

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS DOPADOS COM METAIS TERRAS-RARAS PARA APLICAÇÃO EM FÓSFORO-EM-VIDRO

Eduardo Augusto de Almeida (PIBIC/CNPq/UEM), Prof. Dr. Vitor Santaella Zanuto (Coorientador), Prof. Dra. Francielle Sato (Orientadora). E-mail: fsato@uem.br.

Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Maringá, PR.

Física / Física da Matéria Condensada

Palavras-chave: Silicato de sódio e cálcio, Európio, Judd-Ofelt

RESUMO

As lâmpadas LEDs já são as principais fontes de iluminação artificial utilizadas pela sociedade. No entanto, os *White*-LEDs utilizados possuem disparidade cromática em relação ao espectro solar, o qual é o ideal para o ciclo circadiano do ser humano. Nesse contexto, buscamos sintetizar novos materiais emissores de luz na região do vermelho para serem utilizados junto aos LEDs que já são encontrados no mercado, complementando ausência da emissão na região do vermelho. Para isso, foram sintetizadas amostras de vidro silicato de cálcio e sódio dopados com diferentes concentrações de Európio. Esses materiais são vantajosos pela baixa temperatura de fusão e apresentou intensa emissão na região espectral do vermelho. Pela teoria de Judd-Ofelt determinou-se valores de eficiência quântica de emissão entre 73 e 64%, valores favoráveis para a aplicação desse material em *Smart White*-LEDs.

INTRODUÇÃO

Atualmente, a iluminação de estado sólido (*Solid State Lighting, SSL*) é uma tecnologia indispensável na vida moderna. No entanto, o crescente uso de luzes artificiais levantou preocupações ambientais e de saúde (SHECHTER et al., 2020), destacadas pelo Acordo de Paris (2015). Diante desse cenário, a busca por novos conversores espectrais tornou-se prioridade no campo da fotônica aplicada à iluminação.

Na atualidade a SSL é baseada em diodos emissores de luz branca (wLEDs), reconhecidos como substitutos eficientes de lâmpadas incandescentes e fluorescentes. Entre eles, os *Phosphor-Converted White LEDs* (PC-WLEDs), que combinam chips emissores azuis e fósforos amarelos (tipicamente YAG:Ce³⁺), apresentam elevada eficiência luminosa, 300 lm/W maior que a 16 lm/W das incandescentes. Contudo, sua baixa emissão na região do vermelho e o espectro desbalanceado em relação à luz solar comprometem a fidelidade cromática e podem provocar distúrbios do ciclo circadiano, fadiga ocular e supressão da melatonina, afetando o bem-estar humano (BLUME et al., 2019).

Essas limitações impulsionaram o estudo de fósforos dopados com terras-raras, como o Európio (Eu^{3+}), cuja emissão intensa em 613 nm corrige deficiências espectrais críticas (HERRMANN et al., 2014). Nesse contexto, destaca-se o *Phosphor-in-Glass* (PiG), no qual o fósforo é incorporado a uma matriz vítrea transparente. Diferentemente das resinas poliméricas comerciais, o PiG oferece maior estabilidade térmica e química, reduzindo significativamente o *thermal quenching*. Neste trabalho, vidros de silicato de cálcio e sódio, modificados com CaF_2 , foram utilizados pela baixa temperatura de síntese e elevada compatibilidade com íons luminescentes. Visando a aplicação em *Smart White-LEDs*, esses vidros dopados com Eu^{3+} foram sintetizados e caracterizados buscando determinar suas eficiências quânticas de emissão.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os vidros estudados aqui seguem a composição $50,0 \text{ SiO}_2 - (15,0 - x/2) \text{ CaO} - (26,5 - x/2) \text{ Na}_2\text{O} - 7,5 \text{ CaF}_2 - 1,0 \text{ Al}_2\text{O}_3 - x \text{ Eu}_2\text{O}_3$, em porcentagem molar (mol%), sendo $x = 0,05, 0,10, 0,25, 0,50, 1,00$ e $1,50$. As amostras foram sintetizadas pelo método de fusão seguido de choque térmico (*melt-quenching*) em fornos resistivos utilizando cadinhos de platina. Os reagentes foram aquecidos a uma temperatura de 1200°C , permanecendo nessa temperatura por duas horas para sua fusão completa. Após isso, o fundido é vertido em molde de inox pré-aquecido a 440°C , e o vidro já formado é mantido em tratamento térmico nessa temperatura por 6 horas para eliminar estresses residuais.

Para a caracterização dos vidros foram cortadas fatias de 1,5mm, e feito polimento óptico. As caracterizações consistem em: Espectroscopia de Transmitância, no intervalo espectral de 200 a 2000 nm utilizando um espectrofotômetro (modelo Lambda 1050, marca Perkin Elmer); Espectroscopia de Fotoluminescência em arranjo experimental elaborado em nossos laboratórios, utilizando um LED UV-385 nm (marca Thorlabs) como fonte de excitação, sendo a emissão das amostras coletada por lentes de quartzo e analisada em monocromador (modelo Cornerstone 74125, marca Newport) acoplado a fotomultiplicadora de silício, utilizando amplificador *lock-in* (modelo SR830, marca Stanford Research Systems). Os espectros foram adquiridos entre 500 e 800 nm, com passo de 1 nm; e Medida de Tempo de Decaimento de Emissão (Tempo de Vida), utilizando laser pulsado de nanossegundo (modelo HE355LD, marca Opolette) no comprimento de onda de 532 nm como fonte de excitação e utilizando o arranjo experimental da Fotoluminescência com a adição de um osciloscópio (modelo DPO4102B, marca Tektronix).

Para determinação da eficiência quântica de emissão foi utilizada a teoria de Judd-Ofelt, que descreve as probabilidades das transições eletrônicas de íons terras-raras por meio dos parâmetros Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 . Esses parâmetros permitem avaliar a simetria local e a covalência das ligações. Para o Eu^{3+} , a transição $5D_0 \rightarrow 7F_2$ (próximo de 613 nm) é sensível ao ambiente químico e serve como indicador da eficiência quântica (SCAPOLAN et al., 2021).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1.a apresenta os espectros de coeficiente de absorção óptica dos materiais sintetizados, após utilizar a lei de Beer-Lambert em seus respectivos espectros de transmitância. A análise dos picos de absorção informa os comprimentos de onda relacionados às transições eletrônicas do nível fundamental para os níveis excitados. Ou seja, que podem ser utilizados para excitar o Európio trivalente. Além disso, houve um aumento linear do coeficiente de absorção óptico com o aumento da concentração de európio, confirmando a inserção do terra-rara como íon opticamente ativo.

A Figura 1.b apresenta o espectro de fotoluminescência dos vidros sob excitação em 385 nm. Os espectros de apresentam intensas emissões na região do vermelho, entre 575 e 640 nm, além de emissão no início do infravermelho, próximo de 700 nm. Junto aos espectros de fotoluminescência é apresentada uma fotografia das amostras sobre tal excitação. Na foto observa-se uma coloração rosa das amostras, que é a soma da emissão vermelho com a emissão azulada do LED.

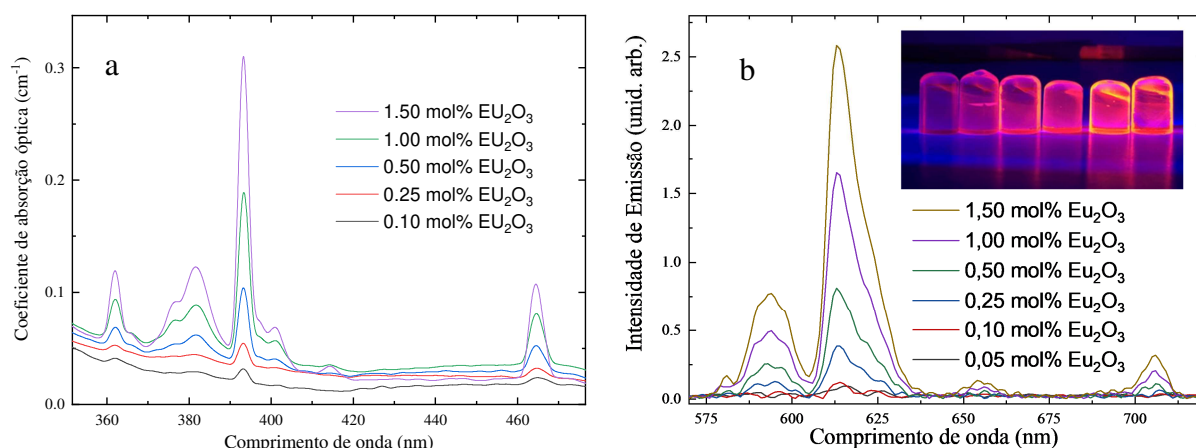


Figura 1: a) Espectros de coeficiente de absorção óptica e b) espectro de fotoluminescência dos vidros com diferentes concentrações de Európio.

Com os espectros de emissão foram feitas as análises com a teoria de Judd-Ofelt, o que fornece o tempo de vida radiativo (τ_{rad}) de cada amostra, valores apresentados na Tabela 1. Esses valores juntamente com os valores de tempo de vida experimental (τ_{exp}), também apresentados na Tabela 1, nos fornece a eficiência quântica de emissão (η), seguindo a expressão:

$$\eta = \frac{\tau_{exp}}{\tau_{rad}} \quad (1)$$

Os valores de eficiência quântica estão entre 73 e 64%, valores que mostram a baixa perda de energia por decaimentos não-radiativos, ou seja, baixa geração de calor, uma condição fundamental para a produção de *Smart White* LEDs.

Tabela 1: Parâmetros físicos obtidos para as amostras com diferentes concentrações de Európio.

Concentração de Eu^{3+} (mol%)	Índice de refração ($\pm 0,005$)	Tempo de vida radiativo (ms)	Tempo de vida experimental (ms)	Eficiência quântica
0,05	1.496	4,039	$2,97 \pm 0,03$	73,5%
0,10	1.452	3,624	$2,71 \pm 0,03$	74,8%
0,25	1.444	4,014	$2,75 \pm 0,03$	68,5%
0,50	1.485	3,984	$2,63 \pm 0,04$	66,0%
1,00	1.499	4,012	$2,60 \pm 0,04$	64,8%
1,50	1.517	3,884	$2,51 \pm 0,05$	64,6%

CONCLUSÕES

Os resultados mostram que as amostras de SCS dopadas com Európio trivalente possuem uma intensa emissão na região espectral do vermelho, confirmando seu potencial como candidatas para aplicação em Fósforo-em-Vidro. Além disso, por meio da teoria de Judd-Ofelt e as medidas de tempo de vida, obtemos os valores de eficiência quântica de emissão, se encontrando entre 73 e 64%, valores favoráveis para a aplicação desse material em *Smart White*-LEDs.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CNPq pelo apoio financeiro, possibilitando a realização deste trabalho. À UEM pela infraestrutura fornecida.

REFERÊNCIAS

BLUME, C., GARBAZZA, C., SPITSCHAN, M. Effects of light on human circadian rhythms, sleep and mood. **Somnologie**. 23(3), 147-156, 2019. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11818-019-00215-x>

HERRMANN, A., et al. Fluorescence properties of Eu^{3+} -doped alumino silicate glasses. **Optical Materials**, v. 37. p. 293-297. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.06.011>

SCAPOLAN, M. I. X., et al. Síntese, caracterização e estudo dos parâmetros de Judd-Ofelt de compostos β -dicetonatos de Eu(III) ou Sm(III) . **Química Nova**, 44(10), 1261–1267, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170792>

SHECHTER, A., et al Interventions to reduce short-wavelength (“blue”) light exposure at night and their effects on sleep: A systematic review and meta-analysis. **Sleep Advances** v. 1, zpaa002, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1093/sleepadvances/zpaa002>