^{+3}) co-doped $80PbGeO_3 - 10PbF_2 - 10CdF_2$ glass phosphor on this work. The glass phosphors were synthesized, and their luminescence characteristics were examined under blue-ultraviolet LED-LASER excitation. Luminescence emission phosphors was obtained and analyzed as a function of the active ions concentration, and excitation wavelength. Color tunability in the red-orange-yellow-green region was achieved combining of Sm^{+3} , Er^{+3} and Tb^{+3} ions contents. Results suggest that the color-tunable polychromatic light emitter phosphor herein reported is a promising novel candidate for application in cold white-light LED-based illumination technology.

Capítulo 1

Introdução Geral

A tecnologia luminosa baseada em LED vem atraindo recentemente muita atenção devido à sua grande variedade de vantagens sobre tecnologias convencionais como lâmpadas incandescentes e fluorescentes. LEDs de luz branca são vistos como a próxima geração de tecnologia de iluminação por fontes em estado sólido desde seus primeiros desenvolvimentos. Sua utilização possui variedades de vantagens, desde o baixo consumo de energia até em questões ambientais. Essencialmente existem dois métodos para gerar luz branca utilizando-se LEDs. O primeiro é por adição de cores com comprimentos de onda primários produzidos por LEDs e o segundo utilizando a emissão no visível de luz emitida por fósforos dopados com terras-raras excitados com luz UV/Azul. Luz de LED branco construída via LED azul revestido com fósforo amarelo tem atraído também bastante interesse nos últimos anos. No entanto essa técnica apresenta deficiências tais como o baixo índice de rendimento de cor e a luz branca gerada sofre alteração com a potência de excitação e temperatura. Uma outra deficiência é a ausência de componentes vermelhos que impedem a geração de luz branca na região espectral do vermelho e assim sendo a combinação do fósforo amarelo com LED azul produz uma temperatura de cor relativamente elevada. Para superar essas deficiências é necessário um LED branco produzido via fósforos excitados com Laser UV/Azul fósforos estes que emitem vermelho, verde e azul. Recentemente várias tentativas têm sido realizadas em relação a mistura de fósforos multi-dopados com terras-raras para produzir a emissão de luz multicolorida ou branca. A sintonia de tonalidade da cor incorpora versatilidade ao fósforo multi-

colorido para aplicação em tecnologia de “iluminação inteligente”. Recentemente a sintonia de tonalidade da luz emitida por fósforos tem sido obtida em função da potência de excitação, temperatura e a concentração de íons. Será apresentado nesse trabalho a sintonia de tonalidade policromática na região de baixa temperatura de cor da luz emitida por fósforos vítreos com a matriz do sistema $PbGeO_3 - PbF_2 - CdF_2$ dopados com Sm^{3+}/Er^{3+} e Sm^{3+}/Tb^{3+} .

Nesse capítulo será feita uma introdução histórica e teórica a respeito do desenvolvimento da iluminação desde as antigas lâmpadas incandescentes até as atuais iluminações que utilizam-se de fontes no estado sólido. Serão abordadas as fontes de estado sólido a base de LED bem como os materiais luminescentes: os fósforos. Será vista uma breve introdução a respeito do estudo da cor e a últimas técnicas utilizadas para a produção de luz branca por LEDs.

1.1 Dispositivos Semicondutores

A fim de discorrer a respeito de Fontes no Estado Sólido-LED, é fundamental abordar alguns conceitos a respeito de dispositivos semicondutores.

Os semicondutores são materiais que possuem propriedades intermediárias entre os condutores elétricos e os isolantes. Sua resistividade à temperatura ambiente encontra-se no intervalo de $10^{-11}\Omega m$ a $10^{-4}\Omega m$. Vários dispositivos eletrônicos são fabricados a parti de materiais semicondutores, dentre eles temos os transistores, disjuntores, diodos e células fotovoltaicas. Os materiais semicondutores compostos por fórmula química do tipo AB, onde o elemento A é trivalente e o elemento B é pentavalente são chamados de compostos III-V. O Antimoneto de índio (InSb) e o Arsenieto de Gálio (GaAs) são exemplos de compostos III-V. Já os compostos do tipo II-VI são aqueles onde o elemento A é divalente e o elemento B é hexavalente. São exemplos do tipo II-VI o sulfeto de zinco (ZnS) e o sulfeto de Cádmio (CdS). Existem outros tipos que são chamados de semicondutores “tipo diamante” por que possuem a mesma estrutura cristalina do diamante. Esses últimos geralmente são formados por Silício e Germânio.

Impurezas e imperfeições afetam totalmente as características dos semicondu-

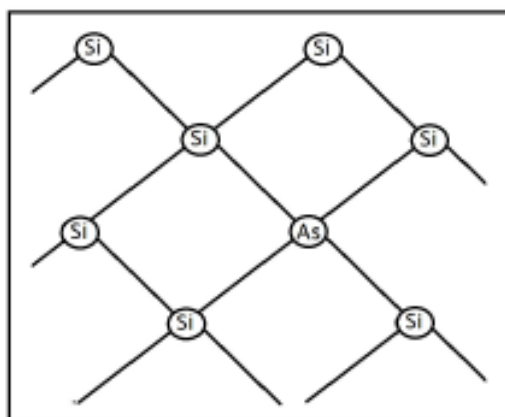


Figura 1.1: **Estrutura cristalina do Silício dopado com Arsênio. Um átomo de Arsênio ocupa o lugar de um átomo de Silício.**

tores. Por exemplo: se o elemento Boro for adicionado a um semiconductor puro de silício com uma proporção de 1 átomo de boro a 10^5 átomos de silício, então a condutividade do material aumenta a um fator de 10^3 (à temperatura ambiente). Quando alguma “impureza” é adicionada a um material propositalmente diz-se que este material está dopado. O Silício e o Germânio são os semicondutores que formam redes cristalinas semelhante ao carbono quando forma o diamante. Eles possuem 4 elétrons na camada de valência com um átomo central ligado a mais quatro átomos vizinhos em ligações covalentes. Essa estrutura à temperatura ambiente não permite condução de corrente. Para isso o material necessita ser dopado. Dopando-se, por exemplo, Silício com elementos pentavalentes como Fósforo ou Arsênio, são introduzidos na estrutura o que chamam-se de doadores. Esses doadores possuem um elétron a mais na camada de valência e formam os semicondutores do tipo-n. Dopando-se Silício com Boro ou Gálio que possuem apenas três elétrons na camada de valência obtêm-se um semiconductor do tipo-p, pois, ao se ligarem com o silício são formadas vacâncias (ou buracos) e o elétron do silício não tem onde se ligar. A vacância criada devido à falta de um elétron pode ser considerada como um efeito de carga positiva.

Quando há uma junção entre dois semicondutores dopados, um do tipo-p e outro do tipo-n, essa forma um dispositivo chamado de diodo e a junção desses diodos é chamada de Junção-pn. Quando uma tensão é aplicada aos terminais

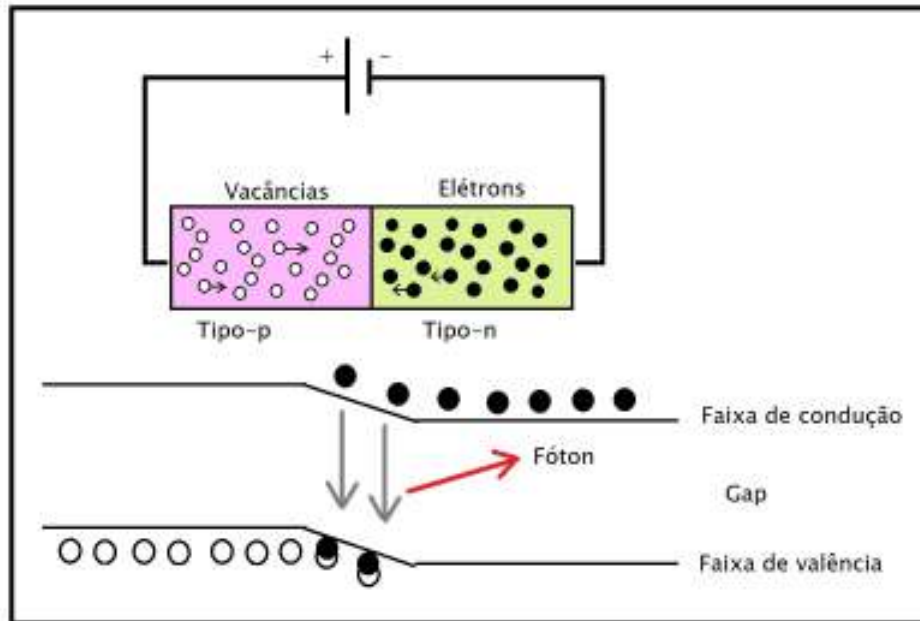


Figura 1.2: A combinação dos elétrons com as vacâncias formando um fonte no estado sólido.

de um diodo com o polo positivo no lado p do diodo, elétrons e lacunas são empurrados para a junção. Os elétrons livres do semiconductor do tipo-n quando combinados com as vacâncias do tipo-p passam para um estado de menor energia liberando a energia excedente em forma de fótons. A energia dos fótons emitidos depende do tipo de material utilizado para a fabricação do diodo, ou seja, isso definirá a diferença entre os níveis de energia dos elétrons e das vacâncias[1].

1.2 Iluminação por fontes de Estado Sólido - LED

LED constitui-se em um dispositivo semiconductor que emite ondas eletromagnéticas. A sigla “LED” vem de *Light Emitting Diode*. Muitas pessoas acreditam que o LED foi descoberto por pesquisadores americanos em meados dos anos de 1960. Na verdade Henry Round no *Marconi Labs* notou a emissão de luz de um diodo semiconductor no início do século XX. Na época, em 1907, o cientista observou que ao aplicar uma pequena tensão elétrica num cristal de Carbeto de Silício (SiC) esse emitia uma luz amarelada. Esse efeito ficou esquecido pelo fato

de não ser o objeto de pesquisa de Round. Independentemente na mesma época, Oleg Vladimirovich Losev um jovem cientista Russo observou também luz sendo emitida de um cristal de Carbetto de Silício utilizado em rádios receptores quando uma corrente passava por este [2]. As primeiras aplicações dos LEDs começaram acontecer nas décadas de 60 e 70 quando tornam-se disponíveis LEDs nas cores verde, laranja e amarelo. Inicialmente os LEDs eram utilizados como dispositivos de sinalização e geralmente indicavam se um equipamento estava ligado ou desligado. Os pioneiros desta aplicação foram os fabricantes de computadores e calculadoras. Os LEDs de iluminação começaram a ser fabricados em 1975 pela *Siemens*. No final da década de 80 e início da década de 90 foram produzidos por pesquisadores japoneses os “Organics LEDs” os atualmente chamados de OLEDs. Os OLEDs passaram a competir saudavelmente com os LEDs. Em 1993 os LEDs azuis a base de GaN passaram a ser fabricados em larga escala pela OSRAM para a aplicação na indústria automobilística[3] que aplicou em alguns pontos dos veículos, como lanterna, sinaleira e painel[4]. Além disso, a OSRAM lançou em 1995 o primeiro LED branco que chamou de “Power TopLED”. No final da década de 90 foram introduzidos em luminárias e apresentados em feiras especializadas em arquitetura nos Estados Unidos e na Europa. A partir de então os LEDs passaram a ser aplicados em iluminações diversas e serem fabricados com uma alta luminescência[4].

1.3 Produção de Luz Branca por LEDs

A produção de luz branca por LEDs é considerada a próxima geração de fontes de luz no estado sólido, substituindo as lâmpadas incandescentes e fluorescentes convencionais devido a algumas vantagens como o período longo de vida útil, baixo consumo de energia, pequenas dimensões e não serem agressivas ao meio ambiente[5]. Lâmpadas fluorescentes utilizam mercúrio que é descartado no meio ambiente. Além disto, lâmpadas incandescentes utilizam muita energia para emitir radiação na faixa do infravermelho o que não é útil para iluminação. Atualmente é possível diminuir pela metade o consumo de energia com a utilização de fontes no estado sólido. Com dispositivos ideais, a eficiência

luminosa de uma fonte no estado sólido pode ser 20 vezes melhor que a antiga lâmpada incandescente, ou seja, é possível obter uma luminância equivalente a uma lâmpada convencional de 60W utilizando uma fonte no estado sólido com uma potência de 3W[5].

As lâmpadas convencionais não possuem perspectivas de melhora, já que, os seus princípios físicos de geração de luz estão esgotados. A introdução de novas formas de iluminação eficientes baseadas em outros princípios físicos é então muito importante para a economia energética[6]. A eficiência energética de lâmpadas fluorescentes baseadas em vapor de mercúrio é limitada a 90lm/W. Essa limitação ocorre devido à perda de energia quando um fóton de comprimento de onda 250nm é convertido em um fóton com comprimento no espectro visível. Nas lâmpadas incandescentes o filamento chega à temperatura aproximada de 3000K e isso produz predominantemente radiação infravermelha de acordo com a teoria de radiação de corpo escuro limitando esse tipo de fonte luminosa a 17lm/W. As fontes de iluminação no estado sólido, ao contrário das fontes convencionais, não possuem eficiência limitada por fatores fundamentais. A eficiência desse tipo de fonte é limitada pela criatividade de cientistas que ultimamente veem se esforçando para criar fontes mais eficientes.

1.4 Materiais inorgânicos luminescentes: Os Fósforos

Os fósforos constituem materiais luminescentes que em geral caracterizam-se pela emissão de luz com uma energia que vai além daquela relacionada à sua temperatura, ou seja, àquela relacionada com a radiação de corpo negro. Essa luminescência pode ocorrer devido a diversos tipos de excitações. Essas excitações são devidas à energia que emana de raio-X ou de radiação ultravioleta. A função dos fósforos é converter essa radiação incidente em luz no espectro visível. São utilizados dois termos para o tipo de excitação desses materiais luminescentes. Esses termos estão relacionados com o tempo de decaimento da

excitação (τ). Para um tempo de decaimento menor que 10ms ($\tau < 10ms$) diz-se que há uma **floreescência**, no caso do tempo de decaimento ser maior que 100ms ($\tau > 100ms$) diz-se que há uma **fosforescência**[7].

Os materiais inorgânicos luminescentes foram descobertos aproximadamente no século X na China e no Japão e também na idade média na Europa[7,8]. Os primeiros materiais desse tipo foram encontrados na natureza como a pedra de Bologna que no século XVII atraiu a atenção de Galileu, porém, ele não descreveu o fenômeno fisicamente. Esse material mineral tinha a característica de emitir luz com cores que variavam do amarelado ao alaranjado por um longo período quando exposto à radiação solar. Do século XVII ao XIX os materiais luminescentes eram utilizados apenas para fins decorativos e em iluminação. A produção de luz através de descargas de gás produzidos em tubos de vidros evacuados por Geissler e Braun bem como a descoberta dos raios-X por Röntgen no final do século XIX foi o primeiro grande marco importante para a produção de materiais e dispositivos luminescentes. Os primeiros dispositivos luminescentes foram desenvolvidos pouco tempo depois e foram eles as lâmpadas fluorescentes e as telas intensificadoras de raios-X. Depois disto, foram realizadas pesquisas concentradas em tubos de raios catódicos e em importantes fósforos para aplicação em telas de radar. Paralelo a tudo isso ocorreu o sucesso da lâmpada fluorescente. Os dispositivos luminosos tornaram-se mais coloridos com os chamados tubos de neon (ou zeon). Foram produzidas lâmpadas de várias cores a partir de descargas de neônio, argônio ou mercúrio combinada com diferentes fósforos e vidros coloridos. Essas lâmpadas de neon foram apresentadas em 1937 na cidade de Paris e posteriormente foram utilizadas em paines de propagandas. Para fins de iluminação é necessário a produção de luz branca. A lâmpada fluorescente foi inventada e patenteada em 1926 por Meyer, porém apenas em 1938 começou a ser aplicada. A aplicação de elementos terra-raras em materiais luminescentes foi sugerida em 1971 por Koedam e Opstelten. Posteriormente combinou-se três fósforos terra-raras nas cores azul, verde e vermelho (ver tabela 1). Desde então a combinação desses três fósforos tem sido utilizada em lâmpadas fluorescentes. Na década de 1990 iniciou-se a aplicação de fósforos em LEDs com a produção do InGaN/AlGaN exatamente em 1994 por Nakamura[9]. Os materiais luminescentes são depositados no topo de um chip de LED com o objetivo de converter

parte da luz azul em um mistura de cores gerando assim luz branca (ver figura 1.3).



Figura 1.3: Primeiros fósforos aplicados em LEDs. Esses fósforos são colocados na parte superior do LED para a conversão de luz azul numa mistura de cores para a geração de luz branca.

Ano	Tipo de descoberta	Fonte de excitação	Material luminescente	Cor da emissão
-1600	Pedra de Bologna	Luz solar	$BaSO_4(BaS)$	Amarela
1858	Tubo de Geibler	descarga de gás(Hg)		UV
1859	Becquerel	descarga de gás(Hg)	ZnS	amarela
1895	Raios-X		Nenhum(placa fot.)	
1896	intensificador de Raio-X	Raio-X	$CaWO_4$	azul
1896	Lâmpada Fluorescente	descarga de gás(Hg)	$CaWO_4$	azul
1897	Tubo de Braun	Raios Catódicos	$CaWO_4$	azul
1916	Lâmpada descarga Neon	Descarga de gás(Ne)	nenhum	vermelho
1925	TV preto e branco	Raios catódicos	ZnS : Ag^+ ; $(Zn, Cd)S$: Ag^+	azul; amarela
1937	Lâmpada descarga Neon	Descarga de gás(Ne)	$CaWO_4$; Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}	Azul; Verde
1938	Lâmpada Fluorescente	Descarga de gás(Hg)	$(Zn, Be)_2SiO_4$: Mn^{2+}	Azul Verde;vermelho
1941	Tela de radar	Raios catódicos	$(Zn, Cd)S$: Cu^+ , Al^{3+}	verde
1960	TV a cores	Raios cadódicos	ZnS : Ag^+ ; $(Zn, Cd)S$: Cu^+ , Al^{3+} ; $(Zn, Cd)S$: Ag^+	Azul; verde; verme- lho
1960	Laser por Maiman	Descarga de gás(Hg)	Al_2O_3 : Cr^{3+}	Vermelho
1972	Tomografia computadorizada	Raio-X	NaI : Tl^+	verde
1972	Fósforos com terra-raras	Descarga de gás(Hg)	$Sr_3(PO_4)_5Cl$: Eu^{3+} ; $LaPO_4$: Ce^{3+} ; Tb^{3+} ; Y_2O_3 : Eu^{3+}	azul; verde; verme- lho

Tabela 1.1: Breve resumo de descoberta de materiais luminescentes e seus dispositivos[7].

1.4.1 Multi-fóton ou fósforos cascata

Os fósforos cascata constituem uma classe de materiais luminescentes onde mais de um fóton é absorvido ou emitido para se transformar em outro fóton mais importante. Nesse tipo de fósforo é necessária uma combinação bem selecionada de níveis de energia normalmente das camadas f dos íons lantanídeos para estabelecer uma transição em cascata. Um exemplo dessa transição acontece no $CaWO_4 : Yb^{3+}, Er^{3+}$ com a absorção de dois fótons com baixa energia (na região do infravermelho) seguida de uma emissão de um fóton com uma energia maior que se encontra na faixa do espectro visível[7]. Esse é o processo conhecido como conversão ascendente de energia e foi reportado em 1966 por Auzel. O efeito oposto conhecido como conversão descendente de energia foi adquirido independentemente por Sommerdijk e Piper para o $YF_3 : Pr^{3+}$ em 1974. Nesse caso um fóton com energia na faixa do ultravioleta é absorvido emitindo dois fótons na faixa do visível.

1.5 Técnicas atuais de geração de luz branca por LED

LEDs Brancos possuem diversas aplicações, dentre elas a iluminação pública inteligente, iluminação utilizada em TVs, faróis automotivos e iluminação para fins medicinais[5,12]. Por isso várias técnicas foram desenvolvidas para produzir luz branca a partir de fontes no estado sólido. Atualmente utilizam-se basicamente três técnicas para a geração de luz branca por LEDs. A primeira técnica constitui a mistura de cores gerando a sensação de iluminação branca. Essa mistura pode ser dicromática utilizando-se dois LEDs, sendo eles, azul e outro amarelo. As fontes tricromáticas utilizam LEDs azul, verde e vermelho e as tetracromáticas utilizam azul, ciano, verde e vermelho. Nessa primeira técnica de mistura há uma diferenciação entre os tipos de fontes que está relacionada à **eficiência luminosa** ¹ e ao **índice de rendimento de cor** ². As fontes

¹Eficiência luminosa corresponde a razão entre a potência da luz visível que emana da fonte e a potência total fornecida à fonte.

²O índice de rendimento de cor indica a capacidade de uma fonte de luz revelar a

dicromáticas possuem uma maior eficiência luminosa comparada com as tri e tetracromáticas. Elas são capazes de alcançar uma eficiência de 425lm/W, porém possuem um baixo índice de rendimento de cor. Esse baixo índice é devido à falta de componentes vermelhos no seu espectro. As fontes tetracromáticas ao contrário das dicromáticas possuem uma baixa eficiência luminosa pela utilização de quatro LEDs, porém possuem um bom índice de rendimento de cor. As fontes tricromáticas possuem propriedades intermediárias das fontes dicromáticas e tetracromáticas[5].

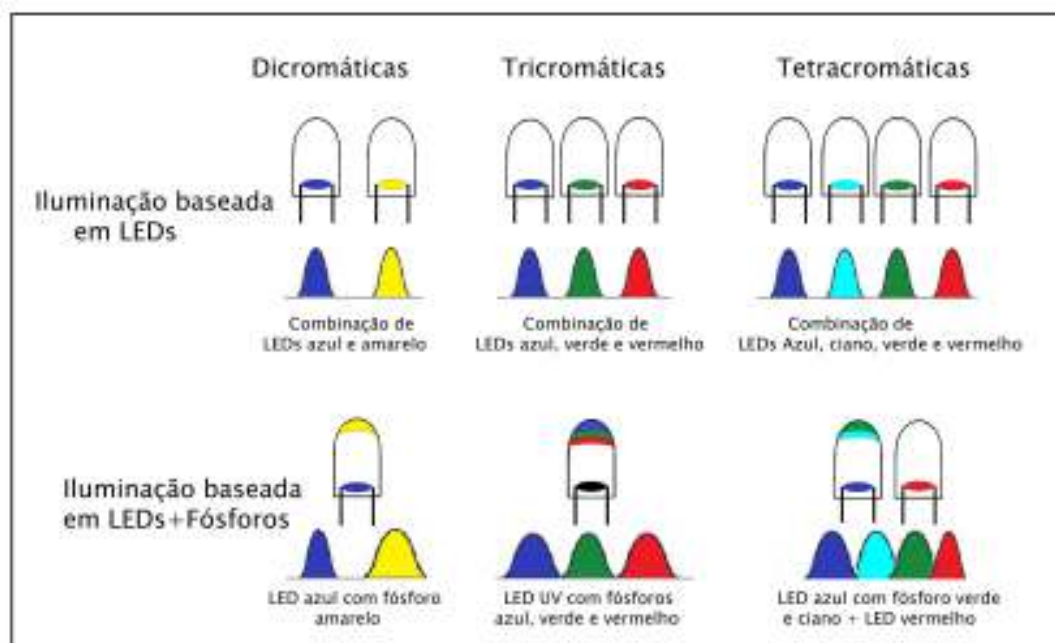


Figura 1.4: Técnicas atuais de geração de luz branca utilizando fontes de estado sólido LED. A luz branca pode ser gerada pela combinação de LEDs ou a combinação de LEDs com fósforos coloridos.

A segunda técnica é constituída de uma fonte LED Azul revestida por um fóforo amarelo. Essa é uma das mais utilizadas atualmente devido ao seu processo de fabricação fácil e de baixo custo e da sua alta intensidade luminosa[13].

verdadeira cor de um corpo pigmentado.

No entanto, esses fósforos amarelos sofrem uma perda de energia que é inevitável. Essa perda ocorre quando fótons de alta energia (originados do LED UV) são convertidos em fótons de baixa energia que estão na região do amarelo. Essa perda inevitável de energia pode reduzir toda eficiência da fonte em cerca de 10% a 30% [14].

O terceiro método utiliza-se de um LED-UV revestido com três fósforos que emitem na região do vermelho, verde e azul. Esse método de geração de luz branca também sofre perda de energia devido a conversão de um fóton UV para um fóton na região do visível diminuindo o sua eficiência luminosa, porém, a luz emitida por uma fonte que utiliza-se desse terceiro método possui um ótimo índice de rendimento de cor. Existe um aprimoramento desse último método onde são utilizados dois LEDs, um deles emitindo na região do vermelho e um outro LED azul revestido com fósforos ciano e verde aumentando um pouco a eficiência luminosa.

1.6 O estudo da cor

A cor é um indicador importante quando se fala em iluminação e por isso os próximos tópicos serão dedicados ao estudo da cor, como a sua composição, como medi-la e algumas de suas características como a temperatura de cor. O *“Committee on Colorimetry of the Optical Society of America”* recomenda que a definição de cor seja feita da seguinte maneira: “A cor consiste nas características da luz que não são devidas às não homogeneidades espaciais ou temporais, sendo a luz o aspecto da energia radiante do qual um observador se apercebe mediante sensações visuais que decorrem do estímulo da retina”.

1.6.1 Composição de cor

Define-se "luz visível" como sendo a radiação eletromagnética percebida pelo olho humano. Essa radiação encontra-se aproximadamente no intervalo do espectro eletromagnético entre 400nm e 700nm, limitada entre as radiações infravermelha ($\lambda > 700nm$) e ultravioleta ($\lambda < 380nm$). Uma fonte de luz monocromática é caracterizada apenas por sua intensidade e seu comprimento de onda³. Caso a luz seja policromática, sua descrição é feita através da radiação espectral, que constitui a intensidade da luz emitida pela distribuição do comprimento de onda.

A sensibilidade do olho humano não é a mesma para toda região do espectro visível. A Figura 1.5 mostra a sensibilidade da visão humana em função do comprimento de onda. É possível observar que o olho humano responde com maior intensidade na região de 550nm, que corresponde à cor verde e perde gradativamente a sensibilidade nos extremos do espectro visível[15,16,17].

A sensação de cor captada pela visão está relacionada ao comprimento de onda da radiação incidente na visão. As células do olho responsáveis por essa sensação são as chamadas de cones, que são um dos tipos de fotorreceptores da visão. Existem três tipos de cones, onde cada um possui uma sensibilidade predominante aos comprimentos de onda na região de 670nm(Vermelho), 535nm(Verde) e 430nm(Azul)(Figura 1.6). Sendo assim, muitas sensações de cores podem ser descritas com base nessas três cores. Essas três cores são denominadas de primárias e foram definidas pela CIE 1931⁴ como o sistema RGB (*Red-Green-Blue*) onde as três podem ser combinadas para compor uma grande gama de cores perceptíveis pela visão humana obtidas por experimentos psicofísicos aplicados em pessoas sem problemas de visão[11,17]. Uma cor secundária corresponde à combinação linear de duas cores primárias, e uma cor terciária à combinação de uma cor secundária com uma primária.

³Sabe-se experimentalmente que não é possível produzir uma fonte monocromática com um comprimento de onda exato. É possível adquirir uma fonte com uma faixa muito estreita de comprimento de onda que é então denominada de fonte monocromática

⁴CEI- *Commission internationale de l'éclairage*

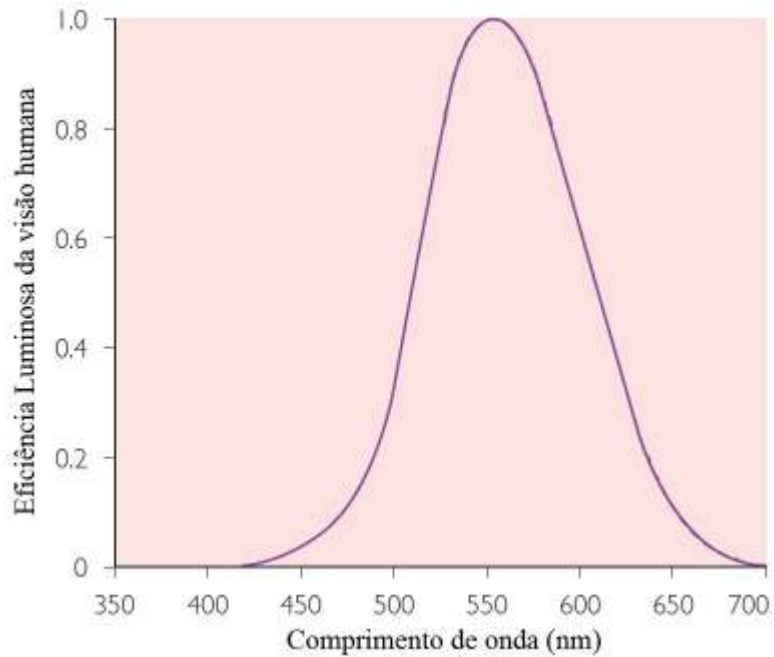


Figura 1.5: Curva de sensibilidade do olho humano em função do comprimento de onda. Figura adaptada de *The Science of Color*, 2nd ed. OSA 2003

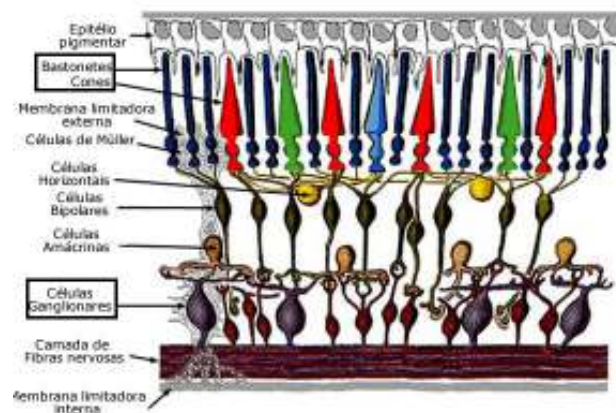


Figura 1.6: Retina. Células fotoreceptoras da visão humana. Os cones são responsáveis por captar as cores. Os bastonetes fazem parte da visão periférica do olho e são responsáveis por captar a intensidade da luz incidente. Figura retirada do site *infoescola.com*

1.6.2 Medida de cor

As cores do sistema RGB normalmente não apresentam a mesma superposição da resposta dos espectros observados pelos cones da retina. A consequência disso é que nem sempre é possível reproduzir todas as cores perceptíveis pelo olho humano utilizando o padrão RGB.

A CIE definiu em 1931, a partir de vários experimentos com vários indivíduos humanos um conjunto de três funções (X, Y, Z) chamadas de funções de cores correspondentes. As funções X, Y e Z são definidas como:

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

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

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

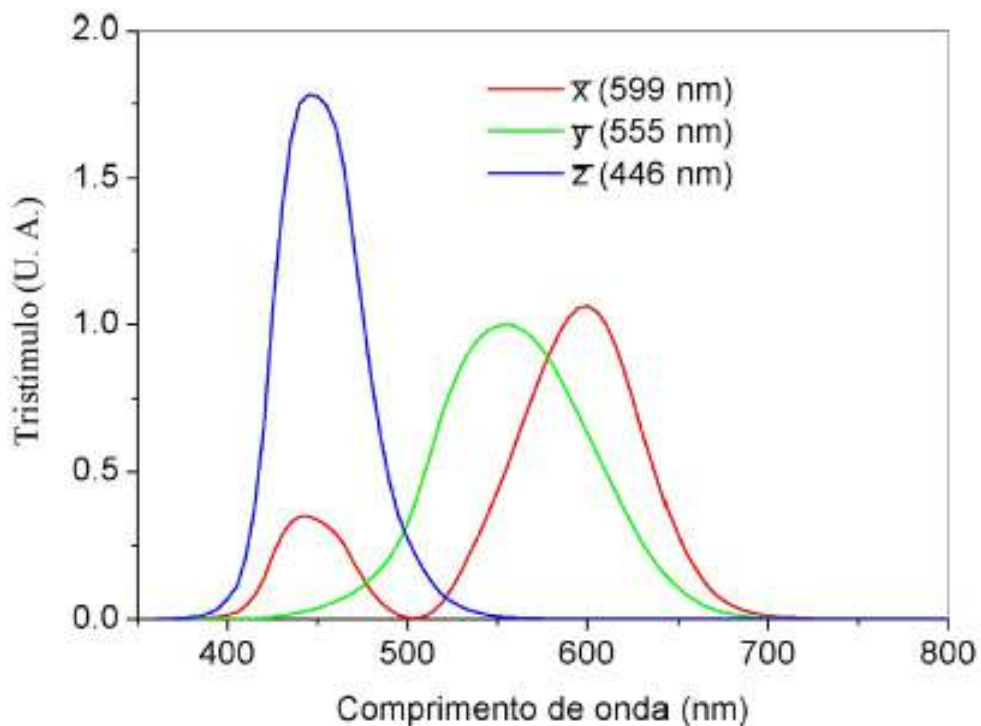


Figura 1.7: Função de distribuição \bar{x}, \bar{y} e \bar{z} adquiridas experimentalmente com diversos indivíduos pela CIE em 1931. Figura retirada do artigo de Fugikawa-Pereira[11]

Onde S' corresponde à distribuição espectral normalizada da fonte da luz que chega aos olhos e \bar{x}, \bar{y} e \bar{z} correspondem às distribuições espectrais apresentadas na figura 1.7.

Um aspecto interessante nessas medidas é que a função \bar{y} possui exatamente a mesma distribuição espectral da curva de sensibilidade do olho humano (Figura 1.5). Sendo assim a tonalidade de uma cor não depende do valor de Y e sim a luminância ou o brilho da cor ou da fonte de luz. A consequência disso é que muitas cores diferem apenas da luminância, ou seja, do valor de Y , mas não diferem sua cromaticidade que são os casos, por exemplo, das cores branca e cinza, e das cores alaranjada e marrom. Devido a essa característica do sistema RGB é possível determinar a cromaticidade de uma certa cor partindo apenas de duas coordenadas independentes (x e y), que são descritas por:

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

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

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

Como $x + y + z = 1$ temos

$$z = 1 - x - y$$

Consequentemente uma cor pode se representada por três coordenadas xyz onde xy determina a cromaticidade da cor e z representa o seu brilho ou a luminância.

A figura 1.8 mostra o diagrama de cromaticidade que é construído a partir das coordenadas CIE xy . A borda superior desse diagrama é composta pelas cores do espectro eletromagnético visível e vai do azul (menor comprimento de onda) ao vermelho (Maior comprimento de onda) percorrendo o sentido horário da borda. A borda inferior do diagrama é constituída por cores que não são monocromáticas. As cores que se encontram no interior do diagrama podem ser obtidas pela combinação linear de outras cores monocromáticas. Se duas cores quaisquer do diagrama forem escolhidas, a linha que une essas duas cores é formada por outras cores que são combinações lineares dessas duas primeiras. Consequentemente todas as cores no interior de um triângulo do diagrama de cromaticidade podem ser obtidas através da combinação linear das cores dos vértices[11].

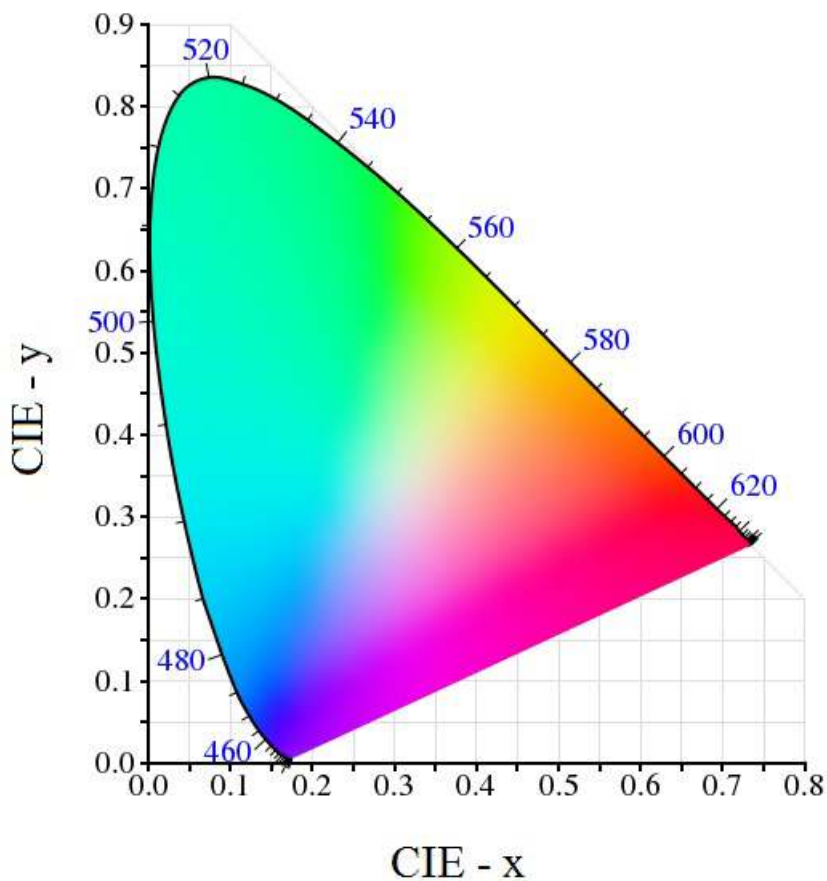


Figura 1.8: Diagrama de cromaticidade determinado pelas coordenadas CIE xy. Qualquer cor dentro desse diagrama pode ser representada pelas coordenadas xy. Figura adaptada da página da web color.yapariencia.com.ar

1.6.3 Temperatura de cor

A temperatura de cor constitui um conceito que pode parecer um pouco surpreendente. Isso é devido à noção de quente e frio se relacionar com as cores vermelho e azul respectivamente. Em um diagrama geográfico, por exemplo, regiões quentes são ilustradas de vermelho e regiões frias são ilustradas de azul. No entanto a temperatura de cor é um conceito derivado da radiação de corpo negro explicada por Planck[5]. Sabe-se que um corpo negro quando aquecido gradativamente emite radiação que parte do infravermelho (corpo negro à tem-

peratura ambiente) passando por vermelho, alaranjado, branco amarelado e por ultimo pelo branco azulado. A temperatura de cor constitui-se assim a temperatura do corpo negro irradiante que possui a mesma cromaticidade da cor em questão[5,18]. Por conseguinte, uma cor de alta temperatura possui cromaticidade na região do azul, e uma cor com baixa temperatura na região do vermelho.

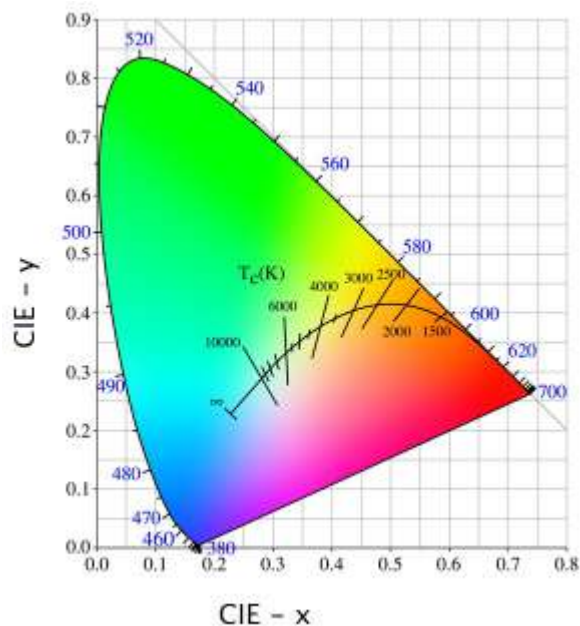


Figura 1.9: O Locus Planckiano constitui a região do diagrama de cromaticidade que representa a a radiação do corpo negro. Figura extraída da referência [19].

É possível representar a radiação do corpo negro continuamente no diagrama de cromaticidade. Essa representação é denominada de *Locus Planckiano* apresentada na figura 1.9. Recentemente foram feitos estudos bastante relevantes no que diz respeito de como a temperatura de cor de uma fonte de luz branca influencia na fisiologia do corpo humano. Um quinto tipo de fotorreceptor da visão foi postulado e identificado na retina do olho humano 150 anos após a descoberta das células cones citadas na seção 1.6.1. Esse quinto tipo de fotorreceptor denominado de célula ganglionar acredita-se que seja interligado com o nervo óptico. Tais células funcionam como ferramentas para regular o ciclo circadiano do ser

humano⁵[17,20]. Como as células ganglionares são mais sensíveis à luz na região do azul (460-500nm) elas agem como receptores do “azul do céu”, ou seja, elas são receptoras de cores na região de alta temperatura de cor. Ao longo do dia a temperatura de cor do sol varia de 6000k em dias nublados a 20000K em dias de céu aberto. No entanto, no fim da tarde a temperatura de cor da iluminação do sol cai para 2000K. Esse ciclo de variação na temperatura é sincronizado com o ciclo circadiano humano[5].

⁵Ritmo circadiano ou ciclo circadiano constitui o período sobre o qual se baseia o ciclo biológico de quase todos os seres vivos, sendo influenciado principalmente pela variação de luz, temperatura, marés e ventos entre o dia e a noite.

1.7 Referências

1. BERGH A., CRAFT G., DUGGAL A., HAITZ R.. The promise and Challenge of Solid-State Lighting. *Physics Today Vol. 54, 2001*
2. ZHELUDEV. The Life and times of the LED. *Nature Photonics Vol. 1, 2007.*
3. ZEHNDER U., WEIMAR A., STRAUSS U., FEHRER A., HAHN B., LU-GAUER J., HÄRLE V., Industrial production of GaN and InGaN-light emitting diodes on SiC-substrates, *Journal of Crystal growth, vol 230, 2001.*
4. LUIZ DA SILVA M., LED - A luz dos novos projetos, *Ed Ciência Moderna* - Rio de Janeiro 2011. Livro
5. SCHUBERT E., KYU KIM J., Solid-State Light Sources Getting Smart. *Science Review, 2005.*
6. TOMIOKA J., NOVOA L. M., Estudo da estrutura do White LED, *Universidade Federal do ABC.*
7. FELDMANN C., JÜSTEL T., RONDA C., SCHIDT P., Inorganic luminescent materials: 100 years of research and application, *Advanced functional materials Vol. 13, 2003.*
8. HARVEY E., A History of luminescence, *American Philosophical Society, Philadelphia 1957*
9. NAKAMURA S., MUKAI T., SENOH M., Candela-class high-brightness InGaN/AlGaIn double-heterostructure blue-light-emitting diodes, *Applied Physics Letters Vol. 64, 1994.*

10. BLASSE G., Luminescent materials: is there still news?, *Journal of Alloys and Compounds Vol. 225, 1995.*
11. FUGIKAWA L., PEREIRA C. Color composition by radiometric and photometric calibration of LEDs: Theory and experiment, *Brasilian Journal of Physics Vol. 35, 2013.*
12. A.S. GOUVEIA-NETO, A.F. DA SILVA, L.A. BUENO, E.B. DA COSTA, Luminescent features of sol-gel derived rare-earth multi-doped oxyfluoride nano-structured phosphors for white LED application, *Journal of Luminescence Vol. 132, 2012.*
13. SOUZA W.S, DOMINGUES R.O., BUENO L.A., DA COSTA E.B., GOUVEIA-NETO A.S. Color tunable green-yellow-orange-red Er^{3+}/Eu^{3+} -codoped $PbGeO_3 : PbF_2 : CdF_2$ glass phosphor for application in white-LED technology . *Journal of Luminescence Vol. 144, 2013.*
14. HUANG J., ZHOU L., LIANG Z., GONG F., HAN J., WANG R., Promising red phosphors $LaNbO_4:Eu^{3+},Bi^{3+}$ for for LED solid-state lighting application, *Journal of Rare Earths Vol. 28, 2010.*
15. PACKER O., WILLIAMS D. R., SMITH V. C., POKORNY J. The Science of Color, 2nd ed. *Ed. OSA 2003, Livro*
16. LIMA M. G., Avaliação da Sensibilidade ao Contraste Espacial de Cores em Humanos. *Dissertação de mestrado. Programa de pós-graduação em Neurociências e Biologia celular, Universidade Federal do Pará, Belém 2010.*
17. BOMMEL V., Non-visual biological effect of lighting and the practical meaning for lighting for work. *Applied Ergonomics Vol. 37, 2006*
18. ATKINS P. JONES L., Princípios de Química- Questionando a vida moderna e o meio ambiente, *Ed Bookman, Porto alegre 2001, livro.*

19. Texto disponpivel na página da web wikipedia.org acessado em 23/10/2013.
20. JOU, JWO-HUEI, WANG, HSI-CHING, SHIH-MING, PENG, SHIANG-HAU, MING-HUSAN, SZU-HAO, PO-HSIEN, Highly efficient color-temperature tunable organic light-emitting diodes, *Journal Of Materials Chemistry Vol. 22, 2002*.
21. TANG L., XIA H., WANG P., PENG J., ZHANG Y., JIANG H., CHENH., White light emission from Eu^{3+}/Dy^{3+} co-doped $LiYF_4$ crystal excited by UV light, *Materials Letters Vol. 104, 2013*.
22. KITTEL C., Introduction to Solid State Physics, *Ed J. W. and Sons 7th ed, 1996*, Livro.
23. DANIEL A., JEROME C, DAVE COLLINS, ROBERT M. F., MARI OCHIAI H., MICHAEL J. L., PAUL S. M.,SERGE L. R., Illumination With Solid State Lighting Technology, *Journal on Selected Topics in Quantum Electronics Vol. 8, 2002*.
24. VITTA P., DABASINSKAS., TUZIKAS A., PETRULIS A., MESKAUSKAS., ZUKAUSKAS A., Concept of intelligent Solid-State street Lighting technology. *Elektronika ir elektrotechnika Vol. 18, 2012*.
25. AMORIM H. T., Geração de cores primárias e efeitos térmicos em vidros especiais dopados com íons terras-raras. *Tese de Doutorado, Universidade Federal de Alagoas, 2003*.
26. DODABALAPUR A., Organic light emitting diodes, *Solid State Communications Vol. 102, 1997*.
27. VILLATE J., Eletricidade e magnetismo, *Universidade do porto, 2009*.

28. SMETS B., Phosphors based on rare-earths: a new era in fluorescent lighting, *Materials Chemistry and Physics Vol. 16 1987*.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos e Métodos

Nesse capítulo será feita uma abordagem teórica a respeito das condições de formação de materiais vítreos e da composição e importância dos vidros fluoregermanatos em aplicações na fotônica. Nesse trabalho os vidros fluorogermanatos foram dopados com íons terras-raras e esses excitados com Laser no estado sólido na região do azul-violeta. Por isso será visto também nesse capítulo uma breve introdução teórica das aproximações utilizadas nos estudo dos átomos multieletrônicos a fim de introduzir-se as transições eletrônicas possíveis pelos elementos terras-raras com ênfase no Samário, Érbio e Térbio que foram os elementos utilizados no trabalho.

2.1 Vidros

Os vidros como sabemos constituem-se de materiais transparentes. Porém existe uma grande variedade de vidros que podem ser opacos ao espectro visível. Existem algumas definições distintas para os vidros que são chamados de líquidos super-resfriados, sólidos não cristalinos ou amorfos. A semelhança dos vidros com os líquidos está relacionada com a distribuição dos átomos que caracteriza a desordem ao longo alcance da estrutura. Isso pode ser observado pela análise da difração de Raios-X, onde as reflexões não obedecem à lei de Bragg, diferentemente do que é observado em redes cristalinas. Alguns materiais sólidos quando fundidos e resfriados bruscamente sofrem o efeito chamado de

transição vítrea. O vidro pode ser considerado um sólido cristalino que apresenta o fenômeno da transição vítrea e isso diferencia os vidros de outros materiais amorfos. De um modo geral, qualquer substância pode se transformar em um material vítreo desde que o resfriamento seja suficientemente rápido para evitar a formação de uma estrutura cristalina (cristalização). Sendo assim a formação de um vidro constitui um fenômeno ligado à cinética do processo [1]. O caráter cinético da formação do vidro está relacionado ao líquido super-resfriado vitrificar, que por sua vez está ligado ao aumento da viscosidade e com a diminuição da temperatura. O diagrama $v \times \theta$ da figura 2.1 retirado da referência [2] mostra o comportamento da transição vítrea e a relação do volume específico com a temperatura.

Se a taxa de resfriamento do processo for lenta haverá uma diminuição descontínua no volume. Essa diminuição no volume é devido ao arranjo atômico, e conseqüentemente há uma diminuição na entropia. Isso constitui uma transição de fase formando um sólido cristalino. Porém, se a taxa de resfriamento for alta, haverá uma diminuição contínua no volume do material líquido [3] que passará para um estado de alta viscosidade ($10^{13} poise$) [4] o que constitui o líquido super-resfriado. A transição vítrea ocorre neste intervalo de alta viscosidade então o material deixa de ser um líquido e passa a ser considerado um sólido, porém, mantendo as características estruturais do líquido [3].

2.1.1 Vidros fluorogermanatos

Os vidros vêm atraindo interesse pela sociedade científica por possuírem uma ampla aplicação na área de fotônica, telecomunicações [5,6] e em dispositivos ópticos em geral. Nos últimos anos os vidros a base de germânio vêm sendo considerados promissores no que diz respeito à produção de dispositivos luminescentes como os novos fósforos vítreos. Nesses últimos, algumas de suas características intrínsecas são importantes para aplicação nesses dispositivos como a sua baixa energia de fônon, a alta solubilidade de íons terra-raras, a alta transparência e a alta extensão do tempo de luminescência dos íons terra-raras[7,8]. Os vidros utilizados nesse trabalho foram produzidos a partir de óxidos de fluor e germâ-

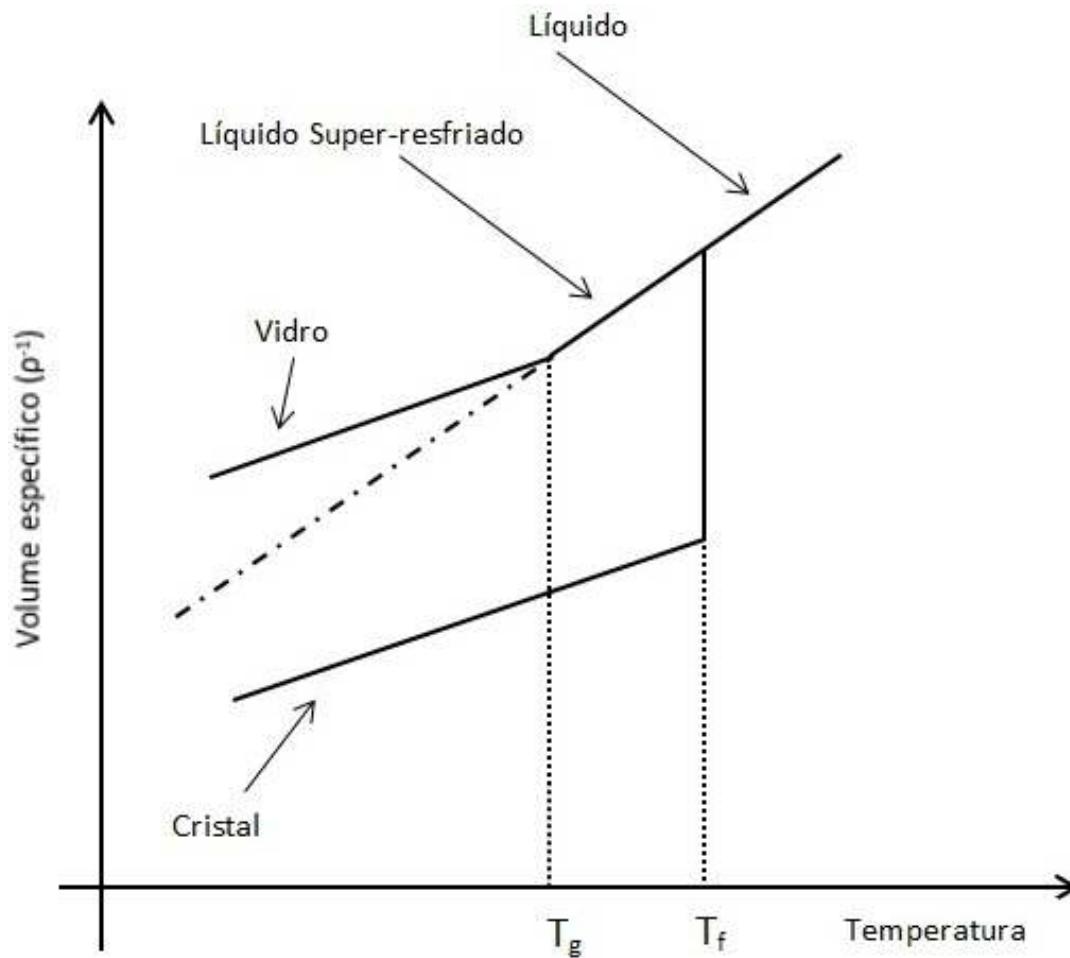


Figura 2.1: Diagrama que mostra a relação entre o volume específico e a temperatura de um determinado material. T_g e T_f constituem a temperatura de transição vítrea e o ponto de fusão do material, respectivamente.

nio formando assim os vidros fluorogermanatos. Uma boa vitrificação é feita a partir do metagermanato de chumbo ($PbGeO_3$) que é formado a partir do óxido de germânio (GeO_2) e do óxido de chumbo (PbO). O metagermanato de chumbo apresenta excelentes qualidades ópticas e a presença do fluoreto de cádmio (CdF_2) e o fluoreto de chumbo (PbF_2) na matriz vítrea proporciona uma maior estabilidade na divitrificação[2,6]. Todas essas características levaram a utilizar nesse trabalho a matriz vítrea do sistema $PbGeO_3-PbF_2-CdF_2$ para a obtenção dos fósforos.

2.2 Átomos com muitos elétrons

É necessária uma breve revisão teórica a respeito de átomos com muitos elétrons. Num átomo com muitos elétrons existem interações coulombianas entre os Z elétrons de carga $-e$ com o núcleo de carga $+Ze$ e a interação mútua de repulsão entre eles bem como algumas outras forças que são mais fracas envolvendo o Spin. Devido a essas interações a função de onda de um elétron em um átomo com vários elétrons é afetada por todos os outros $Z - 1$ elétrons. É impossível determinar analiticamente uma solução exata da equação de Schrödinger para esse tipo de sistema. Por isso é adequado utilizar algumas aproximações que serão vistas na seção seguinte.

2.2.1 Aproximação de Hartree-Fock

Em 1928 foi desenvolvida por Hartree uma teoria para o estado fundamental de um átomo com vários elétrons. Nessa teoria desconsidera-se as repulsões mútuas entre os elétrons de um átomo considerando apenas a interação de atração Coulombiana entre os elétrons e o núcleo do átomo. Essa desconsideração desacopla os elétrons uns dos outros e o potencial de cada elétron é tratado independentemente. Isso permite a aplicação da separação de variáveis para a resolução da equação de Schrödinger independente do tempo e a adoção de soluções em termos de autofunções para átomos monoelétrônicos. Nota-se que cada elétron do átomo multieletrônico é blindado do núcleo pelos outros $Z - 1$ elétrons de modo que cada elétron deve sofrer uma atração pelo núcleo devido a uma carga menor que Ze . A autofunção para o átomo segue um modelo de elétron que se comporta independentemente no qual o elétron interage com um campo central. O potencial experimentado por cada elétron pode ser escrito em termos de uma carga nuclear efetiva:

$$V_c(r) = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r} Z_{ef}(r) \quad (2.1)$$

Onde $Z_{ef} \rightarrow Z$ próximo ao núcleo e $Z_{ef} \rightarrow 1$ a grande distância do mesmo. A posição do i -ésimo elétron independente é definido em coordenadas esféricas

pelo vetor \vec{r}_i . O movimento do elétron é influenciado pelo potencial central $V_c(r_i)$. Sendo assim a equação de Schrödinger independente do tempo para esse sistema aproximado é dada por:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \psi_i + V_c \psi_i = E_i \psi_i \quad (2.2)$$

Onde é possível obter-se $\psi_i(\vec{r}_i)$ de energia E_i para o elétron independente. O índice i deve atuar em todos os elétrons do átomo, nesse caso a autofunção pode ser escrita na forma de um produto:

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_z) = \psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) \dots \psi_z(\vec{r}_z)$$

Cujo autovalor de energia é dado pela energia total dos eletrons:

$$E = \sum_{i=1}^z E_i$$

A autofunção de um elétron $\psi_i(\vec{r}_i)$ é separável em uma variável radial e angular. A autofunção é representada por:

$$\psi_{nlm_l m_s}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) \Theta_{lm_l}(\theta, \varphi) \Phi_{m_l}(\varphi) (m_s) \quad (2.3)$$

A função radial $R_{nl}(r)$ satisfaz uma equação diferencial para o caso de um átomo monoelétrônico, diferindo que, no caso de um átomo multieletrônico a energia potencial corresponde a um campo central.

A aproximação de Hartree-Fock pode ser aplicada a qualquer átomo e refere-se como um modelo de potencial central auto consistente. A distribuição de probabilidade da posição dos elétrons constitui uma distribuição de cargas para cada elétron a partir do qual obtêm-se potenciais coulombianos clássicos. A média desses potenciais sobre o estado do átomo gera o potencial $V_c(r)$ prevista e esta deve ser comparada com a hipótese inicial e o ciclo de cálculos deve ser reiniciado. A autoconsistência é alcançada quando houver um acordo satisfatório entre as versões da entrada e saída de $V_c(r)$ [9,10,11,12].

2.3 Íons terras-raras

2.3.1 Descobertas e características químicas

No final do século XVIII era utilizado comumente na sociedade científica o termo “Terra” para classificar os óxidos de metais por esses serem elementos simples. Em 1774 J.G. Gadolin descobriu em um minério uma nova terra com impurezas na qual denominou de Yterbia e posteriormente de Yttria. Nesse mesmo minério foi descoberta 10 anos depois uma nova terra que foi chamada de Céria, hoje conhecida como Gadolinita. Devido ao fato das terras Yttria e Céria terem sido encontradas em um minério raro, essas foram chamadas de *terras-raras*. No século XIX, Mosander, um químico Sueco descobriu que a Yttria e Céria eram uma mistura de óxidos. A partir da Céria, foram obtidos por separação os óxidos Lanthana e Didymia e a partir da Yttria, os óxidos Érbia e Téria.

Em 1859, com o auxílio de um espectroscópio, houve um avanço na separação destes óxidos sendo possível a determinação de padrões de emissão e absorção de luz dos elementos. Nesse período o óxido de Didymia foi separado em Samária, Praseodymia, Neodímia, e Euróbia. Nos óxidos de Érbia e Téria, foram encontrados os óxidos de Holmia, Thulia, Dysprósia, Ytéria e Lutécia[13].

É recomendado pela comissão de Nomenclatura em Química Inorgânica da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) utilizar a expressão “metais das terras-raras” para os elementos da tabela periódica da série dos lantanídeos mais os elementos Escândio (Es) e o Ítrio (Y). Os lantanídeos constituem os elementos consecutivos com número atômico entre 57 (Lantânio-La) e 71(Lutécio-Lu) nos quais os quatorze elétrons 4f são sucessivamente adicionados à configuração do La[13,14]. Essa classificação na tabela periódica aconteceu entre 1913 e 1914 quando Moseley da Grã-Bretanha encontrou uma relação direta entre as frequências de Raio-X e o número atômico dos elementos[13]. A partir da década de 50 os terras-raras passaram a ser adquiridos em sua forma pura, sendo possível realizar pesquisas básicas com relação as suas propriedades químicas, magnéticas, ópticas, etc[15].

Apesar do termo “Terra-Rara”, sabe-se atualmente que esses elementos não são raros e a sua abundância na terra é relativamente alta. Nas ultimas décadas tem-se encontrado, com relativa facilidade, novas jazidas de minerais contendo terras-raras. O elemento túlio, o menos abundante dos terras-raras, é tão comum como o Bismuto e mais comum que As, Cd, Hg e Se que não são considerados raros. Pode ser encontrados depósitos comercializáveis nos Estados unidos, Rússia, Índia, Brasil, China, Austrália, entre outros. As terras-raras com número atômico par são mais abundantes que aquelas de Z ímpar, resultado de maior estabilidade nuclear associada às números pares de prótons. O efeito par-ímpar obscurece o efeito do tamanho iônico no enriquecimento químico dos elementos[16].

A química das terras-raras é predominantemente iônica e os seus potenciais de ionização são relativamente baixos, conseqüentemente as terras-raras são altamente eletropositivas. Eles formam cátions trivalentes (R^{3+}). Alguns lantanídeos podem apresentar os estados (R^{2+}) e (R^{4+}), mas esses íons são sempre menos estáveis que os cátions trivalentes.

2.3.2 Níveis de energia dos terras-raras

A configuração eletrônica dos elementos terras-raras está indicada na tabela 2.1. Pode-se observar que apenas os elementos Escândio(Sc) e Ítrio(Y) não derivam da configuração do gás nobre Xenônio. Todos os demais terras-raras possuem a configuração do Xenônio seguida pelo preenchimento sequencial da camada $4f^N$. Para o estudo dos níveis de energia a característica mais importante de sua configuração eletrônica é que, com exceção do elementos Sc, Y, La, Yb e Lu, todos possuem a camada $4f$ incompleta. Esta camada encontra-se mais interna, e acima dela estão as $6s$ e $5d$. Mesmo os orbitais $5p$ e $5s$ são mais externos que a $4f$ por terem uma extensão radial maior[13,17]. As camadas que participam de ligações químicas são as mais externas $5d$ e $6s$. Por isso

a camada $4f$ mesmo estando incompleta é fortemente blindada pelas camadas mais externas. A distribuição radial de cargas para o íon gadolínio é mostrado na figura 2.2[18]. Essa distribuição é semelhante a de outros íons lantanídeos. Nessa distribuição é possível observar que os elétrons $4f$ estão localizados mais internamente que os elétrons das camadas $5s$ e $5p$. Essa blindagem faz com que os íons terras-raras não sintam significativamente a influencia do campo cristalino presente no interior das matrizes ou ligantes nos quais estão inseridos. Isso explica o fato dos espectros dos íons terras-raras apresentarem linhas estreitas que são praticamente independentes da matriz hospedeira.

Os íons terras-raras possuem um grande número de níveis que podem produzir emissões na região do infravermelho, passando pelo visível até o ultravioleta, o que é importante para aplicações dessas emissões em luminescência. Essa transições muitas vezes são atribuídas ao mecanismo de dipolo elétrico.

Juddi e Ofelt[15,19] trabalhando independentemente observaram experimentalmente as transições eletrônicas dos terras-raras como oriundas de uma mistura de estados da configuração $4f^N$ e $5d$. Dessa mistura surge o conceito de transição de dipolo elétrico forçado e as transições são explicadas tanto qualitativamente quanto quantitativamente. As emissões dos íons terras-raras provêm de transições radiativas entre os níveis de configurações eletrônicas $4f^N$ onde N varia de 1 a 13 uma vez que as demais camadas são basicamente simétricas, de modo que seus efeitos sobre todos os termos da configuração $4f^N$ são os mesmos. Na ausência de qualquer interação entre os elétrons os níveis estariam degenerados. O Hamiltoniano que representa o íon terra-rara pode ser escrito como

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N_T} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_T} \frac{Z_n e^2}{r_i} + \sum_{i < j}^{N_T} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^{N_T} \zeta(r_i) \vec{S}_i \cdot \vec{L}_i \quad (2.4)$$

Os dois primeiros termos desse Hamiltoniano representam o operador energia cinética e o potencial coulombiano sentidos pelo i -ésimo elétron e o somatório é para o número total de elétrons N_T . Z_n corresponde à carga efetiva do núcleo. Como as transições nos íons terras-raras acontecem entre estados não degenerados da configuração $4f$, esses termos não influenciam na estrutura dos níveis dessa camada por que são esfericamente simétricos e, conseqüentemente, não conseguem aumentar a sua degenerescência. Nos dois últimos termos a degenerescência é removida e o somatório é para o número N de elétrons na camada

4f e $\zeta(r)$ corresponde ao parâmetro de acoplamento Spin-órbita e à interação coulombiana residual que correspondem respectivamente à repulsão eletrostática entre os elétrons da camada 4f. A interação spin-órbita tem origem no acoplamento do momento de dipolo magnético de spin com o campo magnético sentido pelo elétron devido ao movimento relativo do núcleo [11]. O último termo representa a interação spin-órbita que acopla os vetores momento angular de spin (\vec{S}) com o vetor momento angular orbital (\vec{L}) que pode formar o momento angular total $\vec{J} = \vec{S} + \vec{L}$. Nesse acoplamento o estado de menor energia corresponde àqueles que possuem maiores valores para S e L^1 .

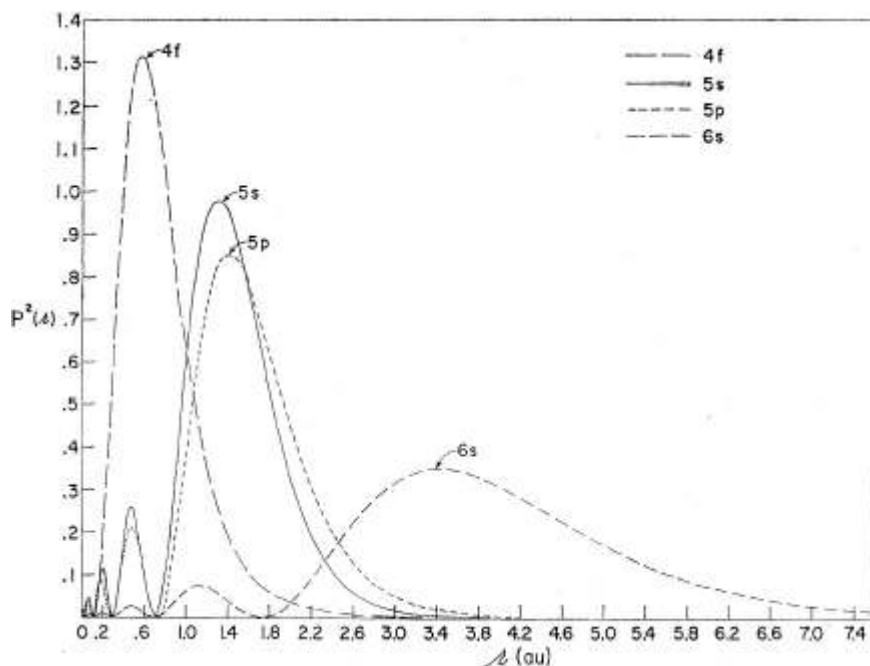


Figura 2.2: Distribuição radial de carga elétrica para o íon gadolínio, que possui a mesma característica de praticamente todos os demais terras-raras[23].

Efeito Stark

O efeito Stark corresponde ao deslocamento e divisão de linhas espectrais devido à atuação de um campo elétrico externo. Esse efeito é o correspondente

¹S e L são os módulos dos vetores \vec{S} e \vec{L} respectivamente

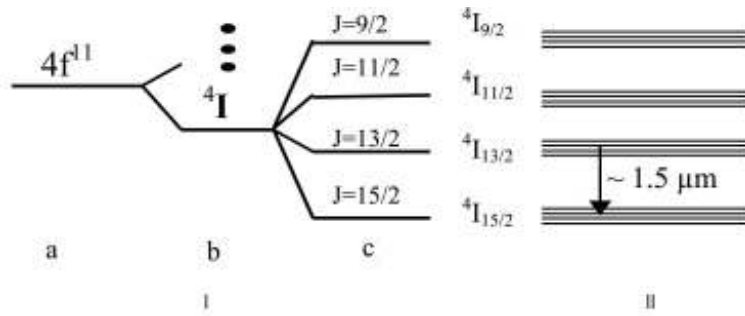


Figura 2.3: I-Níveis de energia do Er^{3+} : a)Hartree b)Coulombiana Residual c)Spin-Órbita. II-Efeito Stark.

elétrico do efeito zeeman. A matriz cristalina onde o íon terra-rara está hospedada gera um campo eletrostático que o perturba aumentando a degenerescência dos níveis J num multiplete que chega a $g = 2J + 1$ subníveis stark. A energia da interação do campo elétrico externo com o momento de dipolo é representada no hamiltoniano com um termo a mais ($H_e = e\vec{E} \cdot \vec{r}$). Essa energia é bem menor que a do íon isolado e por isso podemos determinar H_e como uma perturbação[20,21]. A figura 2.3 mostra os níveis de energia do Er^{3+} , através da teoria de Hartree, considerando a interação coulombiana, spin-órbita e o efeito Stark.

A figura 2.5 mostra os níveis de energia e a emissão dos íons terra-raras trivalentes. Com exceção do Sm^{3+} e do Eu^{3+} cada íon trivalente possui um estado fundamental abaixo do seu estado excitado. A influencia do campo cristalino é de natureza perturbativa, a estrutura dos níveis de energia não se altera para matrizes distintas[12,18,20,21].

Nas próximas três seções serão abordados brevemente os íons terras-raras utilizados em nosso trabalho e suas transições eletrônicas.

Transições do Samário

O Samário (Sm) é um terra-rara que possui número atômico 62 e que pode assumir íons na forma trivalente e bivalente. Possui a configuração eletrônica $4f^6 6s^2$. Ele pode emitir na faixa do alaranjado na transição ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6F_j$ ($j=5/2, 7/2, 9/2$ e $11/2$) [22,23] e pode caracterizar a transição ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_j$ ($j=5/2, 7/2, 9/2, 11/2$ e $13/2$) na faixa do infravermelho próximo [2].

Transições do Érbio

O Érbio em sua forma pura constitui um metal que é estável ao ambiente e pode ser encontrado na forma de íon trivalente. Possui número atômico 68 e sua configuração eletrônica é dada por $4f^9 6s^2$. Dependendo da fonte de excitação ele pode emitir na faixa do verde ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_j$ ($j=15/2, 13/2$) ou ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_j$ ($j=15/2, 13/2$) [24-26] e do vermelho ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ [25,27]. Algumas dessas transições estão representadas na figura 2.4 como excitações por Fonte no estado sólido [25].

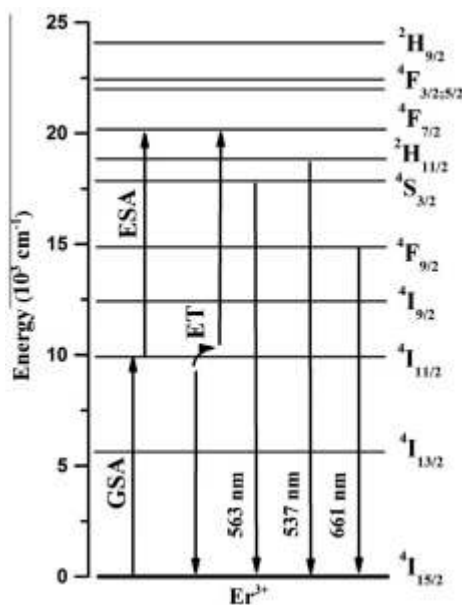


Figura 2.4: Diagrama de níveis de energia para o íon Er^{3+} excitado com Laser de Diodo [25].

Transições do Térbio

O Térbio (Tb) possui as mesmas características químicas do Samário e do Érbio. Com número atômico 65, sua configuração eletrônica é dada por $4f^9 6s^2$. Quando excitado com luz ultravioleta o íon Tb^{3+} sofre transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ ($j=6,5,4$ e 3) produzindo luz na faixa da tonalidade azul-esverdeada e nas transições $^5L_{10} + ^5G_6 + ^5D_3 \rightarrow ^7F_j$ ($J=5$ e 4) Laranja-Avermelhado.

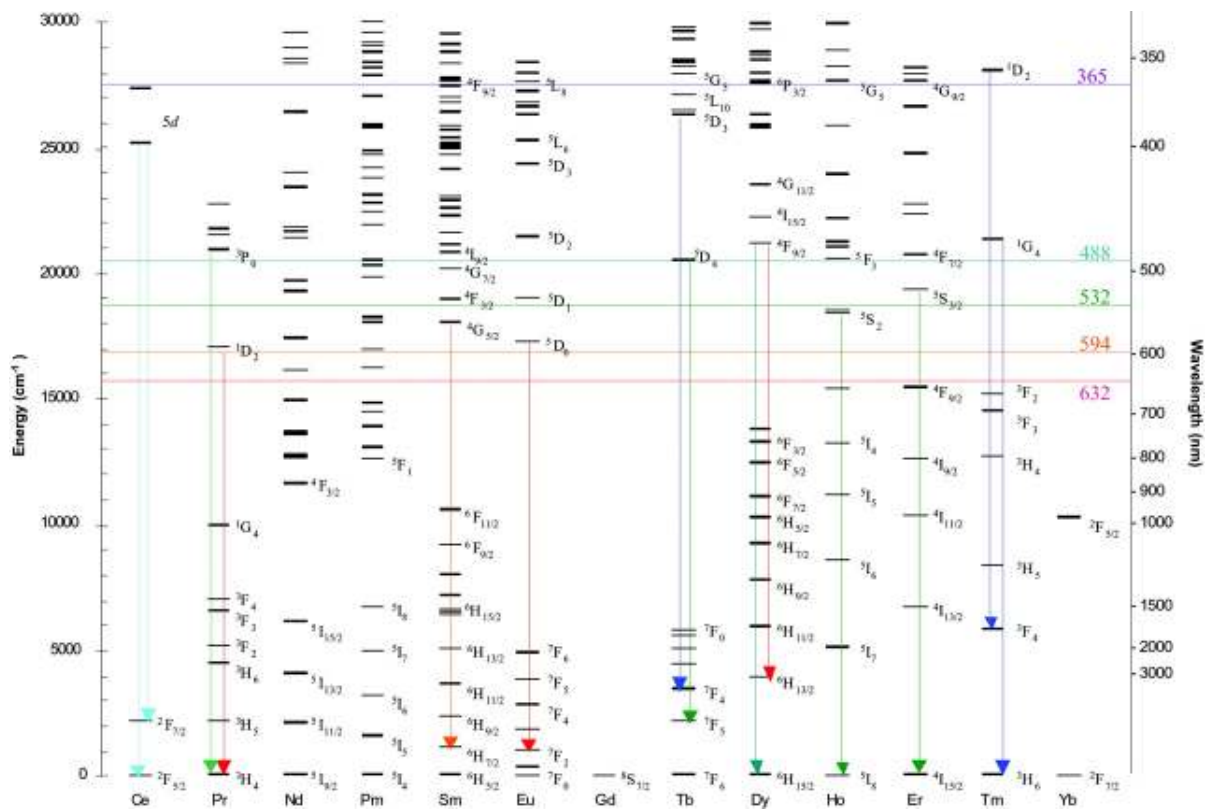


Figura 2.5: I-Níveis de energia para os íons terra-raras trivalentes.

Elemento	Configuração
<i>Sc</i> ₂₁	$[Ar]3d^14s^2$
<i>Y</i> ₃₉	$[Kr]4d^15s^2$
<i>La</i> ₅₇	$[Xe]5d^16s^2$
<i>Ce</i> ₅₈	$[Xe]4f^15d^16s^2$
<i>Pr</i> ₅₉	$[Xe]4f^36s^2$
<i>Nd</i> ₆₀	$[Xe]4f^46s^2$
<i>Pm</i> ₆₁	$[Xe]4f^56s^2$
<i>Sm</i> ₆₂	$[Xe]4f^66s^2$
<i>Eu</i> ₆₃	$[Xe]4f^76s^2$
<i>Gd</i> ₆₄	$[Xe]4f^75d^16s^2$
<i>Tb</i> ₆₅	$[Xe]4f^96s^2$
<i>Dy</i> ₆₆	$[Xe]4f^{10}6s^2$
<i>Ho</i> ₆₇	$[Xe]4f^{11}6s^2$
<i>Er</i> ₆₈	$[Xe]4f^{12}6s^2$
<i>Tm</i> ₆₉	$[Xe]4f^{13}6s^2$
<i>Yb</i> ₇₀	$[Xe]4f^{14}6s^2$
<i>Tb</i> ₇₁	$[Xe]4f^{14}5d^16s^2$

Tabela 2.1: **configuração eletrônica dos elementos terras-raras. Os colchetes representam a distribuição eletrônica dos gás nobre correspondente.**

2.4 Métodos

2.4.1 Preparação das amostras vítreas

Os vidros dopados foram preparados na matriz $PbGeO_3$ - PbF_2 - CdF_2 na proporção estequiométrica:

- 0,8 Metagermanato de Chumbo ($PbGeO_3$)
- 0,1 Fluoreto de Chumbo (PbF_2)
- 0,1 Fluoreto de Cádmio (CdF_2)

Na seção seguinte será mostrada a preparação do $PbGeO_3$ a partir do óxido de germânio GeO_3 e o óxido de chumbo PbO .

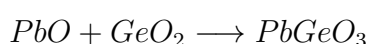
Preparação do metagermanato de chumbo $PbGeO_3$

A formação do metagermanato de chumbo ($PbGeO_3$) utilizando óxido de chumbo (PbO) e óxido de Germânio (GeO_2) no estado sólido é difícil devido à formação preferencial de poligermanatos na forma $xGeO_2 \cdot yPbO$ [28].

L.A Bueno em 1999 realizou dois tipos de experimentos para a formação do metagermanato de chumbo. No primeiro experimento fez-se uma pastilha da mistura $GeO_2 + PbO$ numa relação em mol de 1 para 1 previamente homogeneizada em meio ao *n*-heptano e sintetizou a mistura a uma temperatura de $600^\circ C$. No segundo experimento adicionou-se $PbSiO_3$ no intuito de beneficiar a formação do $PbGeO_3$ devido à semelhança estrutural desses compostos. Os resultados obtidos por Bueno mostraram que a adição do $PbSiO_3$ não influi na formação do metagermanato, formando poligermanatos do tipo $xGeO_2 \cdot yPbO$ junto com o metagermanato. Porém com um tempo de aquecimento acima de 82 horas seguido de várias homogeneizações obteve-se o metagermanato cristalino sem os poligermanatos. Nesse mesmo trabalho ele buscou um método alternativo para a obtenção do metagermanato sem contaminação dos poligermanatos[2]. Esse

ultimo foi o método utilizado nesse trabalho para a obtenção do metagermanato de chumbo a partir dos óxidos PbO e GeO_2 .

A preparação do $PbGeO_3$ constitui-se de três etapas: Separação das massas de GeO_3 e PbO , homogeneização, fusão e resfriamento. Na primeira etapa as massas dos dois reagentes eram medidas na proporção $1mol-1mol$, sendo assim tem-se 1g de GeO_2 para 2,13g de PbO . Usualmente as medidas eram feitas para a produção de 20g de $PbGeO_3$. A homogeneização é feita no próprio cadinho Pt/Au com o uso de uma espátula. A mistura dos reagentes (em pó) é levada ao forno pré-aquecido a uma temperatura de $900^\circ C$ e permanece nessa temperatura por 30 minutos. A equação que representa essa reação é dada por:



Após esse tempo a mistura líquida é retirada rapidamente do forno e colocada em uma placa metálica à temperatura ambiente de ($20^\circ C$) e chapada com o auxílio de outra placa metálica também à temperatura ambiente. Nesse processo ocorre a formação vítrea do $PbGeO_3$. Quando chapado, o vidro é recolhido em estilhaços para um recipiente.

Preparação de vidros dopados com Sm^{+3}/Tb^{+3} e Sm^{+3}/Er^{+3} a base de $PbGeO_3 - PbF_2 - CdF_2$

Na preparação das amostras foram utilizados os seguintes reagentes: Fluoreto de chumbo (PbF_2), Fluoreto de Cádmiio (CdF_2), ambos de alta pureza da Aldrich e o $PbGeO_3$ na forma vítrea preparado como descrito na seção anterior. Novamente é necessário aqui abrir novamente um parêntesis. No trabalho realizado por Bueno [2] os reagentes foram homogeneizados em almofariz de ágata utilizando n-heptano como meio homogeneizante. Posteriormente a mistura foi colocada em estufa para a eliminação do *n-heptano* e colocados no cadinho Au/Pt levando-o ao forno a uma temperatura de $800^\circ C$ por 30 minutos. As amostras vítreas foram obtidas no sistema $xPbGeO_3 - yPbF_2 - zCdF_2$ sendo as composições com proporções nos intervalos $40 < x < 100$, $0 < y < 50$ e $0 < z < 60$ com porcentagem em mol. Baseado nesse trabalho as amostras utilizadas em nosso trabalho foram preparadas na proporção $80PbGeO_3 - 10PbF_2 - 10CdF_2$.

Foi observado anteriormente [7] que essa proporção beneficia a não formação de cristais a alta concentração de terra-raras. Além disso, não houve a necessidade de utilização de substância como meio homogeneizante. Os reagentes foram pesados e posteriormente misturados no próprio cadinho Au/Pt para cada amostra. Os terra-raras foram introduzidos na amostra na forma de óxidos. Nesse caso foram utilizados óxido de Samário (Sm_2O_3) como o dopante principal da amostra e os óxido de Érbio (Er_2O_3) e óxido de Térbio (Tb_4O_7) como codopantes. Devido ao grande número de amostras preparadas, os cálculos das massas dos reagentes a serem misturados e dopados foram realizados no computador utilizando-se em um breve programa escrito e executado em C++ conforme descrito no Apêndice A.

Homogeneizados todos os reagentes e dopantes, o cadinho é levado ao forno pré-aquecido a uma temperatura de $900^\circ C$ por 30 minutos. Nas sintetizações das primeiras amostras o líquido retirado do forno era imediatamente colocado entre duas chapas metálicas formando uma placa vítrea com uma espessura aproximada de 1mm. Após algumas dificuldades enfrentadas para analisar o espectro de luminescência das amostras, o líquido retirado do forno passou a ser gotejado na mesma placa metálica formando pequenas esferas vítreas irregulares com diâmetros entre 1 e 8mm.

As esferas vítreas formadas exibem para o espectrômetro uma melhor luminescência comparadas com as amostras planas. A foto da figura 2.6 mostra algumas amostras que foram utilizadas no trabalho.

Das 42 amostras feitas foram analisadas 19 nesse trabalho. As 21 amostras foram divididas em 3 grupos de acordo com a tabela 2.2.

Sm(%)	Er(%)	Sm(%)	Tb(%)	Sm(%)	Tb(%)
0,00	1,00	1,00	0,25	0,20	1,50
1,00	0,25	1,00	0,50	0,20	1,80
1,00	0,50	1,00	0,75	0,20	2,30
1,00	0,75	1,00	1,00	0,20	2,80
1,00	1,00	1,00	1,25	-	-
1,00	1,25	1,00	1,50	-	-
1,00	1,50	0,00	1,00	-	-
1,00	0,00	-	-	-	-

Tabela 2.2: Concentração das amostras utilizadas no trabalho. Essas amostras foram divididas em três grupos. O primeiro e segundo grupos diferem em relação ao tipo de terra-raras dopantes. Fixou-se a concentração de Samário e variou-se a concentração de Érbio e Térbio. No terceiro grupo o mesmo foi feito, porém a concentração total nesse caso foi maior e utilizou-se apenas o Térbio.



Figura 2.6: Amostras de vidros fluorogermanatos dopados com íons terras-raras produzidas no laboratório de Química e Física do departamento de Física-UFRPE.

A concentração de Samário foi fixada, variando-se a concentração do Érbio e do Térbio.

2.4.2 Método para a análise a luminescência das amostras vítreas

Esse trabalho teve como objetivo principal analisar a luminescência das amostras vítreas dopadas com os íons terras-raras de interesse. Os íons introduzidos na matriz vítrea como dopantes foram excitados com Laser no Estado sólido Ultravioleta na faixa de 375nm com uma potência de 10mW. O esquema do aparato experimental montado encontra-se na figura 2.7.

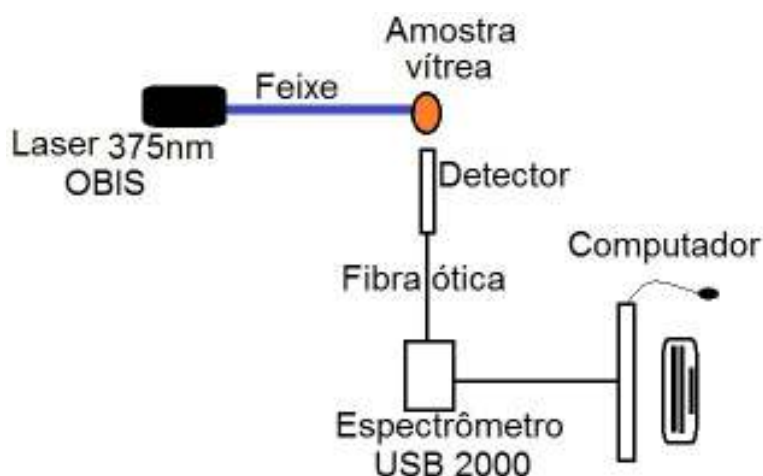


Figura 2.7: Esquema do aparato experimental utilizado no trabalho. Exceto o computador, todos os equipamentos foram fixados na mesa ótica. O feixe de luz que parte do Laser excita a amostra vítrea. A luminescência emanada da amostra segue para o espectrômetro através da fibra ótica. O espectro é analisado no computador através do software *Spectra Suit*.

A luminescência das amostras foram analisadas com o espectrômetro conectado ao computador. Exceto esse ultimo, todos os equipamentos utilizados foram fixados na mesa ótica. A iluminação do laboratório foi eliminada e as amostras

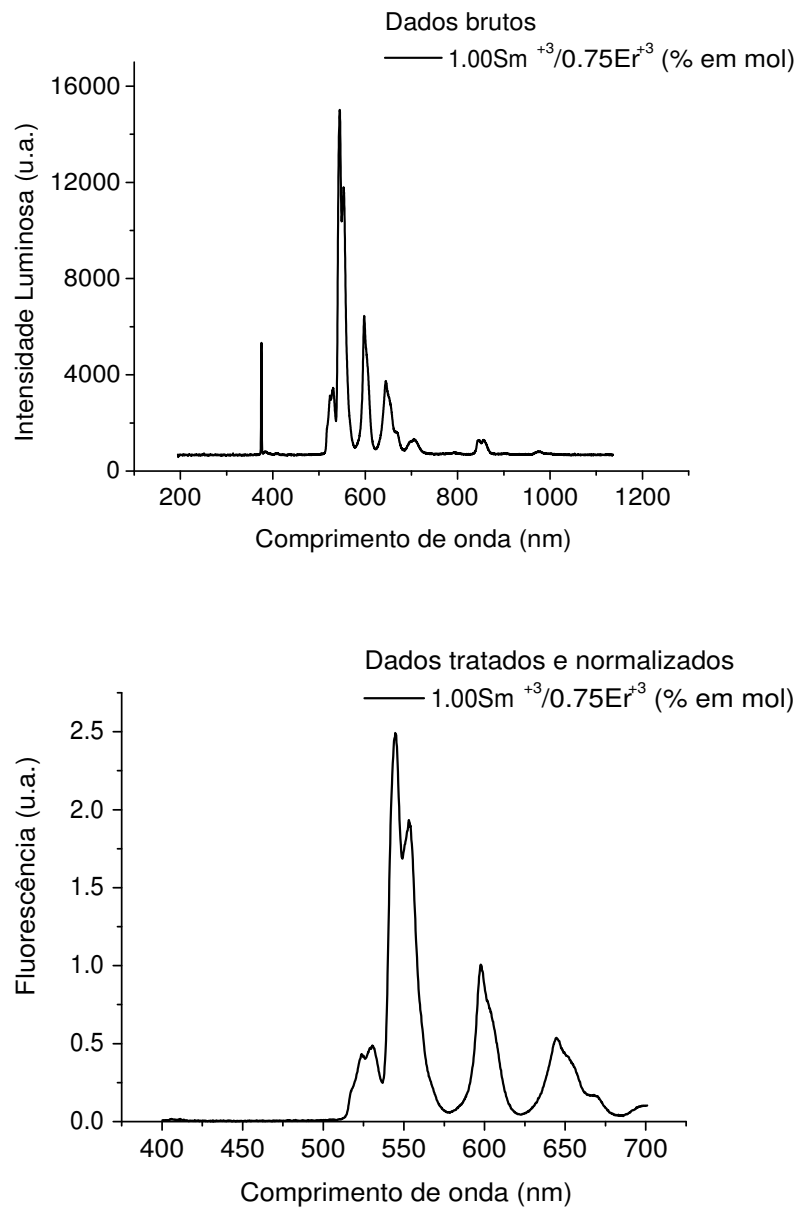


Figura 2.8: Gráfico dos espectros brutos (acima) e gráfico dos espectros tratados e normalizados (abaixo). Os dados referem-se a um vidro dopado com Samário e Têrbio.

foram analisadas no período da noite. Esses procedimentos foram necessários para evitar ruído de luz indesejada. Para excitar as amostras não houve a necessidade de alinhamento do Laser, pois devido esse ser coerente, seu feixe retilíneo incide diretamente na amostra sem a utilização de lentes ou fibras óticas.

Os softwares utilizados no computador para o tratamento dos dados são: O *SpectraSuit*, que é responsável por colher os dados do espectrômetro, o *Origin*

que é utilizado para tratar os dados e o *SpectraLux* que foi desenvolvido no DQF-UFPE e é responsável por gerar as coordenadas cromáticas a partir dos dados tratados. Para a análise dos espectros das luminescências de cada amostra o espectrômetro mede a intensidade luminosa em função do comprimento de onda. O espectrômetro é capaz de medir no intervalo de comprimento de onda $200nm < \lambda < 1100nm$ a passos de 0,27nm. No entanto, o intervalo de interesse encontra-se no espectro da luz visível que corresponde aos comprimentos de onda $400nm < \lambda < 700nm$, logo as medidas realizadas fora desse intervalo são desconsideradas e deletadas do espectro. Os objetivos dos tratamentos é observar o padrão do espectro como o comprimento de onda onde se formam os picos e utilizar esses dados tratados no *SpectraLux* para a determinação das coordenadas cromáticas da luminescência das amostras excitadas. A menor intensidade medida no *SpectraSuit* é transformada em zero, e todas as outras intensidades são transformadas para manter o mesmo espectro. Após essa transformada, as intensidades são normalizadas em relação aos picos dos terra-raras fixos de acordo com a tabela 2.2, que nesse caso trata-se do pico do Samário. Os gráficos dos dados normalizados serão apresentados e discutidos no capítulo 3.

Após normalizados os dados são inseridos no *SpectraLux* a fim de determinar as coordenadas cromáticas bem como definir no diagrama de cromaticidade a posição da cor. Na figura 2.8 pode-se observar os espectros brutos observados diretamente do *SpectraSuit* e os espectros tratados no *Origin*.

2.5 Referências:

1. UHLMANN R., Kinetics of glass formation and devitrification behavior. *Journal de physique Vol. 43, 1982.*
2. BUENO L. A.. Estudo Estrutural e cristalização em vidros fluorogermanatos. *Dissertação de Mestrado, UNESP, 1999.*
3. SANCHES R. C., Estudos não-isotérmicos da cinética de nucleação e cristalização de vidros $20Li_2O80TeO_2$. *Dissertação de Mestrado. UNESP, 2007.*
4. KITTEL. Introdução a física do estado sólido. *8a Ed. 2006.*
5. NAZABAL V., POULAIN M., PIRASTEH P., CAMY P., DOUALAN J-L, GUY S., DJOUAMA T., BOUTARFAIA A., ADAM J., Fluoride and oxyfluoride glasses for optical applications, *Journal of Fluorine Chemistry Vol. 134, 2012*
6. BENSALÉM C., MORTIER M., VIVIEN D., DIA M., Thermal and optical investigation of EuF_3 -doped lead fluorogermanate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids Vol. 356, 2010*
7. DOMINGUES R., Análise térmica em Vidros Fluorogermanatos contendo íons Terras Raras, *Dissertação de mestrado, UFRPE, 2013.*
8. ZHAO G., XI H., LI. X., WANG J., HAN G., Study on photoluminescence properties of oxyfluoride germanate Glass *Journal of Non-Crystalline Solids Vol. 357, 2011*
9. EISBERG R., RESNICK R., Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas, *Elsevier- Rio de Janeiro, 1979*
10. JACINTO DA SILVA C., Efeito térmico e geração de luz visível em amos-

tras vítreas excitadas por radiação no infravermelho, *Dissertação de Mestrado, UFAL 2002*

11. OMENA DA SILVA L., Vidros oxifluoretos dopados com íons terras raras para aplicação em fotônica , *Dissertação de Mestrado, UFAL 2010*

12. LIMA C., Átomos complexos, *Notas de Aula, cap 10, 2005*

13. ABRÃO, A., Química e Tecnologia das Terras-Raras, *Série Tecnologia Mineral N 66, CNPq/CETEM, 1994*

14. Commission on Nomenclature of Inorganic Chemistry, *1960*

15. JUDD B. R., Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions, *Physical Review Vol. 127, 1962*

16. FENG Z., YUHUA W., YE TAO., Investigation of the luminescence properties of Tb^{3+} -doped $Li_6Y(BO_3)_3$ phosphors in VUV–VIS range., *Journal of Luminescence Vol. 136, 2013.*

17. CORE G., MARCINIAK B., Quenching of excited states by lanthanide ions and chelates in solution, *Coordination Chemistry Reviews, Vol. 99, 1990*

18. FREEMAN A., WATSON R., Theoretical Investigation of Some Magnetic and Spectroscopic Properties of Rare-Earth Ions, *Physical Review, Vol. 127, 1962.*

19. OFELT G. S., Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth ions, *Journal of Chemical Physics Vol. 37, 1962*

20. FREJ M., Fotoluminescência Stokes e Anti-Stokes em Vidros Calcogênetos ($Ga_{10}Ge_{25}S_{65}$) Dopados com Er^{3+} . *Dissertação de Mestrado, UFPE, 2010.*

21. CALERO A., Influência do oxigênio na fotoluminescência do Er^{3+} em $a - Si : H$, *Dissertação de mestrado, Unicamp, 2000.*
22. QIUCHUN S., YINGLONG S., SHUANG L., WENTAO L., DANPING C., Blue-white tunable luminescence for white light-emitting diodes and wide-band near-infrared luminescence from Sm^{3+} -doped borophosphate glass, *Applied Physics Letters Vol. 101, 2012*
23. VENGALA B., RAMBABU U., BUDDHUDU S., Emission analysis of $Sm^{3+} : Ca_4GdO(BO_3)_3$ powder phosphor, *Materials Letters Vol. 61, 2007*
24. SERGIO F., LEÓN-LUIS., ULISES R. RODRÍGUEZ M., HARO., INOCENCIO R., LAVÍN V., Role of the host matrix on the thermal sensitivity of Er^{3+} luminescence in optical temperature sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical Vol. 174, 2012.*
25. TIMUR S., ZHONGLIE P., YOON-HWAE H., HYUNG-KOOK K., NGUYEN H., Bifunctional $Gd_2O_3 : Er^{3+}$ particles with enhanced visible upconversion, *Journal of Alloys and Compounds Vol 572, 2013.*
26. AGHAMALYAN R., DEMIRKHANYAN G., HOVSEPYAN R., KOSTANYAN R., ZARGARYAN D., Spatial distribution of green UC emission in $PbMoO_4 : Er^{3+}$ crystals: Effect of relative movements of PL excitation and detection positions, *Optical Materials Vol. 35, 2013*
27. YIN M., MAKHOV V., KHAIDUKOV N., KRUPA J., Spectroscopic studies of Er^{3+} centers in KYF_4 , *Journal of Alloys and Compounds, Vol. 341, 2002.*
28. SUGII K., IWASAKI H., MIYAZAWA S, Crystal growth and some properties of $5PbO \cdot 3GeO_2$ single crystals, *Materials Research Bulletin Vol. 6, 1971*

29. BUENO L. A., MELNIKOV P., MESSADDEQ Y., RIBEIRO S., Er^{3+} and Eu^{3+} containing transparent glass ceramics in the system $PbGeO_3 - PbF_2 - CdF_2$. *Journal of Non-Crystalline Solids Vol. 247, 1999*
30. SHELBY J. E., BOLDEN E. A., Formation and properties of lead fluorogermanate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids Vol. 142, 1992*
31. PUC-Rio - Certificação Digital No 0313430/CA, Texto disponível na página da web maxwell.lambda.ele.puc-rio.br acessado em 23/10/2013.
32. DORDEVIC V., NIKOLIC M., ANTIC Z., MITRIC M., DRAMICANIN M., $LaYO_3 : Sm^{3+}$ Nanocrystalline phosphor: Preparation and Emission Properties, *12 Annual conference of the materials Research Society of Serbia, Herceg Novi, 2010*
33. NACHIMUTHU P., JAGANNATHAN R., NIRMAL KUMAR V., NARAYANA RAO D., Absorption and emission spectral studies of Sm^{3+} and Dy^{3+} ions in $PbO - PbF_2$ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids Vol. 217, 1997*
34. MYOUNG G., MI RANG B., TAE EUN H., JONG S., YANGSOO K., PARK S., HO-SOON Y., HONG K., Sm^{3+} -doped $CaTiO_3$ phosphor: Synthesis, structure, and photoluminescent properties, *Ceramics International Vol. 38, 2012*
35. SHAOQIANG C., DIERRE B., WOONG LEE., TAKASHI S., SHIGEO T., HIROSHI K., AKIMOTO K., Suppression of concentration quenching of Er-related luminescence in Er-doped GaN, *Applied Physics Letters Vol. 96, 2010*
36. SOUZA W., DOMINGUES R., BUENO L., GOUVEIA-NETO A., Color tunable green-yellow-orange-red Er^{3+}/Eu^{3+} -codoped $PbGeO_3 : PbF_2 : CdF_2$ glass phosphor for application in white-LED technology, *Journal of Luminescence Vol. 44, 2013.*

37. SHIJIE J., LIHUI H., DONGLEI M., ZHENXING T., SHILONG Z., DE-GANG D., HUANPING W., GUOHUA J., YOUJIE H., QINGHUA Y., SHIQING X., Luminescence properties of Tb^{3+} -doped oxyfluoride scintillating glasses, *Journal of Luminescence*, *sem volume*, 2013.
38. MYUNG S., KRISHNA B., JAE S., White light emission characteristics of Tb^{3+} and Sm^{3+} co-doped $CaYAlO_4$ nanocrystalline phosphors for solid-state lighting, *Journal of Luminescence Vol. 142*, 2013.
39. WANI J. A., DHOBLE N., KOKODE N., DEVA PRASAD RAJU D., DHOBLE S. J., Synthesis and luminescence property of $Li_2BaP_2O_7 : Ln^{3+}$ ($Ln = Eu, Sm$) phosphors *Journal of Luminescence Vol. 147*, 2014.
40. YUEQIN LI, YE LI, YUEYING CHU, XIAN TAO, HUIHUA XU, YINGZHONG SHEN, ANMIN ZHENG. An experimental and quantum mechanical study on luminescence properties of $Sm(\beta - Nbm)_3ffl(Pd)$, *Journal of Luminescence Vol. 132*, 2012.
41. KRAUSE S., PFAU C., DYRBA M., MICLEA P., SCHWEIZER S. On the role of the network modifier PbO in Sm^{3+} -doped borate glasses, *Journal of Luminescence Vol 151*, 2014.
42. PEKGÖZLÜ I., ÇAKAR S. Photoluminescence properties of $Li_6CaB_3O_8.5 : M^{3+}$ ($M^{3+} : Dy \text{ and } Sm$). *Journal of Luminescence Vol. 132*, 2012.
43. DE-LONG ZHANG, PING-RANG HUA, YU-MING CUI, CAI-HE CHEN, E.Y.B. PUN. Absorption and emission characteristics of Er_3NbO_7 phosphor: A comparison with $ErNbO_4$ phosphor and $Er : LiNbO_3$ single crystal, *Journal of Luminescence Vol. 127*, 2007.
44. YOUSIF A., SWART H.C., NTWAEABORWA O.M., Improved luminescence properties of pulsed laser deposited $Y_3(Al, Ga)_5O_{12} : Tb$ thin films by post deposition annealing, *Journal of Luminescence Vol. 143*, 2013.

45. TABAZA W. A., SWART H. C., KROON R. E., Optical properties of *Bi* and energy transfer from *Bi* to *Tb* in $MgAl_2O_4$ phosphor, *Journal of Luminescence Vol. 148*, 2014.

46. LEE G., SAVAGE N., WAGNER B., AND ZHANG Y., JACOBS B., MENKARA H., SUMMERS C., KANG Z., Synthesis and luminescence properties of transparent nanocrystalline $GdF_3 : Tb_4$ glass-ceramic scintillator, *Journal of Luminescence Vol. 147*, 2014.

47. MARQUES L.F., CORREA C. C., GARCIA H. C., FRANCISCO T. M., RIBEIRO S. J. L., DUTRA J., FREIRE R. O., MACHADO F. C., Theoretical and experimental spectroscopic studies of the first highly luminescent binuclear hydrocinnamate of Eu(III), Tb(III) and Gd(III) with bidentate 2,2'-bipyridine ligand, *Journal of Luminescence Vol. 148*, 2014.

Capítulo 3

Luminescência de fósforos vítreos fluorogermanatos dopados com Sm^{+3}/Tb^{+3} e Sm^{+3}/Er^{+3}

Neste capítulo serão discutidos os resultados obtidos com a luminescência dos fósforos vítreos dopados e codopados com Sm^{+3}/Tb^{+3} e Sm^{+3}/Er^{+3} bem como com fósforos monodopados. Será descrito os espectros de luminescência das amostras vítreas excitadas com o Laser azul-ultravioleta com o objetivo de estudar a luz emitida com a tonalidade policromática dentre de um intervalo de baixa temperatura de cor bem como e os níveis de energia envolvidos nas transições radiativas. As cores das luminescências obtidas foram analisadas em função da concentração dos íons terras-raras. Foram obtidos cores na região vermelha-alaranjada-amarela-verde combinando os íons Sm^{+3}/Tb^{+3} e Sm^{+3}/Er^{+3} introduzidos na matriz vítrea.

3.1 Resultados e Discussão

Nessa seção serão mostrados os resultados obtidos referentes às luminescências das amostras monodopadas ¹ bem como as amostras dopadas com os íons

¹Amostra **monodopada** possui como dopante um único elemento.

Sm^{+3} e co-dopadas com Er^{+3} e Tb^{+3} . Serão identificadas as transições correspondentes e as tonalidades de cores obtidas devido à radiação dessas transições.

3.1.1 Luminescência dos fósforos dopados com Sm^{+3} , Er^{+3} e Tb^{+3} monodopadas.

As amostras sintetizadas monodopadas foram analisadas a fim de estudar o espectro de fluorescência de cada íon terra-rara utilizado no trabalho. Com esses espectros é possível identificar as transições radiativas para cada íon isolado. Essas amostras foram sintetizadas com uma porcentagem em mol de 1.00%. Os espectros de emissão encontram-se nos gráficos das figuras 3.1, 3.2 e 3.3.

Três picos são observados no espectro de luminescência da amostra dopada com o íon Sm^{+3} . Em $\lambda = 560nm$ na região do verde corresponde à transição ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$, com $\lambda = 600nm$ na região do alaranjado que corresponde à transição ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ e constitui o pico de maior intensidade e finalmente em $\lambda = 645nm$ na região do vermelho que corresponde à transição ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ [1-12].

Na amostra contendo Er^{+3} observou-se os picos em $\lambda = 530nm$ na região do verde-azulado correspondente à transição ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, em $\lambda = 543nm$ na região do verde correspondente à transição ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ apresentando o pico de maior intensidade e finalmente em $\lambda = 660nm$ na região do vermelho correspondente à transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ [13-21].

Finalmente no espectro de luminescência da amostra dopada com o íon Tb^{+3} quatro picos são observados. Em $\lambda = 487nm$ na região do azul correspondente à transição ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$, em $\lambda = 541nm$ na região do verde-azulado que corresponde à transição ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ e constitui o pico de maior intensidade, em $\lambda = 580nm$ na região do alaranjado que corresponde à transição ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ e em $\lambda = 620nm$ na região do vermelho correspondente à transição ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ [22-29].

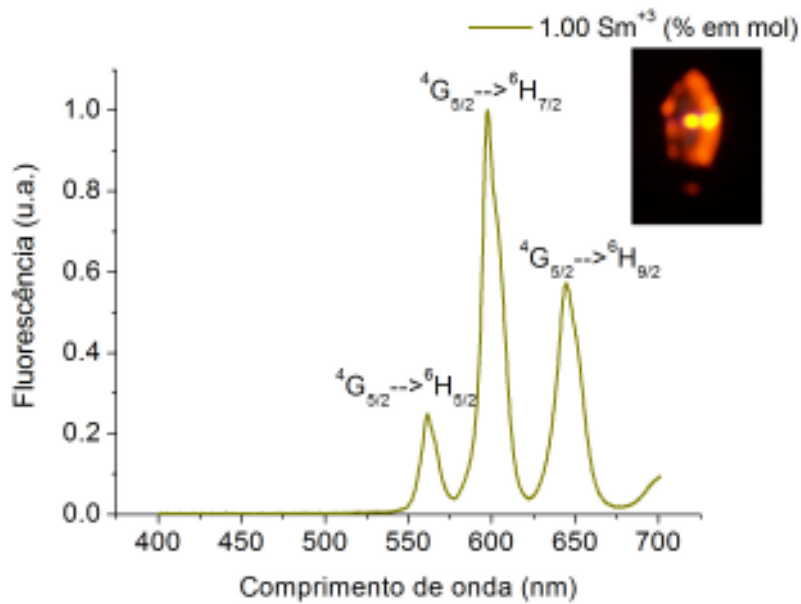


Figura 3.1: Espectro de luminescência da amostra monodopada com Sm^{+3} .

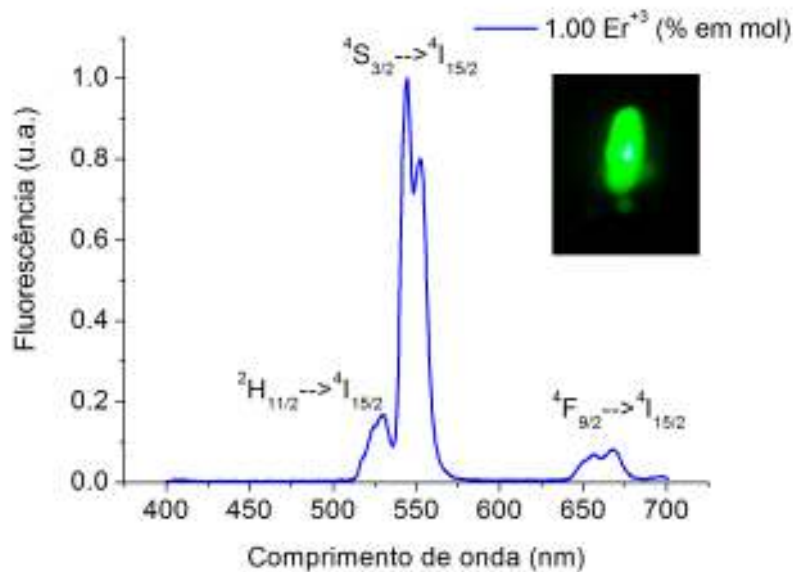


Figura 3.2: Espectro de luminescência da amostra monodopada com Er^{+3} .

As posições relacionadas às coordenadas cromáticas no diagrama de cromaticidade CIE das luminescências das amostras encontram-se na figura 3.4. É previsível que as cores produzidas pelas amostras co-dopadas encontrem-se em regiões em torno desses pontos.

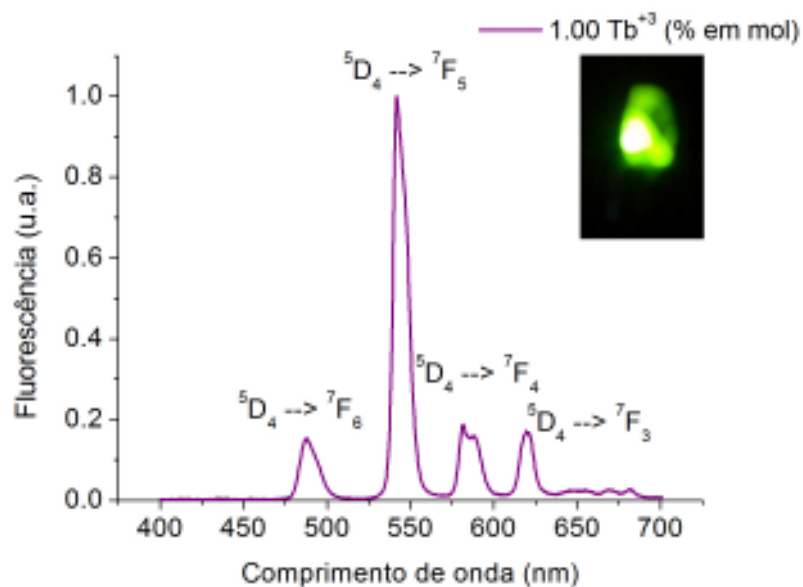


Figura 3.3: Espectro de luminescência da amostra monodopada com Tb^{+3} .

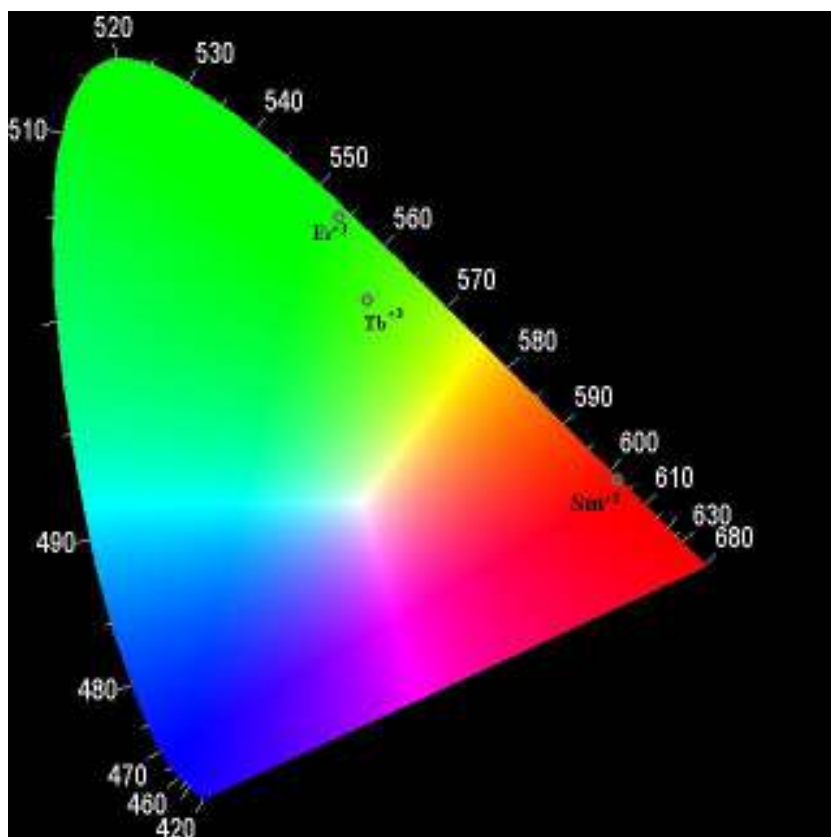


Figura 3.4: Posições das cores das luminescências das amostras monodopadas no diagrama de cromaticidade.

3.1.2 Amostras dopadas com Sm^{+3}/Er^{+3}

Os fósforos dopados com o íon Sm^{+3} codopados com íons Er^{+3} apresentaram luminescência começando no alaranjado passando pelo amarelo até o verde. A dopagem de cada amostra possui 1.00% em mol de Sm^{+3} e a codopagem do íon Er^{+3} varia de 0.25% a 1.5% a passos de 0.25%. Os espectros de luminescência desses fósforos encontram-se na figura 3.5. O aumento da concentração de íons Er^{+3} beneficia o aumento da intensidade luminosa na faixa de 550nm devido à transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ desse íon. Nos diagramas da figura 3.6 mostram as posições relacionadas às coordenadas cromáticas das cores obtidas com a luminescência das amostras. O aumento na concentração do codopante beneficia o caminho na direção do verde.

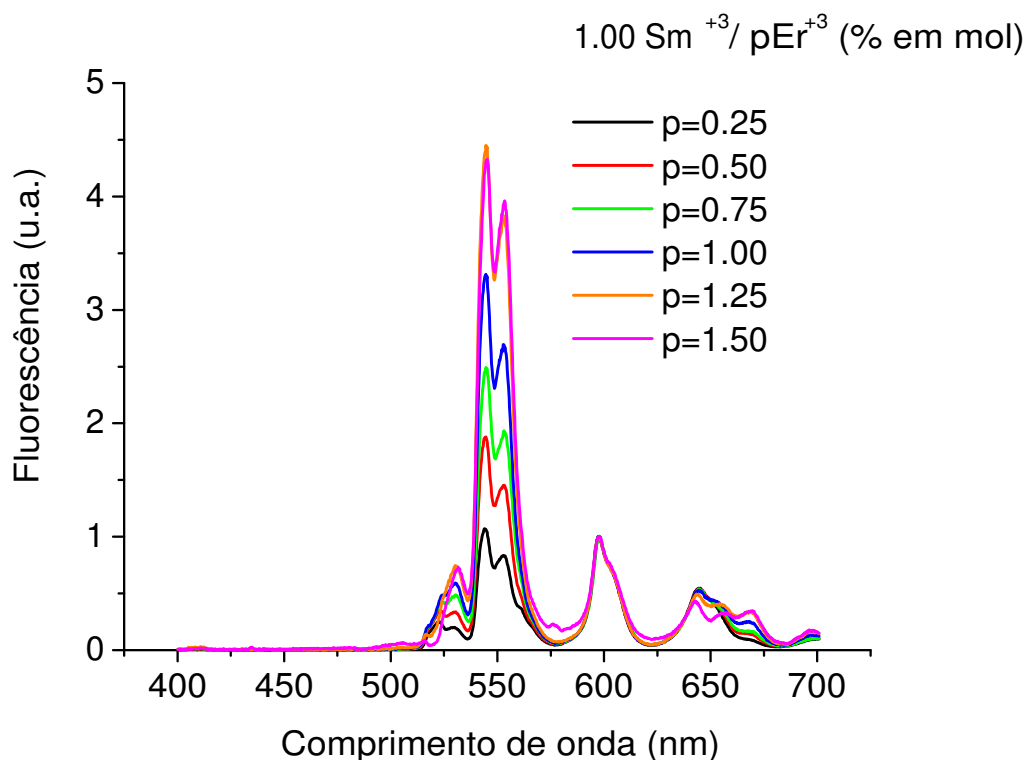


Figura 3.5: Espectros de luminescência dos fósforos vítreos dopados com Sm^{+3}/Er^{+3} .

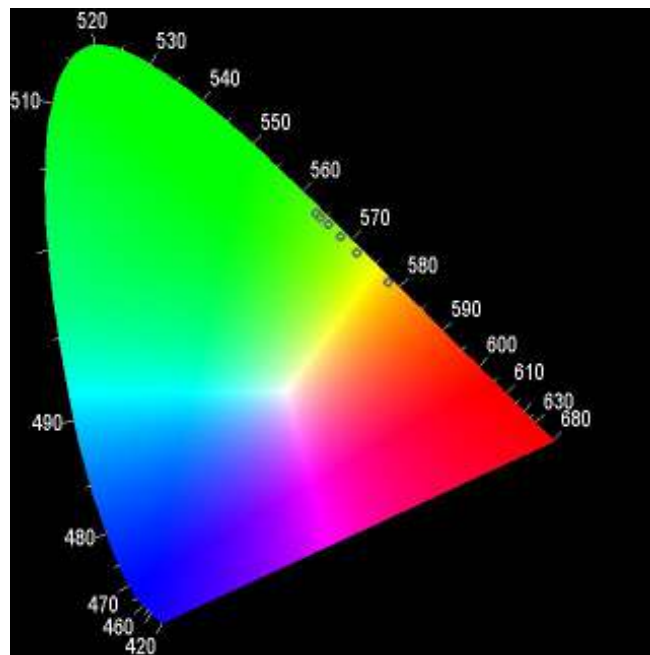
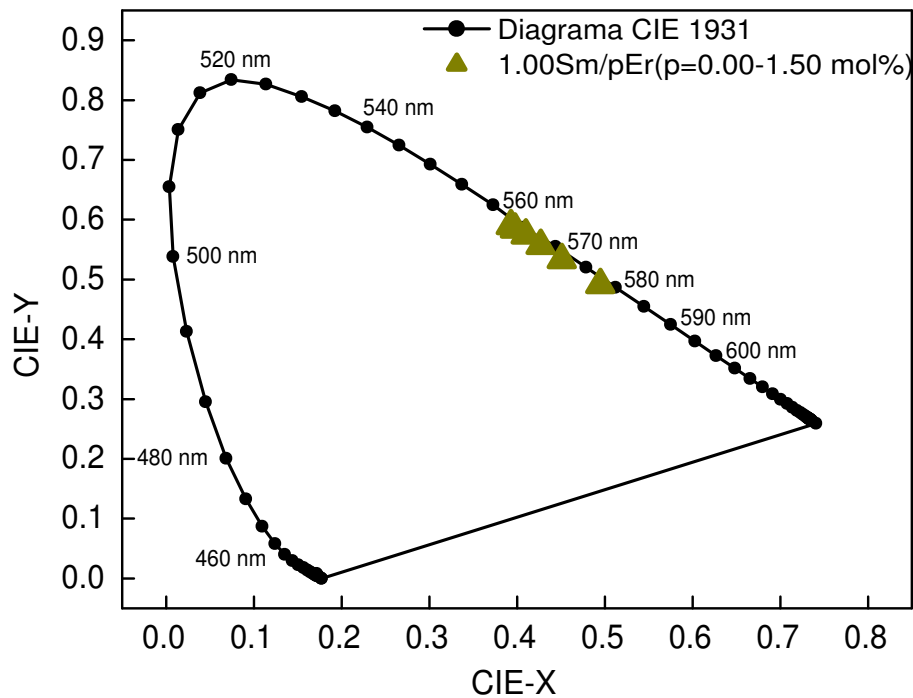


Figura 3.6: Acima encontra-se o gráfico referente às coordenadas cromáticas das cores obtidas na amostra com Sm^{+3}/Er^{+3} . Abaixo temos essas cores representadas no diagrama CIE de cromaticidade.

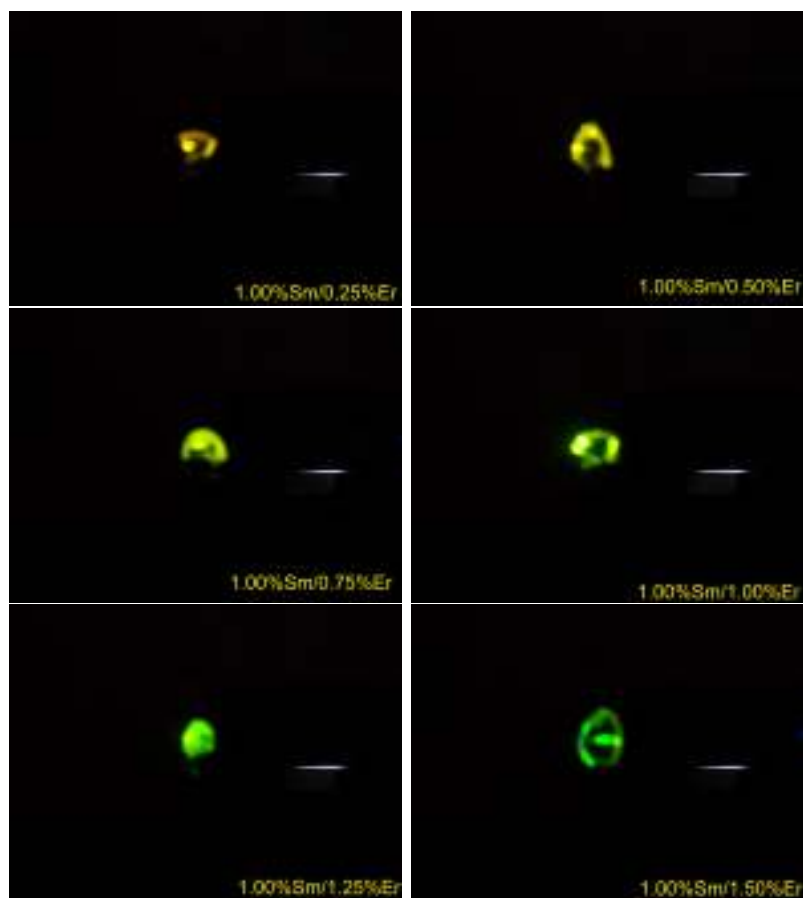


Figura 3.7: Amostra luminosa dos fósforos vítreos dopados com Sm^{+3}/Er^{+3} .

Os picos formados nos espectros da figura 3.5 devido à transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ aumentam linearmente com a concentração do íon Er^{+3} . O gráfico da figura 3.8 mostra essa relação.

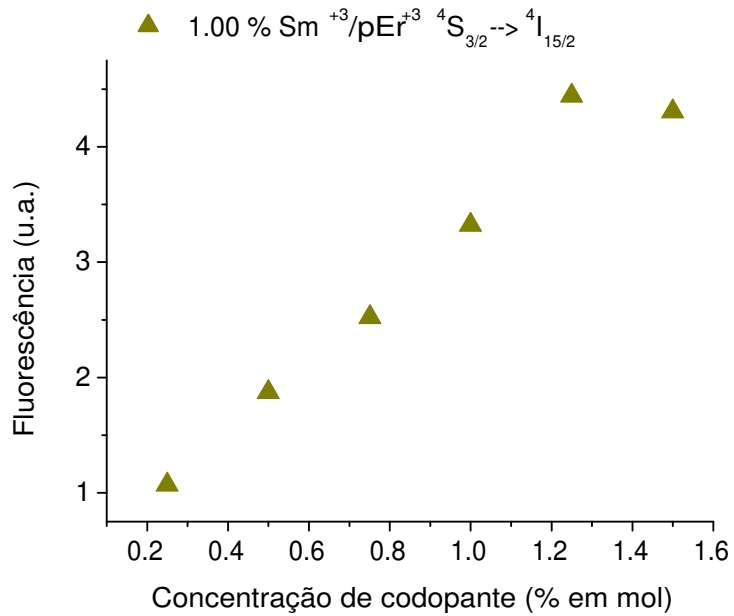


Figura 3.8: Relação entre os picos observados e a concentração de íon Er^{+3} . Nesse caso $p=0.25;0.50;0.75;1.00;1.25;1.50$ (% em mol)

3.1.3 Amostras dopadas com Sm^{+3}/Tb^{+3} à baixa concentração

Os fósforos dopados com o íon Sm^{+3} codopados com íons Tb^{+3} apresentaram luminescência na região do vermelho ao alaranjado. Semelhante à amostra anterior, a dopagem de cada uma possui 1.00% em mol de Sm^{+3} e a codopagem do íon Tb^{+3} variando de 0.25% a 1.5% a passos de 0.25%. Os espectros de luminescência desses fósforos encontram-se na figura 3.9. O aumento da concentração de íons Tb^{+3} beneficia o opico de intensidade luminosa na faixa de $\lambda = 540nm$ devido à transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$. Nos diagramas da figura 3.10 mostram as posições relacionadas às coordenadas cromáticas das cores obtidas com a luminescência das amostras. O aumento na concentração do codopante também beneficia o deslocamento na direção do alaranjado, ou seja, beneficia a um aumento na coordenada y e uma diminuição da coordenada x devido à transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$.

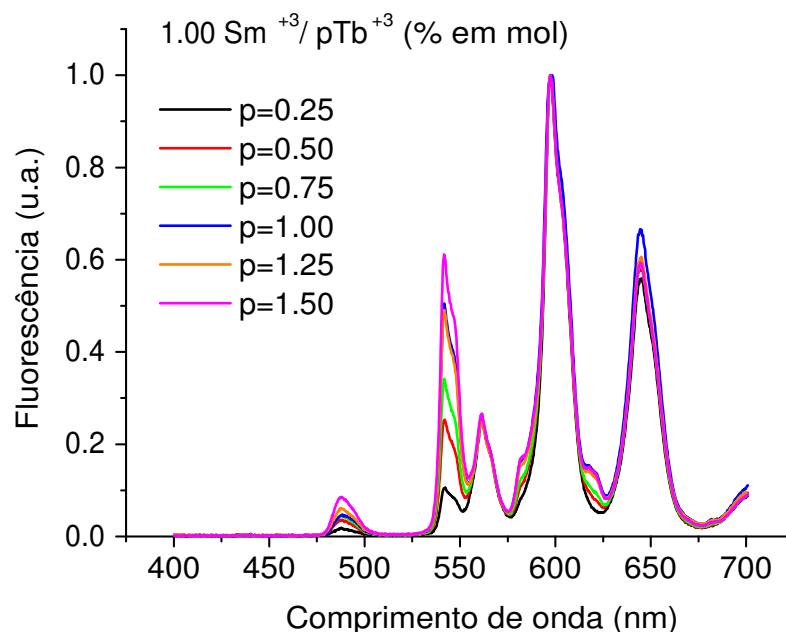


Figura 3.9: Espectros de luminescência dos fósforos vítreos dopados com Sm^{+3}/Tb^{+3} à baixas concentrações.

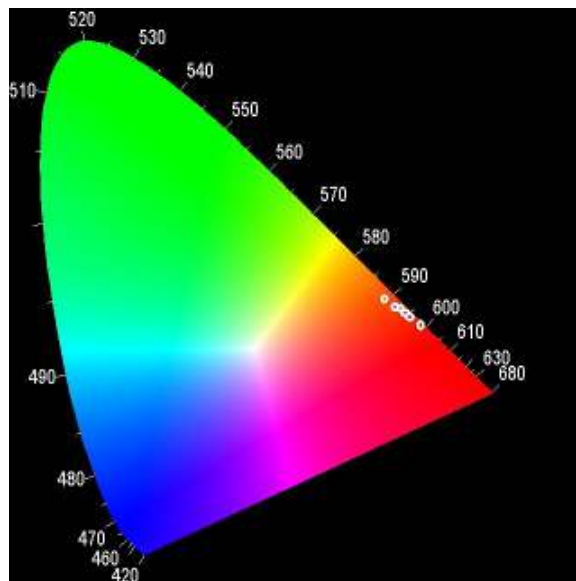
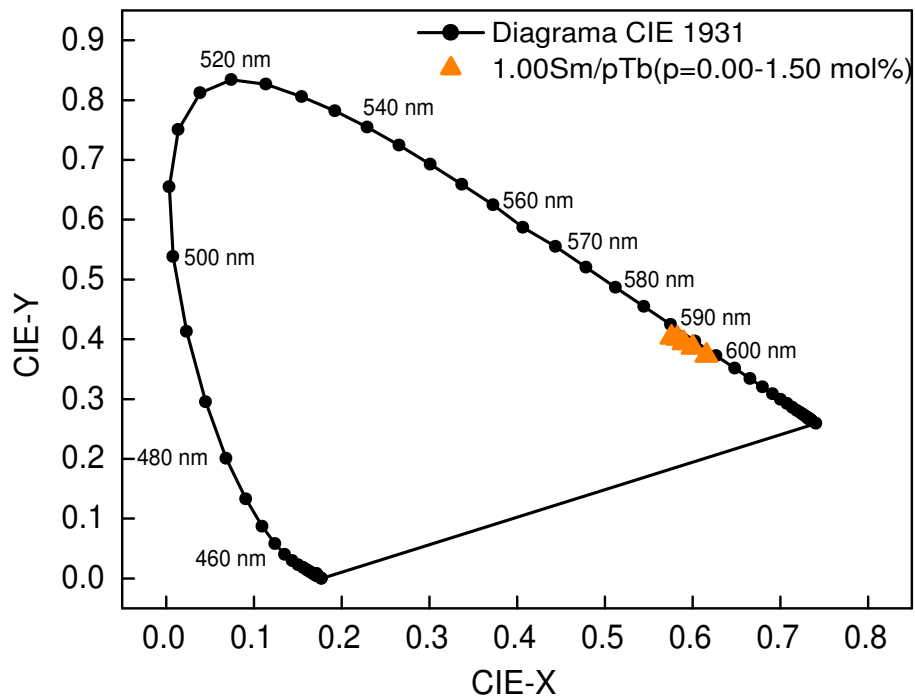


Figura 3.10: Acima encontra-se o gráfico referente às coordenadas cromáticas das cores obtidas na amostra com Sm^{+3}/Tb^{+3} a baixas concentrações. Abaixo temos essas cores representadas no diagrama CIE de cromaticidade.

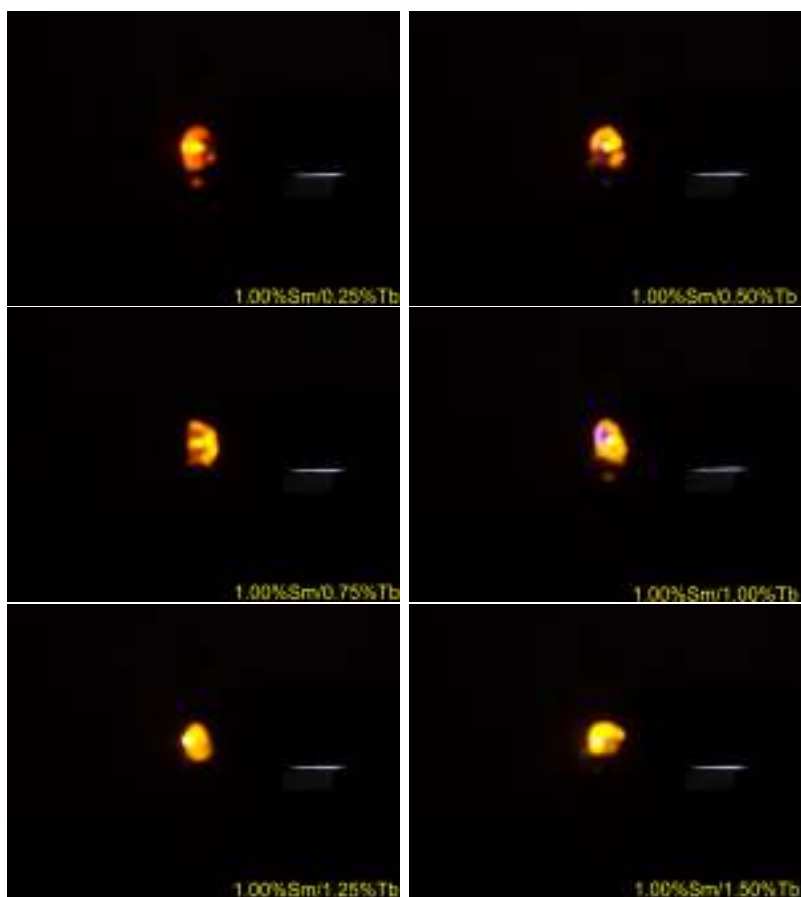


Figura 3.11: Amostra luminosa dos fósforos vítreos dopados com Sm^{+3}/Tb^{+3} a baixas concentrações.

Os picos formados nos espectros da figura 3.9 devido à transição ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ aumentam linearmente com a concentração do íon Tb^{+3} . No gráfico da figura 3.12 pode ser vista essa relação.

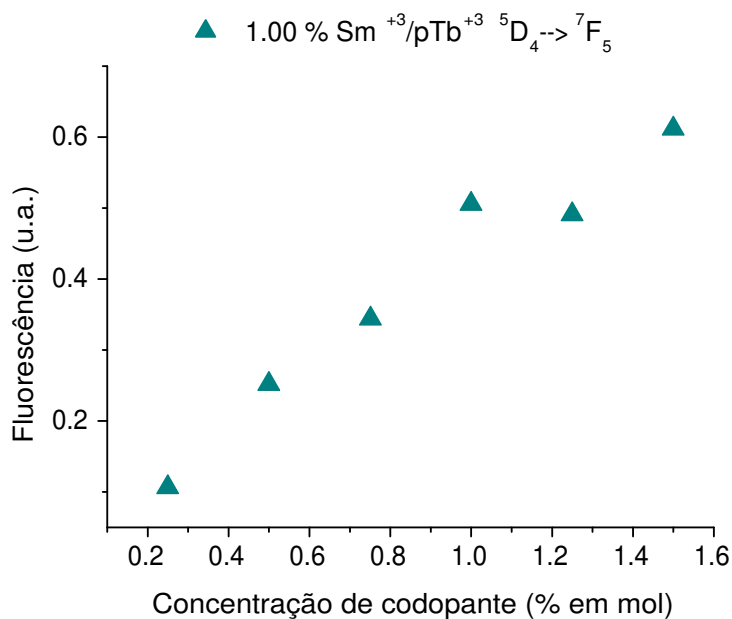


Figura 3.12: Relação entre os picos observados e a concentração de íon Tb^{+3} . Nesse caso $p=0.25;0.50;0.75;1.00;1.25;1.50$ (% em mol)

3.1.4 Amostras dopadas com Sm^{+3}/Tb^{+3} à altas concentrações

Nos fósforos codopados com íons Tb^{+3} à altas concentrações, diminuiu-se a concentração do íon Sm^{+3} para 0.20% e a concentração do íon Tb^{+3} aumentou significativamente em relação às amostras citadas na seção anterior, compreendendo entre 1.50% e 2.80%. A diminuição da concentração de Sm^{+3} em relação às amostras anteriores levou à diminuição nas intensidades em torno de 500nm e em torno de 650nm devido respectivamente às transições $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$ e $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$. Essa diminuição deslocou as cores na direção do centro do diagrama de cromaticidade. O aumento na concentração de Tb^{+3} provocou um aumento significativo na intensidade na faixa de 550nm deslocando as cores para a faixa do amarelo até o verde devido à transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$. As figuras 3.13 e 3.15 mostram respectivamente os espectros de emissão e as cores obtidas devido à luminescência desses fósforos.

Os picos formados nos espectros da figura 3.13 devido à transição ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ aumentam linearmente com a concentração do íon Tb^{+3} . No gráfico da figura 3.16 pode ser vista essa relação.

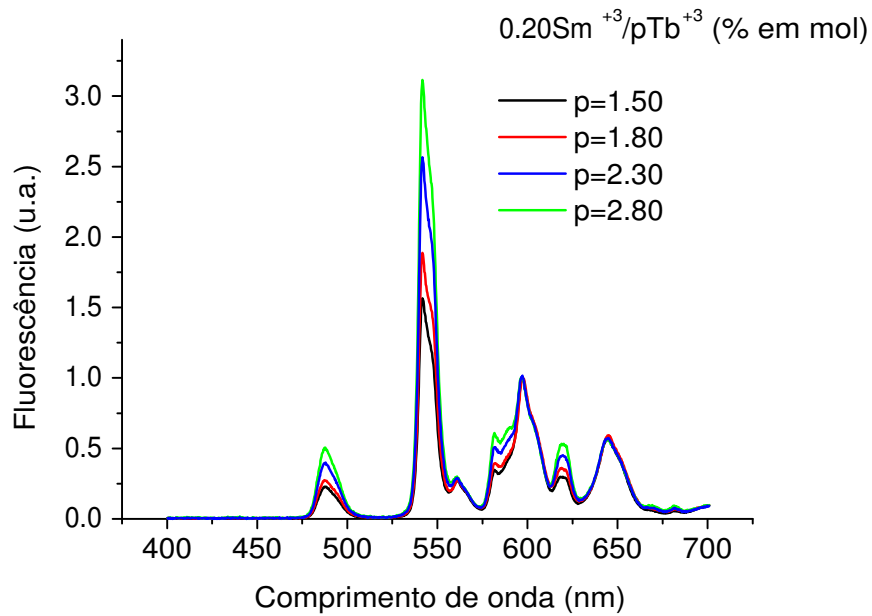


Figura 3.13: **Espectros de luminescência dos fósforos vítreos dopados com Sm^{+3}/Tb^{+3} a altas concentrações.**

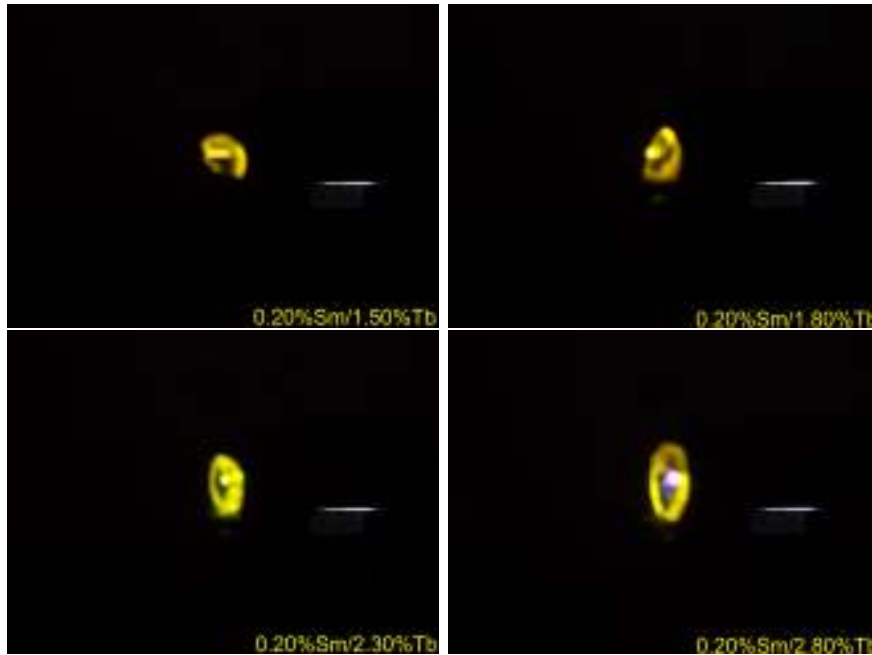


Figura 3.14: Amostra luminosa dos fósforos vítreos dopados com Sm^{+3}/Tb^{+3} a altas concentrações.

3.2 conclusões

Os resultados obtidos nesse trabalho são importantes para a investigação na mudança de tonalidade de cor das luminescências dos fósforos dopados com os elementos terra-raras utilizados. As cores obtidas através da luminescência dos fósforos encontram-se no diagrama de cromaticidade numa região de baixa temperatura de cor. O íon Sm^{+3} quando excitado emite luz com baixa temperatura de cor e quando são adicionados codopantes na matriz hospedeira essa emissão descola-se para outras tonalidades de cor aumentando a gama de cores, incorporando versatilidade e mantendo a baixa temperatura de cor. Além disso, a presença de codopantes perturba a energia emitida em relação às transições quando o vidro fluorogermanato possui um único dopante.

Os resultados mostraram que os fósforos codopados ampliaram ainda mais a latitude da região de tonalidade alaranjada, passando pelo amarelo até o verde quando comparado com os resultados obtidos e reportados anteriormente[1-4]. Essa investigação também é de grande importância, já que, é possível prever a cor de cada emissão, porém é bastante complicado prever a cor da emissão

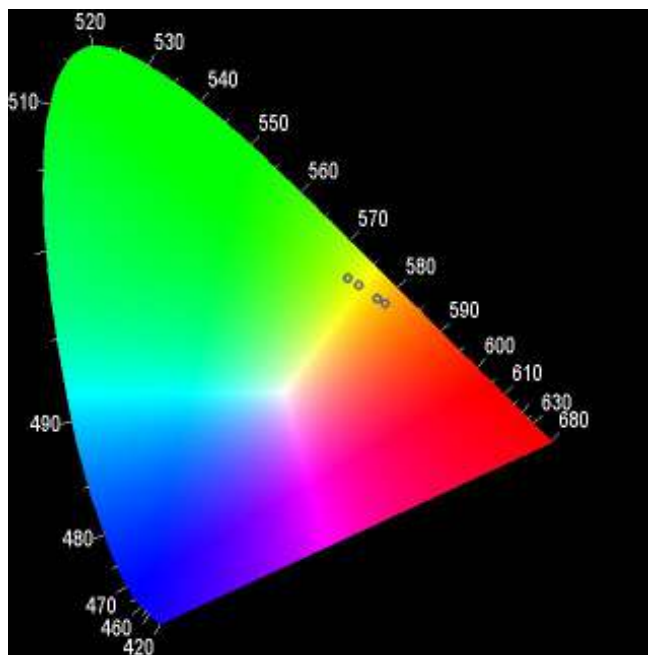
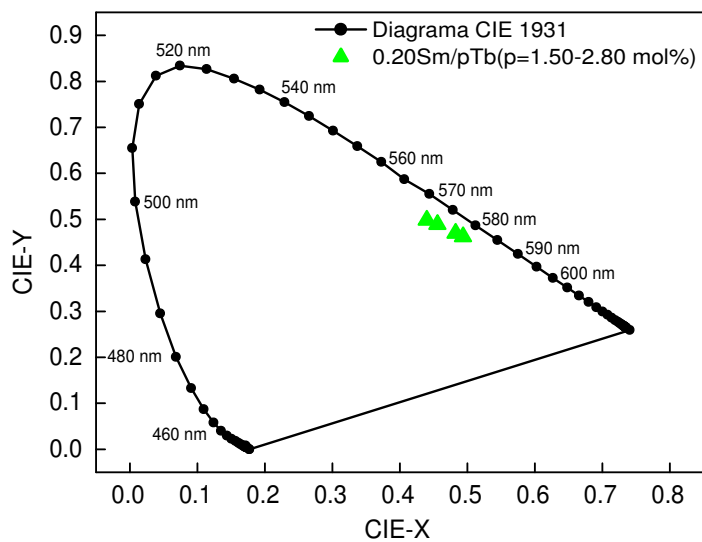


Figura 3.15: Acima encontra-se o gráfico referente às coordenadas cromáticas das cores obtidas nas amostras com altas concentrações de Sm^{+3}/Tb^{+3} . Abaixo temos essas cores representadas no diagrama CIE de cromaticidade.

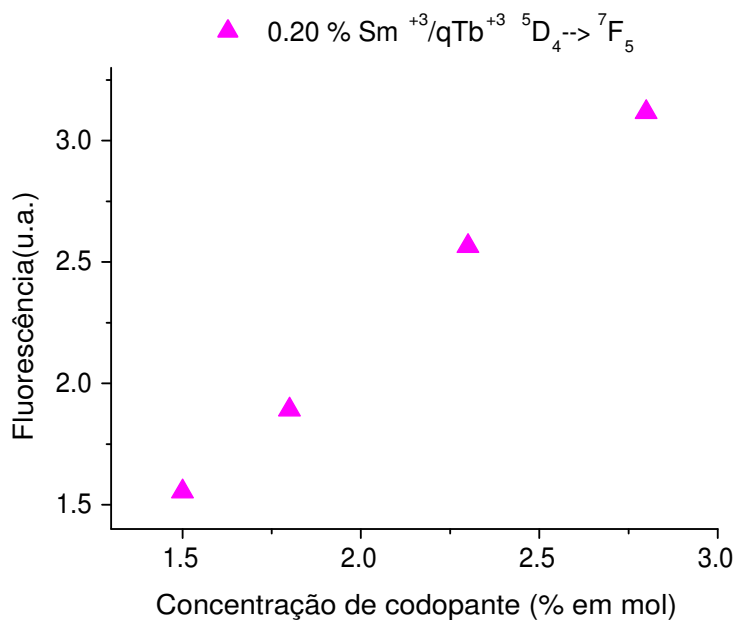


Figura 3.16: **Relação entre os picos observados e a concentração de íon Tb^{+3} . Nesse caso $q=1.50;1.80;2.30;2.80$ (% em mol)**

quando um codopante é adicionado. Além disso é importante salientar que a combinação do tom de emissão com um LED azul, esse ultimo na região de 400-460nm, fornece uma mistura de luz produzindo cores na região do branco com uma baixa temperatura de cor no intervalo de 2000k a 4000K de acordo com a figura 3.17.

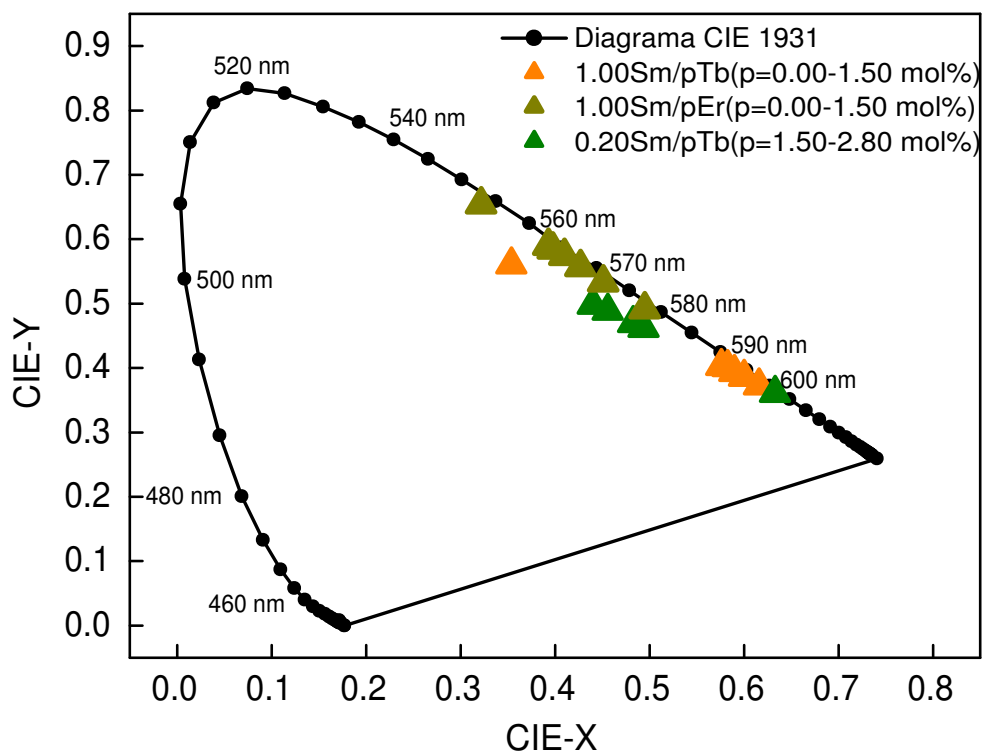


Figura 3.17: Diagrama de cromaticidade para a luminescência de todos os fósforos analisados no trabalho.

3.3 Referências

1. KODAIRA C., STEFANI R., MAIA A., FELINTO C., BRITO H., Optical investigation of $Y_2O_3 : Sm^{3+}$ nanophosphor prepared by combustion and Pechini methods, *Journal of Luminescence Vol. 127*, 2007.

2. DOTSENKO V., BEREZOVSKAYA V., EFRYUSHINA N., VOLOSHI-NOVSKII A., STRYGANYUK G., Luminescence properties and electronic structure of Sm^{3+} -doped $YAl_3B_4O_{12}$, *Journal of Materials Science Vol. 45*, 2010.

3. ZHIGUANG C., RENGUANG Y., DEGANG D. YOUJIE H., SHILONG Z., GUOHUA J., CHENXIA L., SHIQING X., Eu^{2+}/Sm^{3+} ions co-doped white light luminescence $SrSiO_3$ glass-ceramics phosphor for White LED, *Journal of Alloys and Compounds Vol. 509*, 2011.

4. ZHENYU L., ZHE C., KEZHI Z., WEIPING Q., Direct evidence of energy transfer from Er^{3+} to Sm^{3+} in Er^{3+}/Sm^{3+} co-doped system, *Chemical Physics Letters Vol. 543*, 2012.

5. ZHENG-HUA J., SHUI-HE Z., XIU-PING G., XIAO-LIANG T., WEI-SHENG L., Reddish orange long afterglow phosphor $Ca_2SnO_4 : Sm^{3+}$ prepared by sol-gel method, *Journal of Alloys and Compounds Vol. 509*, 2011.

6. SUN J., ZHANG X., XIA Z., DU H., Luminescent properties of $LiBaPO_4 : RE(RE = Eu^{2+}, Tb^{3+}, Sm^{3+})$ phosphors for white light-emitting diodes, *Journal of Applied Physics Vol. 111*, 2012.

7. VINAY K., BEDYAL A., SHREYAS P., NTWAEABORWA O., SWART H., Synthesis, spectral and surface investigation of $NaSrBO_3 : Sm^{3+}$ phosphor for full color down conversion in LEDs, *Journal of Alloys and Compounds Vol. 554*, 2013

8. SHENG Q., SHEN Y., LIU S., LI W., CHEN D., Blue-white tunable luminescence for white light-emitting diodes and wideband near-infrared luminescence from Sm^{3+} -doped borophosphate glass, *Applied Physics Letters Vol. 101*, 2012.
9. HERRMANN A., TYLKOWSKI M., BOCKER C., RÜSSEL C., Preparation and luminescence properties of glass–ceramics containing Sm^{3+} -doped hexagonal $NaGdF_4$ crystals, *Journal of Materials Science Vol. 48*, 2013.
10. KOJI F., CHIKAFUMI Y., KAZUYUKI H., Photochemical reactions of samarium ions in sodium borate glasses irradiated with near-infrared femtosecond laser pulses, *Journal of Luminescence Vol. 98*, 2002.
11. NARESH V., BUDDHUDU S., Analysis of energy transfer based emission spectra of $(Sm^{3+}, Dy^{3+}) : Li_2O - LiF \sim B_2O_3 \sim CdO$ glasses, *Journal of Luminescence Vol. 147*, 2014.
12. WANI J., DHOBLE N., KOKODE N., RAJU D., DHOBLE S., Synthesis and luminescence property of $Li_2BaP_2O_7 : Ln^{3+} (Ln = Eu, Sm)$ phosphors, *Journal of Luminescence Vol. 147*, 2014
13. XINYANG H., WANG Z., GUOFU W., XIAOXIA L., QUANMAO Y., Polarized spectral analysis of Er^{3+} ions in $Er^{3+} : LiGd(MoO_4)_2$ crystal, *Journal of Alloys and Compounds Vol. 509* 2011.
14. CHAO L., JONG H., *Journal of the American Ceramic Society Vol. 95*, 2012.
15. DAQIN C., LEI L., JU X., ANPING Y., YUANSHENG W., Abnormal size-dependent upconversion emissions and multi-color tuning in Er^{3+} -doped $CaF_2 \sim YbF_3$ disordered solid-solution nanocrystals, *Nanotechnology Vol.24*, 2013.
16. ZHENYU L., ZHE C., KEZHI Z., WEIPING Q., Direct evidence of energy

transfer from Er^{3+} to Sm^{3+} in Er^{3+}/Sm^{3+} co-doped system, *Chemical Physics Letters Vol. 543*, 2012.

17. GUANGLIN Z., JINGHONG S., BINGCHU M., WEIBING Z., Synthesis and characterization of Er^{3+} doped CaF_2 nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds Vol. 509*, 2011.

18. IVANOVSKIKH K., PUSTOVAROV V., KIRM M., SHULGIN B., Luminescent VUV spectroscopy of Er^{3+} and Tm^{3+} ions in strontium fluoride crystals, *Journal of Luminescence Vol.122-123*, 2007.

19. CÉSAR L., FLORES C., HERNÁNDEZ A., CAMARILLO E., CABRERA E., GARCIA-HIPÓLITO M., MURRIETA H., Effects of the HfO_2 sinterization temperature on the erbium luminescence, *Journal of Luminescence Vol.145*, 2014.

20. YOU B., WEI X., CHEN Y., YIN M., DUAN C., Conversion of ultraviolet and infrared to visible light in Er^{3+} and Dy^{3+} co-doped $CsGd_2F_7$, *Journal of Luminescence Vol.132 n.09*, 2012.

21. JOSHI C., RAI A., DWIVEDI Y., RAI S., Color tunable emission from phosphor prepared by combustion method, *Journal of Luminescence Vol.132 n.03*, 2012.

22. WENWEN M., DONG X., WANG J., YU W., LIU G., Electrospinning preparation of $LaOBr : Tb^{3+}$ nanostructures and their photoluminescence properties, *Journal of Materials Science Vol. 48*, 2013.

23. YUFENG L., ZHIPING Y., A novel green luminescent material $AlPO_4 : Tb^{3+}$, *Materials Letters Vol. 65*, 2011.

24. Fan Y., Yujun L., Yazhu L., Wenjin G., Mingyu L., Xuejing L., Wenzhu H., Yunli L., Zhanggen X., A novel green-emitting phosphor $NaSrBO_3/Tb^{3+}, Li^+$,

Materials Letters Vol. 83, 2012.

25. KUZNETSOV A., NIKITIN A., TIKHOMIROV V., SHESTAKOV M., MOSHCHALKOV V., Ultraviolet-driven white light generation from oxyfluoride glass co-doped with $Tm^{3+} - Tb^{3+} - Eu^{3+}$, *Applied Physics Letters Vol. 102, 2013.*

26. SANDIP D., KRISHNA C., Optical downconversion in rare earth Tb^{3+} and Yb^{3+} doped CdS nanocrystals, *Materials Letters Vol. 66, 2012.*

27. GUANGHUAN L., SHI L., LINLIN L., MENG M., WEIWEI B., HAIFENG Z., XUECHUN X., SHUCAI G., Tunable luminescence properties of $NaLa(MoO_4)_2 : Ce^{3+}, Tb^{3+}$ phosphors for near UV-excited white light-emitting-diodes, *Journal of Alloys and Compounds Vol. 513, 2012.*

28. PEIMIN G., FEI Z., GUOBAO L., FUHUI L., SHUJIAN T., XIPING J., Novel phosphors of Eu^{3+} , Tb^{3+} or Bi^{3+} activated Gd_2GeO_5 , *Journal of Luminescence Vol. 105, 2003.*

29. PEREIRA P., MATOS M., FERREIRA C., FARIA E., CALEFI P., ROCHA L., CIUFFI k., NASSAR E., Aluminate matrix doped with $Tm^{3+}/Tb^{3+}/Eu^{3+}$ obtained by non-hydrolytic sol-gel route: White light emission, *Journal of Luminescence Vol. 146, 2014.*

Capítulo 4

Conclusões Gerais

De acordo com as técnicas de geração de luz branca por fontes de estado sólido citadas na seção 1.4, este trabalho é de grande importância para a segunda técnica que constitui a emissão de luz por fósforos dopados com terras-raras excitados com luz UV-Azul. Os fósforos foram sintetizados e suas características luminescentes examinadas através da excitação por Laser-LED UV/Azul. A luminescência obtida dos fósforos co-dopados em função da concentração de terras-raras e do comprimento de onda de excitação foi analisada. Através do efeito de fósforo em cascata por conversão descendente de energia citado na seção 1.4.1, obteve-se luz com comprimentos de onda por volta de 490, 545, 600 e 645nm para o Sm^{3+}/Tb^{3+} e 525, 545, 600 e 645nm para o Sm^{3+}/Er^{3+} . Obteve-se a sintonia da tonalidade de cor na região do vermelho, alaranjado e amarelo fixando a concentração do dopante e variando a concentração do co-dopante. A sintonia de tonalidade de fósforos policromáticos aqui apresentados constitui um candidato promissor para a produção de luz branca fria por LED. Essa iluminação branca é importante em aplicações de iluminação. Uma delas refere-se à iluminação pública ou de ambientes internos onde, onde, a temperatura de cor pode ser ajustada de acordo com o horário sincronizando com a temperatura de cor do sol ao longo do dia. Além disso devido a versatilidade de cor adquirida é possível que LEDs que apliquem esses fósforos possuam um melhor índice de rendimento de cor que os até agora produzidos.

Capítulo 5

Apêndice A

Programa construído em C++ para o cálculo da massa descrito na seção 2.4.1

```
float matriz,pbge,pbf,cdf,p,s,e,ms,me,mt;
printf("Digite a porcentagem de Samarium");
scanf ("%f/n",&s);
printf("Digite a porcentagem de Erbium");
scanf ("%f/n",&e);
p=100-e-s;
matriz=p*3.0144892; // matriz
pbge=8.687726E-1*matriz;
pbf=8.13361E-2*matriz;
cdf=4.98913E-2*matriz;
ms=(s*0.5)*3.487032; // massa de samarium dividido por 100
me=(e*0.5)*3.824900; // Massa de erbium dividido por 100
mt=ms+me+cdf+pbf+pbge;
printf("%f\t %f\t %f\t %f\t %f\t %f\n",pbge,pbf,cdf,ms,me,mt);
```