

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS ALUMINATO DE CÁLCIO DOPADOS COM OS TERRAS-RARAS Dy³⁺ E Sm³⁺ E CO-DOPADO COM Dy³⁺/Sm³⁺ PARA A GERAÇÃO DE LUZ BRANCA

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF CALCIUM ALUMINATES GLASSES DOPED WITH RARE EARTHS Dy³⁺ AND Sm³⁺, AND CO-DOPED WITH Dy³⁺/Sm³⁺ FOR WHITE LIGHT GENERATION

PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE VIDRIOS ALUMINATOS DE CALCIO DOPADOS CON TIERRAS RARAS Sm³⁺, Dy³⁺ Y Sm³⁺/Dy³⁺ PARA LA GENERACIÓN DE LUZ BLANCA

Wagner Henrique F. Vianna de O. Gamas¹
Giancarlo Gevu²
Max Erik Soffner³

Resumo: Este trabalho consiste na produção e caracterização de vidros aluminato de cálcio dopados com Dy³⁺/Sm³⁺, com a proposta de aplicação na geração de luz branca. Os vidros foram produzidos pela técnica de fusão/resfriamento e apresentaram aumento na densidade com a inserção dos dopantes. Os espectros de absorção e de luminescência evidenciaram as transições características dos terras-raras. Para as amostras co-dopadas, sob excitação em 360 nm, a inserção de 0,5%mol do samário deslocou a CCT de 4002 K para 3433 K, região de luz branca mais quente. Nessa perspectiva, o trabalho demonstra a possibilidade do controle da coloração da luz emitida.

Palavras-chave: Luminescência. Vidros. Terras-raras. Geração de luz branca.

¹ Licenciado em Física. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. ORCID (<https://orcid.org/0009-0002-3803-2078>). E-mail: henriquevno@pq.uenf.br

² Mestre em Ciências Naturais. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. ORCID (<https://orcid.org/0000-0001-7944-8470>). E-mail: giancarlogevu@pq.uenf.br

³ Doutor em Ciências. Professor associado da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. ORCID. (<https://orcid.org/0000-0001-6394-8745>) E-mail: mes@uenf.br

Abstract: This work consists of the production and characterization of Dy³⁺/Sm³⁺ doped calcium aluminate glasses, with the proposed application in white light generation. The glasses were produced using the melt-quenching technique and exhibited an increase in density with the addition of dopants. The absorption and luminescence spectra revealed the characteristic transitions of rare earth elements. For the co-doped samples, under excitation at 360 nm, the insertion of 0.5 mol% of samarium shifted the CCT from 4002 K to 3433 K, in the region of warmer white light. From this perspective, this work demonstrates the possibility of controlling the emitted light coloration.

Keywords: Luminescence. Glasses. Rare earth. White light generation.

Resumen: Este estudio se enfoca en la producción y caracterización de vidrios de aluminato de calcio dopados con Dy³⁺/Sm³⁺ para generar luz blanca. Los vidrios se produjeron mediante la técnica de fusión/enfriamiento y mostraron mayor densidad con los dopantes. Los espectros de absorción y luminiscencia mostraron las transiciones de las tierras raras. Con un 0,5% mol de samario en las muestras co-dopadas, la temperatura de color se desplazó de 4002 K a 3433 K bajo excitación a 360 nm, logrando una luz blanca más cálida. Este trabajo demuestra el control de la coloración de la luz emitida.

Palabras-clave: Luminescencia. Vidrios. Tierras raras. Generación de luz blanca.

Submetido 01/08/2023

Aceito 04/10/2023

Publicado 17/10/2023

Introdução

Desde a Pré-História, o ser humano compreende a importância do uso das fontes de iluminação. Até o início do século IX, a única forma de iluminação existente originava-se a partir da combustão de substâncias inflamáveis, como madeiras e demais combustíveis encontrados na natureza (TAN et al., 2012). Com o passar dos anos, algumas tecnologias alternativas foram desenvolvidas, a fim de viabilizar a utilização da iluminação em ambientes domésticos, nas ruas e em estabelecimentos comerciais.

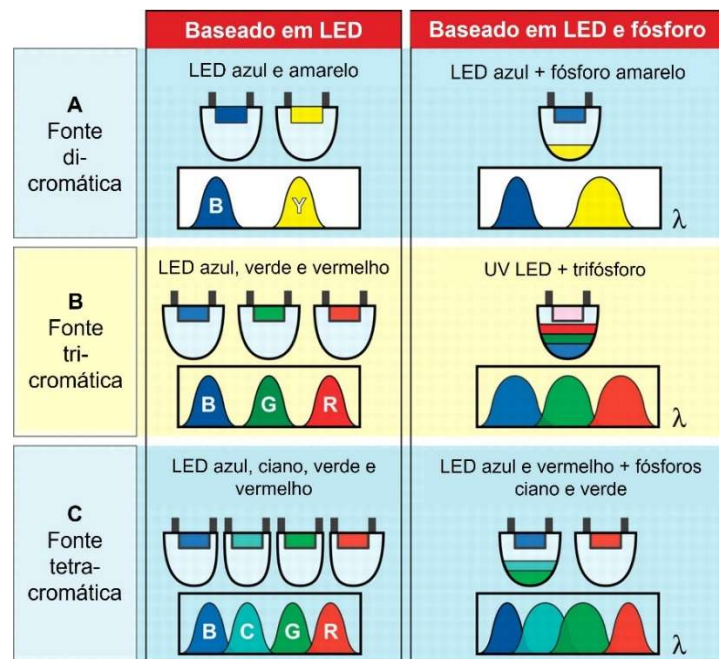
Neste contexto, surgem as lâmpadas incandescentes. Esses dispositivos consistem em um filamento elétrico encapsulado por um bulbo de gás inerte, no qual a geração de luz se dá por meio da passagem de corrente elétrica. Embora tenha sido bastante utilizado, esse tipo de fonte de luz possui baixa eficiência luminosa e pouca vida útil (NARDELLI et al., 2017), o que levou ao desenvolvimento das lâmpadas fluorescentes. Estas, por sua vez, quando comparadas às lâmpadas incandescentes, apresentam maior eficiência luminosa e vida útil. No entanto, apresentam perda na intensidade da luz a longo prazo, além de conter elementos químicos tóxicos em sua composição, a exemplo do mercúrio (NARDELLI et al., 2017).

Atualmente, o campo da iluminação conta com os dispositivos conhecidos como diodos emissores de luz (LED do inglês, *Lighting Emissor Diode*). O diodo emissor de luz é um componente eletrônico semicondutor, cujo princípio de funcionamento se baseia na eletroluminescência, ou seja, ele é capaz de transformar a energia elétrica em luz (RIBEIRO et al., 2012). Não possuem filamentos, como nas lâmpadas incandescentes, nem eletrodos ou tubos, como em lâmpadas fluorescentes, e se destacam em relação às demais fontes por apresentarem melhor relação entre eficiência energética e vida útil. Tais características, no contexto em que o desenvolvimento sustentável assume um protagonismo no campo industrial e econômico, contribuem para que os LED's concentrem todo esforço científico e de inovação na busca por aprimoramentos.

Os LED's são fonte de luz monocromáticas, ou seja, emitem em uma coloração única. Pensando nesses dispositivos para a iluminação de ambientes, são necessárias algumas estratégias para a geração de luz na cor branca. A Figura 1 ilustra alguns dos mecanismos utilizados para tal finalidade. De modo geral, todas elas utilizam a combinação de cores aditivas, empregando o LED como fonte de luz ou como sensibilizador de um material

fotoluminescente, conhecido como fósforos.

Figura 1 - Técnicas de geração de luz branca, baseadas em LED ou LED mais fósforo nas configurações di, tri e tetracromática.



Fonte: Adaptado de (SCHUBERT; KIM, 2005).

As estratégias que utilizam o LED como fonte de luz estão dispostas na primeira coluna da figura. Nelas, a combinação pode ser feita a partir de duas (amarelo e azul), três (azul, verde e vermelho) ou quatro cores (azul, ciano, verde e vermelho). Já nas configurações em que são utilizados os fósforos, o LED é frequentemente empregado como sensibilizador do material luminescente. Na primeira abordagem, o LED azul excita o fósforo que emite no amarelo e a combinação resulta no branco. Na segunda, um LED emitindo no UV sensibiliza os três fósforos, enquanto na terceira um LED azul sensibiliza dois fósforos cujas emissões somam-se à um LED vermelho.

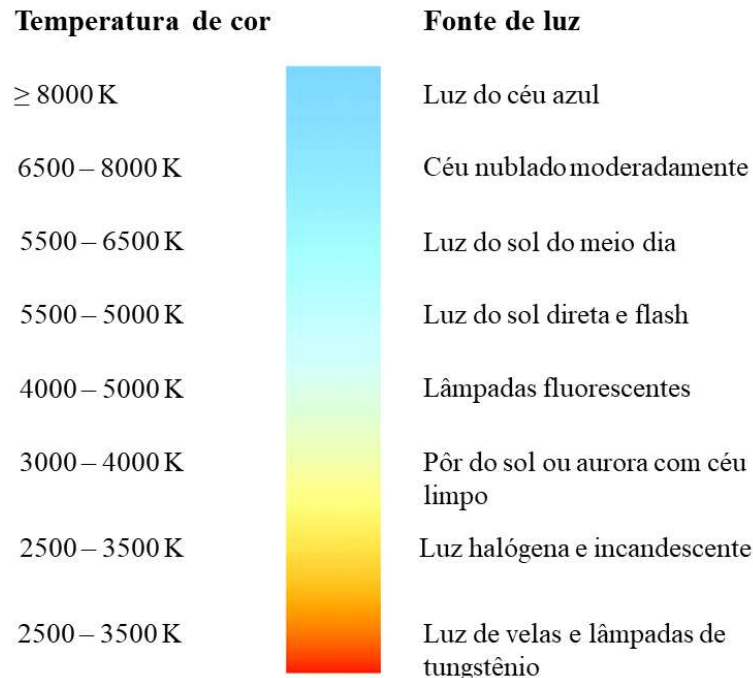
Em todas as estratégias apresentadas, é possível a obtenção da luz branca. Elas se diferenciam em termos da eficiência luminosa, capacidade de renderização e estabilidade de cor. Enquanto as fontes dicromáticas apresentam alta eficiência luminosa e baixa renderização de cor, as fontes tricromáticas apresentam alta renderização de cor e alta eficiência luminosa.

Já as fontes tetracromáticas apresentam alta renderização de cor e menor eficiência luminosa, quando comparada às fontes di ou tricromáticas. Essa capacidade de modulação das características da luz faz com que os LED's sejam conhecidos como fontes de luz inteligentes. Fonte de luz inteligentes podem ser aplicadas, por exemplo, em painéis automotivos com o intuito de reduzir a fadiga dos motoristas, evitando o número de acidentes e mortes causadas por sonolência ao volante (SCHUBERT; KIM, 2005). Outra aplicação promissora é no setor eletrônico, em que aparelhos de televisão, monitores e displays exibem maior gama de cor, maior brilho e maior economia de energia.

Dentre as características associadas à luz branca, a temperatura de cor correlacionada (CCT) destaca-se por sua relação com a saúde e bem-estar humano. A Figura 2 apresenta uma escala de cor e sua relação ao parâmetro CCT. É sabido que fontes de luz com coloração mais próxima ao pôr do sol (luz natural) proporcionam maior conforto ao ser humano.

Outra possibilidade de geração de luz branca é a partir da utilização de materiais vítreos dopados com íons opticamente ativos, como os metais de transição e/ou os terras-raras (TR). Nessa abordagem, os vidros entram em substituição aos fósforos (Figura 1), posicionados acima dos LED's sensibilizadores. Apesar dos desafios relacionados à produção do dispositivo emissor, o uso dos vidros representa um ganho em relação à vida útil do dispositivo. Para serem utilizados, os fósforos (em pó) precisam estar embebidos em uma resina de silicone que fornece proteção contra as intempéries e permite o seu posicionamento sobre o sensibilizador. Entretanto, é comum que haja aquecimento do material por meio da dissipação de calor, condição favorável à degradação térmica das resinas (PENG et al., 2020). Os vidros, de modo geral, são mais estáveis do ponto de vista térmico e químico, quando comparados às resinas (QIAO et al., 2019).

Figura 2 - Relação entre a temperatura de cor correlacionada (CCT) e a coloração da luz emitida.



Fonte: Reproduzido de (LODI, 2018).

No aspecto conceitual, materiais vítreos diferenciam-se dos fósforos em relação às estruturas. Os vidros são definidos como um material amorfo que exhibe uma temperatura de transição vítrea (DAVY, 1978). No campo da geração de luz, várias famílias de vidros vêm sendo investigadas, como vidros silicatos, aluminatos, boratos, fluoretos entre outros. Dentre as opções, o sistema vítreo aluminato de cálcio possui alto interesse, especialmente em virtude das propriedades ópticas, como a baixa energia de fônons (800 cm^{-1}), o que favorece à eficiência da emissão, e transparência na região do visível (BARRERO-GONZÁLEZ et al., 2013; DENKER; GALAGAN; SVERCHKOV, 2018).

Em termos composicionais, o sistema aluminato de cálcio é um tipo de vidro óxido e que conta com o CaO e o Al_2O_3 como formadores da rede vítrea. Dentro do Teoria Estrutural de Formação de Vidros, ambos os elementos não integram o grupo dos formadores (SHELBY, 2005). No entanto, no sistema aluminato de cálcio ocorre um efeito de contrapolarização do íon Ca^{2+} na presença da estrutura (AlO_6), o que permite a sua transformação para o grupo (AlO_4) em geometria tetraédrica. Nesse caso, o alumínio atua como formador de rede (VOGEL, 1994).

Em aspectos gerais, o sistema aluminato de cálcio não apresenta luminescência intrínseca e, por esse motivo, os íons terras-raras são adicionados à composição. Esses elementos possuem a camada 4f semipreenchida, onde se localizam os elétrons que participam das transições. A função de onda do orbital 4f possui menor extensão radial em comparação aos orbitais 5d e 6s, que promovem a blindagem eletrostática do orbital mais interno. Dessa forma, as transições eletrônicas dos TR's sofrem baixa influência do campo ligante (ou cristalino) e suas bandas de emissão são estreitas em comparação aos metais de transição (DEJNEKA et al., 2003). Além disso, íons TR's possuem muitos níveis de energia, podendo, assim, serem responsáveis pela geração de bandas de emissão desde o infravermelho (NIR) até o ultravioleta (UV) (KHAN et al., 2019).

Em relação à geração de luz branca, o íon Dy^{3+} é bastante promissor. Quando excitado por uma fonte ultravioleta, os íons disprósio apresentam emissões na região do azul (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$) e na região do amarelo (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$). Por isso, materiais dopados com este elemento são capazes de emitir luz branca por si próprio, de acordo com a taxa de emissão entre Azul/Amarelo (BISWAS; JANA, 2023; CAO et al., 2023). Em contrapartida, a emissão do vermelho é menos intensa em relação as demais. Isso faz com que a temperatura da cor emitida seja mais próxima à luz fria, o que pode ser uma desvantagem na medida em que se busca uma luz mais quente e próxima à luz natural.

Na tentativa de promover uma aproximação entre a luz emitida pelo disprósio da luz natural, estratégias de co-dopagem vêm sendo utilizadas (RAMARAGHAVULU et al., 2023; RAVITA et al., 2023; VIJAYALAKSHMI; KUMAR; BAEK, 2023). Dentre os possíveis candidatos, o samário na forma trivalente chama atenção em virtude das suas bandas de emissão intensas na região do laranja e vermelho, atribuídas às transições (${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$), (${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ e ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$). Além de ambos absorverem na região do UV, há uma sobreposição entre a banda de emissão do Dy na região do azul e a banda de excitação do Sm, o que possibilita a transferência de energia entre esses íons (DAMODARAIH; RATNAKARAM, 2019).

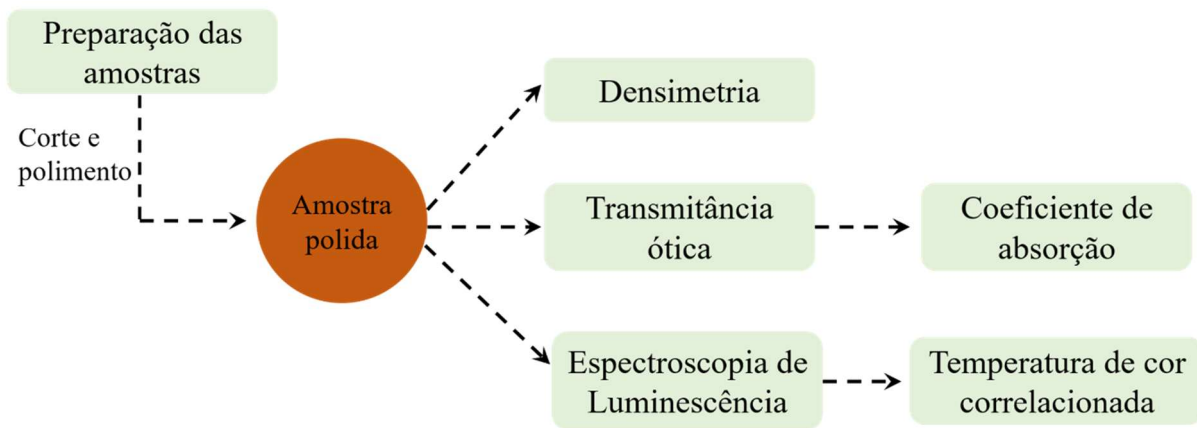
Com base no exposto, neste trabalho propõe-se a produção e a caracterização em termos de algumas propriedades físicas e luminescentes de vidros do sistema aluminato de cálcio, dopados com disprósio e com samário. Além disso, com base nos resultados obtidos, um conjunto de amostra co-dopadas com Dy^{3+}/Sm^{3+} em diferentes concentrações foi produzido e

caracterizado de forma semelhante.

Materiais e métodos

Neste trabalho, foram produzidas amostras de vidro do sistema aluminato de cálcio dopadas com íons disprósio e samário e co-dopadas com ambos os terras-raras, mantendo-se fixa a concentração de disprósio. O procedimento experimental adotado está representado na Figura 3, cujas etapas são detalhadas nas seções seguintes.

Figura 3 – Diagrama representativo do procedimento experimental empregado.



Fonte: Autoria própria.

Preparo das amostras

O preparo dos vidros foi por meio da técnica convencional de fusão e resfriamento rápido, em atmosfera não controlada (fusão ao ar). A proporção estequiométrica adotada foi a mesma empregada por (DAVY, 1978), na qual:



onde x e y representam as proporções dos óxidos dos terras-raras e os coeficientes estequiométricos são dados em %mol. As composições investigadas neste trabalho estão dispostas na Tabela 1.

A programação de aquecimento levou em consideração as etapas de decomposição térmica dos carbonatos (patamares isotérmicos em 500 °C e 1000 °C por, respectivamente, 60 e 120 minutos). A partir disso, o material foi aquecido até 1500 °C, permanecendo nessa temperatura por 60 minutos. Já na fase líquida, a mistura formadora do vidro foi derramada sobre um molde de latão pré-aquecido a 300 °C etapa fundamental para a realização choque térmico, responsável pela vitrificação. Por duas vezes, os vidros foram triturados e retornaram ao forno para uma nova fusão, a fim de melhorar a homogeneidade dos elementos constituintes. No final do processo, seguiram para tratamento térmico em temperatura próxima à T_g (780 °C) por 6 h, no intuito de eliminar tensões internas.

Tabela 1 - Composição nominal e identificação dos vidros produzidos.

IDENTIFICAÇÃO	COMPOSIÇÃO (%mol)
Base	50,5CaO - 33,9Al ₂ O ₃ - 8,9MgO - 6,7BaO
0,25Dy	50,5CaO - 33,65Al ₂ O ₃ - 8,9MgO - 6,7BaO - 0,25Dy ₂ O ₃
0,50Dy	50,5CaO - 33,4Al ₂ O ₃ - 8,9MgO - 6,7BaO - 0,5Dy ₂ O ₃
0,75Dy	50,5CaO - 33,15Al ₂ O ₃ - 8,9MgO - 6,7BaO - 0,75Dy ₂ O ₃
0,3Sm	50,5CaO - 33,6Al ₂ O ₃ - 8,9MgO - 6,7BaO - 0,3Sm ₂ O ₃
0,4Sm	50,5CaO - 33,5Al ₂ O ₃ - 8,9MgO - 6,7BaO - 0,4Sm ₂ O ₃
0,5Sm	50,5CaO - 33,4Al ₂ O ₃ - 8,9MgO - 6,7BaO - 0,5Sm ₂ O ₃
Dy0,3Sm	50,5CaO - 33,1Al ₂ O ₃ - 8,9MgO - 6,7BaO - 0,5Dy ₂ O ₃ - 0,3Sm ₂ O ₃
Dy0,4Sm	50,5CaO - 33Al ₂ O ₃ - 8,9MgO - 6,7BaO - 0,5Dy ₂ O ₃ - 0,4Sm ₂ O ₃
Dy0,5Sm	50,5CaO - 32,9Al ₂ O ₃ - 8,9MgO - 6,7BaO - 0,5Dy ₂ O ₃ - 0,5Sm ₂ O ₃

Fonte: Autoria própria.

Determinação das propriedades físicas e óticas

A densidade (ρ) foi estimada a partir do princípio de Arquimedes. Experimentalmente, as massas das amostras foram medidas no ar e na condição de imersão total em um líquido de referência, cuja densidade é conhecida. Matematicamente, ρ fica expressa por:

$$\rho = \frac{m_{ar}}{m_{ar} - m_{liq}} \times \rho_{ref} \quad (2)$$

onde m_{ar} corresponde à massa da amostra medida no ar, m_{liq} a massa determinada em imersão total e ρ_{ref} a densidade do líquido de imersão. O líquido utilizado foi a água destilada ($\rho = 0,9970 \text{ g/cm}^3$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$). Para cada vidro, foram realizadas 5 medidas com diferentes pedaços da amostra, das quais foram obtidas as densidades médias e seus respectivos desvios padrão. As medidas foram realizadas em uma balança analítica Ohaus Adventure Pro.

Em relação às propriedades óticas, os espectros de transmissão foram obtidos em um espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV-1800, na faixa espectral de 200 a 1000 nm. As medidas foram realizadas no modo transmitância (T), no qual a razão entre as intensidades da luz incidente e transmitida são determinadas para cada comprimento de onda. A partir dos dados de transmitância, foi possível obter o coeficiente de absorção ótica (α) em função do comprimento de onda da radiação a partir da Equação 3:

$$\alpha = -\frac{\ln(T)}{l} \quad (3)$$

sendo l a espessura da amostra, em cm.

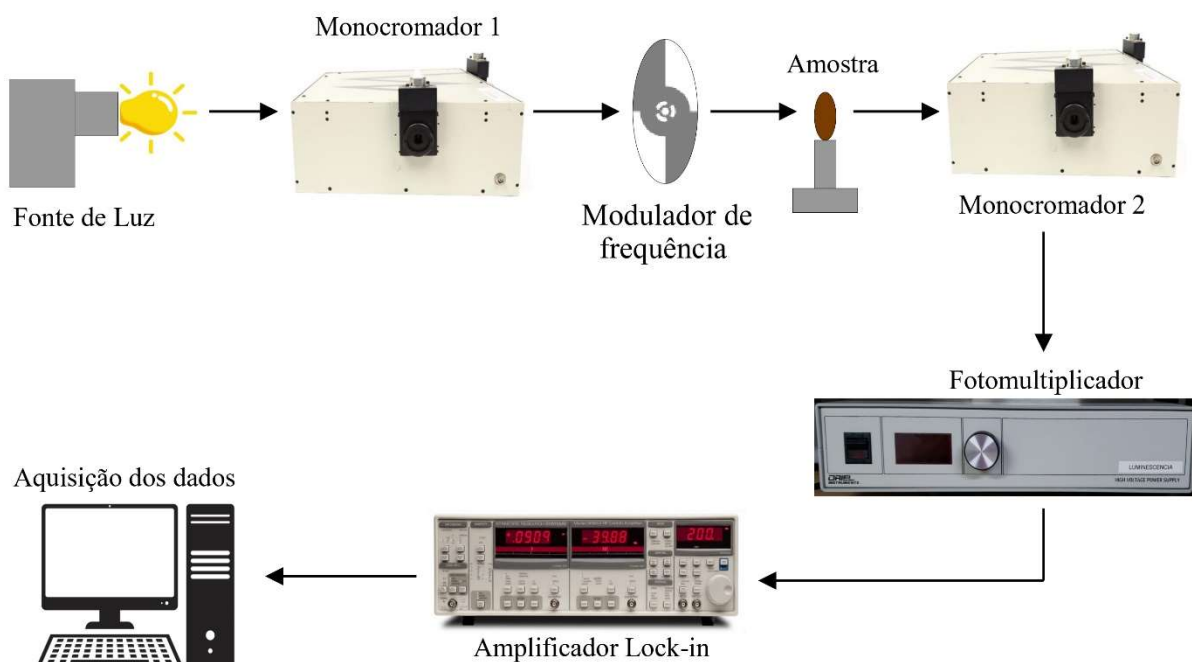
Além da transmissão e da absorção, outro fenômeno que pode ocorrer com a radiação incidente é a reflexão. O coeficiente de reflexão (ou refletância) pode ser estimado experimentalmente ou calculado a partir do índice de refração do material. Para o caso dos vidros, as parcelas de luz refletidas dificilmente alcançam os 10% (caso típico dos vidros a base de chumbo e com altos índices de refração). Por esse motivo, a reflexão da luz não foi considerada na Equação 3.

A partir dos espectros de absorção (α em função do comprimento de onda), foi possível identificar as bandas relativas às transições eletrônicas dos íons inseridos na matriz vítrea. Tais bandas representam regiões de absorção, que foram utilizadas para a obtenção dos espectros de emissão das amostras. As medidas de luminescência foram realizadas com auxílio de uma montagem experimental composta por uma fonte de excitação e um sistema de detecção, representada pela Figura 4.

A fonte de excitação utilizada foi uma lâmpada de xenônio Oriel modelo 6269, com potência máxima de 1000 W). Na saída da lâmpada, o monocromador 1 (Oriel, modelo 77348) foi utilizado com a finalidade de selecionar o comprimento de onda da excitação. Após o monocromador 1, a radiação foi direcionada até o suporte no qual a amostra estava posicionada.

Convém destacar que a presença do modulador mecânico *chopper* permitiu a amplificação do sinal por meio do *Lock-in* (Stanford, modelo SR830). A radiação produzida pela amostra foi direcionada ao monocromador 2 (Oriel, modelo 77348) por meio de uma fibra ótica, posicionada perpendicularmente ao plano de incidência da radiação de excitação. No segundo monocromador, um sensor do tipo tubo fotomultiplicador (Oriel, modelo 77348) foi acoplado para a detecção de fótons compreendidos entre 160 e 900 nm.

Figura 4 – Representação esquemática da instrumentação utilizada na espectroscopia de luminescência.



Fonte: Autoria própria.

A partir dos resultados de luminescência obtidos, é possível identificar as coordenadas de cromaticidade (x,y) que caracterizam a coloração da luz emitida pelo material. Tendo em vista que o olho humano não é capaz de diferenciar um estímulo proveniente de uma fonte que combine dois comprimentos de onda resultando em uma luz monocromática ou o estímulo gerado por uma fonte monocromática, a Comissão Internacional de Iluminação (CIE) padronizou as medições das cores por meio das funções de combinação de cor (*color matching*

functions) e o diagrama de cromaticidade. Essa padronização permite quantificar a emissão dos materiais luminescentes sem depender da subjetividade do observador (MCCAMY, 1992).

Além das coordenadas de cromaticidade, outro parâmetro de relevância no contexto da geração de luz branca é a temperatura de cor correlacionada (CCT). Expresso na escala kelvin de temperatura, este parâmetro está associado à tonalidade que uma fonte luminosa emite e não à radiação térmica que fornecida ao ambiente. Se a fonte de luz apresentar uma temperatura de cor baixa, isso significa que a luz exibe uma tonalidade mais quente (mais amarela-vermelha), enquanto uma alta temperatura da cor mostra uma tonalidade mais fria (mais azulada) (YE et al., 2010).

Neste trabalho, a temperatura de cor correlacionada e o diagrama de cromaticidade das amostras foram obtidos por meio do software *Color Calculator*, que calcula as coordenadas x e y a partir do espectro de luminescência (espectro de emissão).

Resultados e discussões

Na Tabela 2 são apresentados os valores da propriedade física densidade (ρ) e dos parâmetros composicionais massa molar (M_m), volume molar (V_m), número de íons de Dy^{3+} (N_{Dy}) e/ou de Sm^{3+} (N_{Sm}), calculados a partir de ρ . Para a amostra base, o valor de densidade encontrado é semelhante ao valor característico para vidros do sistema aluminato de cálcio (PENA, 2019). Em relação às amostras dopadas, o valor foi de 3,137 g/cm³ para 3,165 g/cm³, quando a concentração de disprósio aumentou de 0,25 para 0,75%mol. Já para as amostras dopadas com samário e para as co-dopadas, não podemos atribuir nenhum comportamento específico para a densidade dado que as flutuações nos valores estão dentro da margem de erro.

Observa-se que a densidade sofre alterações mais significativas nas amostras dopadas com disprósio em virtude da variação na concentração desse elemento dopante ser mais expressiva do que nas dopadas com samário. Tal comportamento é constatado pela diferença no número de íons por cm³ presentes nas estruturas vítreas. Entretanto, para ambos os dopantes, as variações estão relacionadas à gradual substituição dos íons Al^{3+} pelo TR^{3+} , pois os TR^{3+} apresentam maiores massas molares em relação ao Al^{3+} . Em contrapartida, os valores estimados para o volume molar das amostras demonstraram-se estáveis no intervalo de composição analisado. Isso sugere que a incorporação dos TR's se deu sem ocasionar mudanças expressivas

na microestrutura do vidro, indicando a acomodação dos TR^{3+} nas vacâncias deixadas pelos íons Al^{3+} .

Em relação às propriedades óticas, a Figura 5 consiste no espectro de transmitância na região do UV-VIS-NIR para o vidro base. De modo geral, o espectro apresenta um comportamento coerente com a coloração das amostras (conforme ilustrado pela imagem da amostra base no detalhe da Figura 5). A coloração é frequentemente atribuída à presença dos íons de ferro em quantidades de traços, oriundos das impurezas dos reagentes de partida (ARGUELLO; BILAC; TOMYIAMA, 1981; YAMASHITA et al., 2008). Para fusões em atmosfera não controlada (que é a condição experimental deste trabalho) a espécie Fe^{3+} predomina em relação ao Fe^{2+} , o que resulta na coloração âmbar/marrom do vidro.

Tabela 2 – Propriedades físicas das amostras produzidas.

AMOSTRA	$\rho \pm \sigma\rho$ (g/cm ³)	M_m (g/mol)	V_m (cm ³ /mol)	N_{Dy} (10 ²⁰ íons/cm ³)	N_{Sm} (10 ²⁰ íons/cm ³)
Base	3,100 ± 0,005	76,7	24,8	---	---
0,25Dy	3,137 ± 0,006	77,4	24,7	1,2	---
0,50Dy	3,145 ± 0,005	78,1	24,8	2,4	---
0,75Dy	3,165 ± 0,004	78,8	24,9	3,6	---
0,3Sm	3,122 ± 0,006	77,5	24,8	---	1,5
0,4Sm	3,123 ± 0,003	77,7	24,9	---	1,9
0,5Sm	3,126 ± 0,007	78,0	24,9	---	2,4
Dy0,3Sm	3,178 ± 0,003	78,6	24,7	2,4	1,5
Dy0,4Sm	3,181 ± 0,003	79,0	24,8	2,4	1,9
Dy0,5Sm	3,177 ± 0,005	79,3	25,0	2,4	2,4

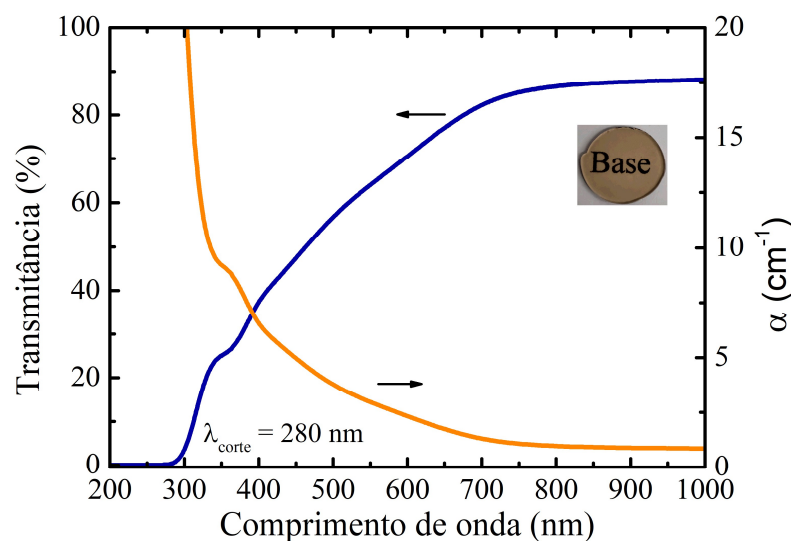
Fonte: Autoria própria.

Especificamente sobre o espectro, na região do ultravioleta, a amostra demonstrou-se bastante absorvedora, bloqueando totalmente a transmissão de luz UV até aproximadamente 280 nm, ponto identificado na figura como λ_{corte} . Dentro da região do visível (400 até 700 nm), observa-se uma janela de transmissão com intensidades crescentes, atingindo um máximo em

torno de 80% de transmissão para a luz vermelha (próximo dos 700 nm), taxa que se mantém constante dentro do intervalo do infravermelho analisado. A partir da transmitância da amostra base, foi obtido o coeficiente de absorção óptica em função do comprimento de onda, também apresentado na Figura 5. O comportamento observado está de acordo com o esperado.

Para as amostras dopadas e co-dopadas, os coeficientes de absorção em função do comprimento de onda estão ilustrados na Figura 6. As linhas pontilhadas representam as amostras dopadas enquanto a linha cheia, o vidro co-dopado. A região de interesse para a geração de luz branca localiza-se entre o final do ultravioleta e o começo do visível. As bandas de absorção obtidas correspondem às transições eletrônicas dos TR^{3+} . Conforme já mencionado, essas transições sofrem baixa influência do campo ligante, o que resulta em bandas estreitas (largura de banda menor que 10 nm) (DEJNEKA et al., 2003), característica evidente nos espectros da Figura 6.

Figura 5 – Espectro de transmitância da amostra base.

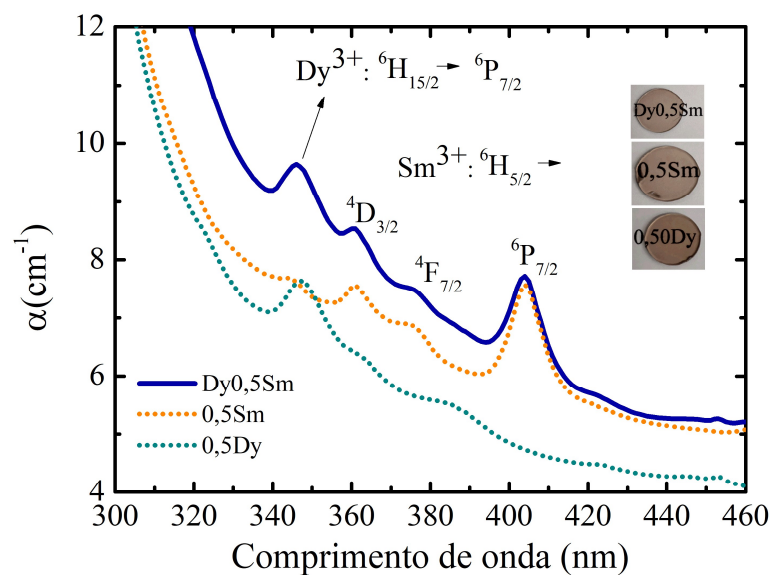


Fonte: Autoria própria.

Em relação às amostras co-dopadas, o perfil espectral corresponde a sobreposição dos espectros obtidos para as amostras 0,5Dy e 0,5Sm. Ao todo, foram identificadas 4 bandas de absorção (devidamente sinalizadas na figura), sendo uma delas atribuída à transição eletrônica ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6P_{7/2}$ (346 nm) do disprósio e três referentes ao samário a partir do estado ${}^6H_{5/2}$ para

os níveis mais energéticos $^4D_{3/2}$ (360 nm), $^4F_{7/2}$ (377 nm), e $^6P_{7/2}$ (404 nm), (DAMODARAI AH; RATNAKARAM, 2019). Por se tratar de transições eletrônicas, as bandas identificadas foram utilizadas para a excitação das amostras, permitindo o monitoramento da luminescência e a determinação dos parâmetros relacionados à luz emitida. As demais amostras apresentaram um comportamento semelhante ao apresentado acima.

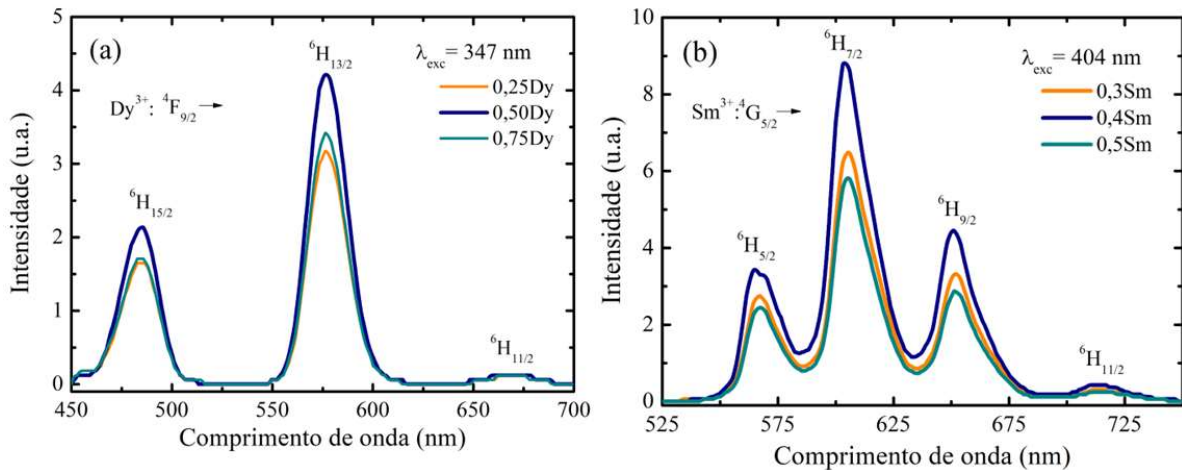
Figura 6 – Espectros de absorção das amostras 0,50Dy, 0,5Sm e Dy0,5Sm.



Fonte: Autoria própria.

Os espectros de emissão dos vidros dopados com as diferentes concentrações de disprósio e de samário são apresentados na Figura 7(a) e (b), respectivamente. Para cada amostra, o comprimento de onda da banda de absorção mais intensa foi utilizado para a excitação. Considerando a série de amostras Dy, foram identificadas as bandas de emissão relativas à transição eletrônica a partir do estado excitado $^4F_{9/2}$ para os estados $^6H_{15/2}$ (480 nm), $^6H_{13/2}$ (575 nm) e $^6H_{11/2}$ (665 nm). Dada a localização de cada uma dessas emissões dentro do espectro visível, o Dy figura-se como um elemento promissor na geração de luz branca por meio das cores aditivas. Já para as amostras com o samário, as bandas concentraram-se na região do laranja e vermelho, conforme característica desse elemento. Foram identificadas as emissões relativas às transições a partir do estado excitado $^4G_{5/2}$ para os estados $^6H_{5/2}$ (563 nm), $^6H_{7/2}$ (601 nm), $^6H_{9/2}$ (651 nm) e $^6H_{11/2}$ (714 nm).

Figura 7 – Espectros de emissão das amostras dopadas com disprósio e samário.

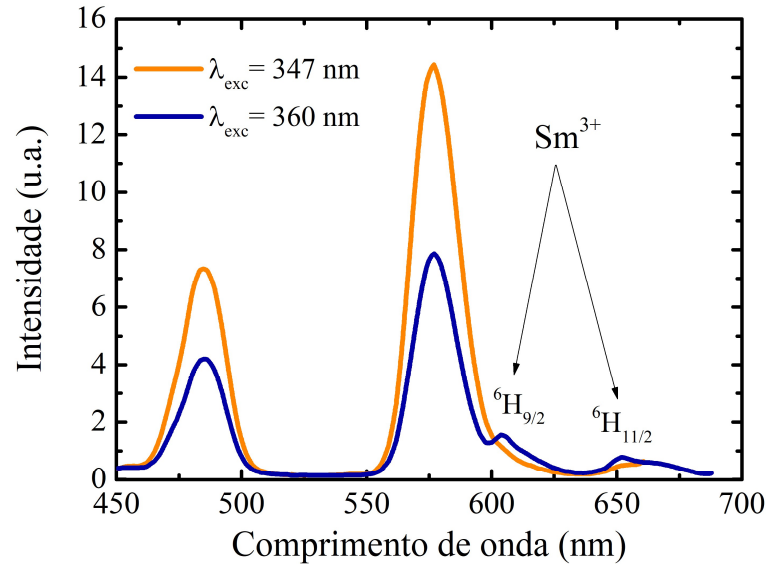


Fonte: Autoria própria.

As intensidades da luz emitida por cada uma das amostras é um parâmetro que merece atenção. Na escolha das proporções estequiométricas das amostras co-dopadas, a concentração de disprósio foi mantida constante em 0,5%mol. A escolha foi feita com base na maximização da intensidade da emissão, tendo em vista que concentrações maiores apresentam queda na luminescência (*quenching*). O espectro da Figura 7(a) exibe esse comportamento, onde a maior intensidade de emissão ocorre para a amostra 0,50Dy. Além do aspecto experimental observado, a concentração de Dy escolhida também é sustentada pela literatura (CARNEIRO, 2018).

Considerando as amostras co-dopadas, a Figura 8 apresenta o espectro de emissão para a Dy0,3Sm sob excitação em 347 nm e 360 nm. Em 347 nm, foi possível verificar que não há excitação dos íons Sm^{3+} , de modo que os espectros não exibem as bandas atribuídas a eles. Para esse λ_{exc} , somente são observadas as bandas de emissão do disprósio. Já com a excitação em 360 nm, observa-se um perfil espectral que se assemelha ao obtido para as amostras da série Dy, com adição de duas bandas na região do vermelho relativas ao Sm^{3+} (centradas em 604 nm e 651 nm). Em contrapartida, para essa amostra, há uma redução na ordem de 50% na intensidade da luz emitida. Convém destacar que, com a excitação em 404 nm (banda de maior intensidade de absorção do Sm^{3+}), somente o samário foi excitado, gerando um espectro semelhante ao observado na Figura 7(b). Para demais amostras co-dopadas, as características obtidas se assemelham ao que foi discutido para Dy0,3Sm.

Figura 8 – Espectros de emissão da amostra co-dopada com excitação em 347 nm e 360 nm.



Fonte: Autoria própria.

Embora a presença do samário nas amostras co-dopadas não tenha resultado no surgimento de bandas muito intensa na região do vermelho, foi possível observar mudanças nos parâmetros associados à coloração da luz emitida. A Tabela 3 apresenta os valores das coordenadas de cromaticidade e da temperatura de cor correlacionada. Os dados permitem uma comparação entre a amostra dopada somente com o disprósio e as co-dopadas. Foi possível observar um deslocamento da temperatura de cor na direção de cores mais quentes (3000 K), conforme ilustra Figura 2.

Tabela 3 – Valores das coordenadas x,y e CCT para 0,5Dy e amostras co-dopadas.

AMOSTRA	COORDENADA (x;y)	CCT (K)
0,5Dy	(0,4176;0,4321)	4002
Dy0,3Sm	(0,4209;0,4346)	3512
Dy0,4Sm	(0,4124;0,4215)	3334
Dy0,5Sm	(0,4127;0,4235)	3433

Fonte: Autoria própria.

Considerações finais

Neste trabalho, vidros do sistema aluminato de cálcio dopados com Dy^{3+} e Sm^{3+} e co-dopados com Dy^{3+}/Sm^{3+} foram produzidos pelo método convencional de fusão e resfriamento rápido em atmosfera não controlada. As amostras apresentaram coloração âmbar/marrom característica, ausência de defeitos de larga escala e boa transparência a olho nu após polimento. Em relação às propriedades físicas, a densidade apresentou comportamento crescente com a adição do terra-rara, sem alterações expressivas no volume molar.

Os espectros de absorção permitiram a identificação das bandas referentes às transições eletrônicas de cada elemento dopante. Verificou-se que, para as amostras co-dopadas, as bandas identificadas corresponderam à sobreposição das encontradas para os íons em separados. Para os espectros de emissão, foram escolhidas as bandas com maior intensidade para cada íon dopante. Tanto o disprósio quanto o samário apresentaram bandas de emissão estreitas, centradas nos comprimentos de onda característicos.

Já em relação às amostras co-dopadas, foi fixada a concentração do disprósio enquanto a concentração de samário variou de 0,3 a 0,5%mol. Foi possível verificar a alteração nas coordenadas de cromaticidade e o deslocamento da CCT para região de cores mais quentes, em relação à emissão do Dy puro, quando as amostras foram excitadas em 360 nm.

Nesta perspectiva, a estratégia de co-dopagem se demonstrou possível para a alteração da temperatura de cor correlacionada da luz emitida. Com isso, o trabalho apresenta uma contribuição no campo da geração de luz, ao passo em que se dedica a avaliar estratégias que visem a melhoria dos dispositivos LED's em uma configuração eficiente para prolongar sua vida útil.

Referências

- ARGUELLO, Z. P.; BILAC, S. A.; TOMYIAMA, M. On the color variation of a calcium aluminate glass. **Glass Technology**, v. 22, n. 4, p. 186–189, 1981.
- BISWAS, J.; JANA, S. Comparative studies on CIELab, thermal and optical characteristics of Dysprosium (Dy³⁺) incorporated phospho-tellurite glasses for white light generation. **Optical Materials**, v. 141, p. 113932, 1 jul. 2023.
- BORRERO-GONZÁLEZ, L. J. et al. Near-infrared quantum cutting in OH- free Nd³⁺- Yb³⁺ co-doped low-silica calcium aluminosilicate glasses. **Journal of Applied Physics**, v. 114, n. 1, 7 jul. 2013.
- CAO, J. et al. Structure and fluorescence characteristics in highly Dy³⁺ doped tellurite-fluoride glass for white light fiber lasers. **Ceramics International**, v. 49, n. 11, p. 16536–16544, 1 jun. 2023.
- CARNEIRO, G. N. **Síntese e caracterização de vidros aluminoborato de bário dopados com Dy₂O₃, Tm₂O₃ e Eu₂O₃ para aplicações como fonte de luz branca artificial**. Tese de Doutorado—[s.l.] Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 2018.
- DAMODARAI AH, S.; RATNAKARAM, Y. C. Energy transfer studies and neutral to warm white light generation in Dy³⁺-Sm³⁺ co-doped bismuth phosphate glasses for lighting applications. **Journal of Luminescence**, v. 207, p. 553–560, 1 mar. 2019.
- DAVY, J. R. Development of calcium aluminate glasses for use in the infrared spectrum to 5 μ m. **Glass Technology**, v. 19, n. 2, p. 32–36, 1978.
- DEJNEKA, M. J. et al. Rare earth-doped glass microbarcodes. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 100, n. 2, p. 389–393, 2003.
- DENKER, B. I.; GALAGAN, B. I.; SVERCHKOV, S. E. Laser potential of calcium aluminate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 496, p. 29–33, 15 set. 2018.
- HOSSAIN, M. K. et al. A Review on Optical Applications, Prospects, and Challenges of Rare-Earth Oxides. **ACS Applied Electronic Materials**, v. 3, n. 9, p. 3715–3746, 28 set. 2021.
- JOU, J. H. et al. Sunlight-style color-temperature tunable organic light-emitting diode. **Applied Physics Letters**, v. 95, n. 1, 2009.
- KHAN, I. et al. Photoluminescence and white light generation of Dy₂O₃ doped Li₂O-BaO-Gd₂O₃-SiO₂ for white light LED. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 774, p. 244–254, 5 fev. 2019.
- LODI, T. A. **Síntese e caracterização de vidros cálcio boroaluminato dopados com Dy₂O₃ para a geração de luz branca**. Dissertação de mestrado—Imperatriz: Universidade Federal do Maranhão, 2018.
- MCCAMY, C. S. Correlated Color Temperature as an Explicit Function of Chromaticity Coordinates. **Color Research & Application**, p. 142–144, 1992.

NARDELLI, A. et al. Assessment of Light Emitting Diodes technology for general lighting: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 75, p. 368–379, 2017.

PENA, C. F. **Síntese e caracterização de vidros aluminato de cálcio dopados com itérbio e cromo**. Tese de doutorado—[s.l.] Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 2019.

PENG, Y. et al. Heat Dissipation Enhancement of Phosphor-Converted White Laser Diodes by Thermally Self-Managing Phosphor-in-Glass. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 67, n. 10, p. 4288–4292, 1 out. 2020.

QIAO, J. et al. Recent advances in solid-state LED phosphors with thermally stable luminescence. **Journal of Rare Earths**, v. 37, n. 6, p. 565–572, 1 jun. 2019.

RAMARAGHAVULU, R. et al. Excitation-dependent energy transfer and color tunability in Dy³⁺/Eu³⁺ co-doped multi-component borophosphate glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 106, n. 6, p. 3509–3524, 1 jun. 2023.

RAVITA et al. Photoluminescence and energy transfer studies on Tm³⁺/Dy³⁺/Eu³⁺doped borosilicate glasses for color tunability and warm white light generation. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 606, p. 122192, 15 abr. 2023.

RIBEIRO, A. C. C. et al. O emprego da tecnologia LED na iluminação pública. **e-xacta**, v. 5, n. 1, p. 111–132, 2012.

SCHUBERT, E. F.; KIM, J. K. Solid-State Light Sources Getting Smart. **Science**, v. 308, 2005.

SHELBY, J. E. **Introduction to Glass Science and Technology**. 2^a edição ed. [s.l.: s.n.].

TAN, S. T. et al. Advances in the LED materials and architectures for energy-saving solid-state lighting toward lighting revolution. **IEEE Photonics Journal**, v. 4, n. 2, p. 613–619, 2012.

VIJAYALAKSHMI, L.; KUMAR, K. N.; BAEK, J. D. Multicolor and warm white luminescence from Dy³⁺/Eu³⁺ co-activated glasses for indoor and solid-state lighting applications. **Ceramics International**, v. 49, n. 3, p. 5013–5021, 1 fev. 2023.

VOGEL, W. Survey of the Physical Basis of Some Glass Properties. Em: **Glass Chemistry**. Berlin: Springer-Verlag, 1994. p. 408–425.

YAMASHITA, M. et al. Effect of preparation procedure on redox states of iron in soda-lime silicate glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, p. 4534–4538, 2008.

YE, S. et al. Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties. **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 71, n. 1, p. 1–34, 1 dez. 2010.