VIDROS TELURETOS COM EMISSÃO OTIMIZADA NO VERMELHO PARA APLICAÇÕES EM AJUSTE ESPECTRAL DE LEDs

Beatriz Miranda Silva (PIBIC/CNPq/UEM), Gustavo Furtado de Lima, Robson Ferrari Muniz (Orientador). E-mail: ra143912@uem.br.

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

Física/Física da Matéria Condensada

Palavras-chave: Luminescência; Sm3+; Eficiência de emissão.

RESUMO

A síntese por *melt-quenching* e a caracterização espectroscópica de vidros teluretos SZT (TeO_2–ZnO–SrO) dopados com samário (Sm3+), visa o desenvolvimento de conversores espectrais para WLEDs. As amostras (0,00 a 1,00 mol% de Sm_2O_3) apresentaram estabilidade térmica contra a devitrificação e natureza estritamente amorfa. Análises de FTIR-ATR mostraram que o dopante despolimeriza a rede, convertendo unidades TeO_4 em TeO_3 com formação de oxigênios não-ligantes, criando sítios de baixa simetria favoráveis à luminescência. A absorção UV-Vis-NIR confirmou a distribuição homogênea dos íons, enquanto as emissões $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_J$ exibiram intensidade máxima em 0,50 mol%. Acima desse limiar, ocorreu o *luminescence quenching* por relaxação cruzada e mecanismo de troca, corroborado pelo decaimento não exponencial e redução do tempo de vida médio. Conclui-se que o sistema SZT:Sm^{3+} atua eficientemente como conversor espectral, viabilizando o controle da temperatura de cor correlacionada e o equilíbrio fotométrico de WLEDs de alta fidelidade cromática.

INTRODUÇÃO

Os dispositivos emissores de luz branca (WLEDs) comerciais apresentam uma deficiência espectral intrínseca na região do vermelho, o que compromete o seu Índice de Reprodução de Cor (CRI). Como alternativa, materiais luminescentes baseados em matrizes vítreas dopadas com íons terras-raras têm sido investigados para atuar via processo de conversão descendente (*downconversion*). Nesse cenário, a matriz telureta SZT (TeO_2–ZnO–SrO) destaca-se por sua baixa energia de fônon, elevada estabilidade térmica e excelente transparência óptica, enquanto o íon samário (Sm^{3+}) atua de forma estratégica como dopante devido à sua forte emissão na região do laranja-vermelho.

Este trabalho apresenta a síntese e a caracterização espectroscópica sistemática do sistema SZT dopado com Sm^{3+}, avaliando o impacto da incorporação de diferentes concentrações do dopante (de 0,00 a 1,00 mol%). Sintetizadas pelo método de *melt-quenching*, as amostras foram avaliadas por FTIR-ATR, absorção óptica,

fotoluminescência e dinâmica de tempo de vida. Os dados obtidos confirmam a qualidade estrutural da matriz e a eficiência do sistema SZT:Sm^{3+} como conversor espectral descendente para aplicação em WLEDs.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os vidros do sistema $60TeO_2$-25ZnO-15SrO-xSm_2O_3 (em mol%) (x = 0,00; 0,10; 0,25; 0,50; 0,75 e 1,00) foram sintetizados pelo método de *melt-quenching* a partir de precursores em pó de alta pureza (maior ou igual a 99,99%: TeO_2, ZnO, $SrCO_3$, Sm_2O_3). Os reagentes foram pesados em balança analítica, homogeneizados mecanicamente por 18 horas e fundidos em cadinho de platina. A rampa de aquecimento foi realizada sob o seguinte protocolo térmico:

1. Aquecimento inicial: De 25 °C a 550 °C (taxa de ≈ *10* °C/min).
2. Patamar de Calcinação: Isoterma a 550 °C por 60 minutos, etapa essencial para que o carbonato de estrôncio ($SrCO_3$) liberasse CO_2 e se transformasse efetivamente em óxido de estrôncio (SrO), que se incorpora à rede vítrea .
3. Aquecimento intermediário: De 550 °C a 750 °C (taxa de ≈ *10* °C/min).
4. Segundo patamar: Isoterma a 750 °C por 30 minutos.
5. Aquecimento final: De 750 °C a 800 °C (taxa de ≈ *10* °C/min).

A fusão ocorreu a 800 °C com duas agitações mecânicas manuais do líquido incandescente, vertendo-se o fundido rapidamente em molde de aço inoxidável pré-aquecido a 330 °C. Para aliviar tensões térmicas internas, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico em 330 °C por 12 horas (~50 °C abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g) ≈ 365 °C). Após o corte e polimento óptico, os vidros foram caracterizados quanto às suas propriedades físicas, estruturais e espectroscópicas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A síntese pelo método de *melt-quenching* garantiu a obtenção de vidros amorfos com alta estabilidade térmica (Δ□ ≈ 95 °C). O aumento contínuo da densidade e do volume molar reflete a incorporação estável do dopante e a consequente dilatação da rede vítrea. Sob o aspecto estrutural, a análise por FTIR-ATR evidenciou a conversão de unidades TeO_4 em TeO_3 com formação de oxigênios não-pontes (NBOs) [1]. Essa transformação despolimeriza a matriz telureta e cria sítios de baixa simetria local, ambiente estruturalmente favorável à acomodação e ao ganho de eficiência luminescente dos íons de Samário.

A caracterização por absorção UV-Vis-NIR confirmou as bandas discretas 4f–4f características do íon Sm^{3+} a partir do estado fundamental $^6H_{5/2}$ [3], com destaque para a transição em 401 nm ($^6H_{5/2} \rightarrow {}^4F_{7/2} + {}^4P_{3/2}$) [3]. A resposta de absorbância apresentou comportamento estritamente linear em função da

concentração (R^2 = 0,99938), comprovando a dispersão homogênea dos íons na matriz SZT sem segregação de fases. Sob excitação em 405 nm, os espectros de fotoluminescência exibiram as emissões $^4G□/□ \rightarrow {}^6H_J$ (J = 5/2, 7/2, 9/2, 11/2), atingindo o ponto máximo de eficiência e intensidade na região do vermelho na amostra dopada com 0,50 mol% de Sm□O□.

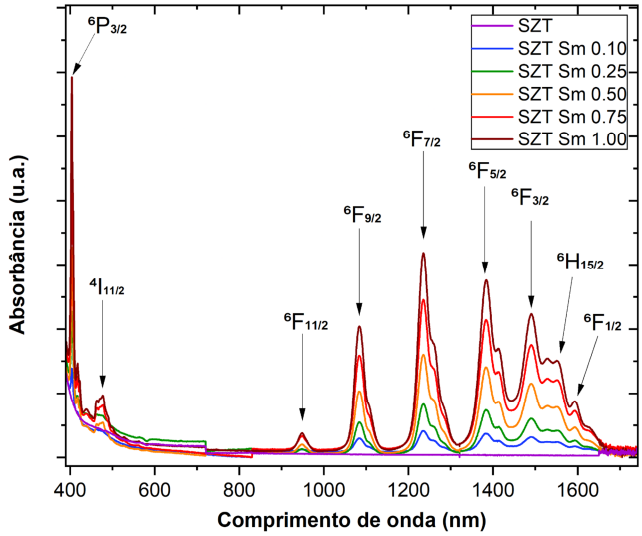


Figura 1. Espectro de absorbância na região do visível ao infravermelho próximo para o sistema vítreo SZT puro e dopado com diferentes concentrações de Sm^{3+}. As setas indicam as transições eletrônicas do Sm^{3+}.

Acima de 0,50 mol%, observa-se o indício de supressão de luminescência (*quenching*). A análise da dinâmica do estado excitado $^4G□/□$ revelou que as curvas de decaimento evoluem de um perfil próximo ao exponencial (em 0,10 mol%) para perfis acentuadamente não exponenciais nas amostras mais concentradas.

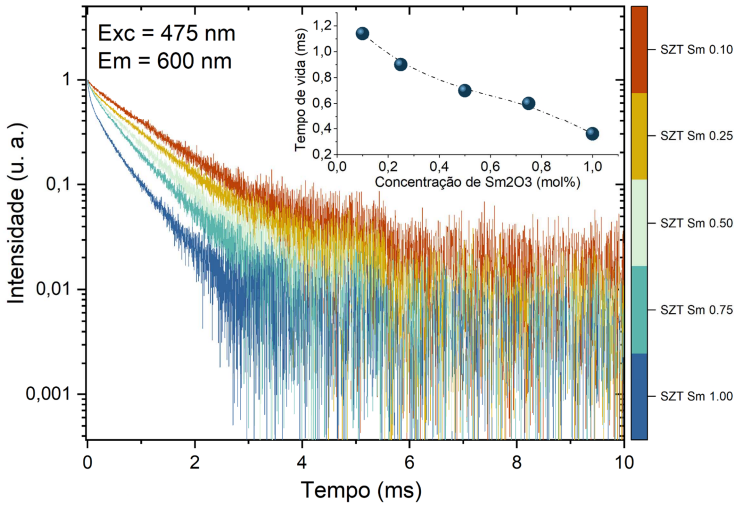


Figura 2. Curvas de decaimento temporal da luminescência do nível excitado $^4G_{5/2}$ (monitorado em 600 nm) sob excitação em 475 nm para as amostras do sistema SZT com diferentes concentrações de Sm^{3+}. O quadro interno ilustra a dependência do tempo de vida (ms) em função da concentração molar de Sm_2O_3 (mol%).

Essa alteração decorre da distribuição estatística aleatória dos íons [2], cuja proximidade reduz a distância interiônica e favorece caminhos não radiativos. Essa cinética é confirmada pela redução drástica no tempo de vida médio (τ_m), que cai de 1,15 ms para 0,38 ms, evidenciando que o mecanismo de troca (*exchange interaction*) e processos de relaxação cruzada dominam a supressão da emissão óptica em altas concentrações [2].

CONCLUSÕES

A síntese por *melt-quenching* mostrou-se eficaz na obtenção de vidros do sistema SZT com elevada estabilidade térmica (Δ ≈ 95 °C) e excelente transparência óptica, adequados para aplicação em fotônica. A caracterização físico-estrutural e espectroscópica confirmou a conversão estrutural de unidades TeO_4 em TeO_3 e a incorporação homogênea dos íons Sm^{3+} na matriz amorfa sem segregação de fases. Definiram-se os 0,50 mol% de Sm_2O_3 como o limite de eficiência luminescente do sistema, acima do qual processos de relaxação cruzada e interações de troca promovem a supressão da emissão (validada pelo decaimento não-exponencial e redução do tempo de vida de 1,15 ms para 0,38 ms). Portanto, a composição SZT Sm 0.50 é promissora para suprir o déficit espectral do vermelho em WLEDs, viabilizando o ganho no Índice de Reprodução de Cor (CRI) e o ajuste para uma iluminação de tom quente e visualmente confortável.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo financiamento do projeto, a Universidade Estadual de Maringá (UEM) pelo apoio à pesquisa e ao desenvolvimento da ciência.

REFERÊNCIAS

[1] AZLAN, M. N. *et al.* Enhanced optical performance of tellurite glass doped with samarium nanoparticles for fiber optics application. **Chalcogenide Letters**, v. 16, n. 5, p. 215-229, maio 2019.

[2] INOKUTI, M.; HIRAYAMA, F. Influence of energy transfer by the exchange mechanism on donor luminescence. **The Journal of Chemical Physics**, v. 43, n. 6, p. 1978-1989, set. 1965. DOI: 10.1063/1.1697063.

[3] REDDY, A. S. S. *et al.* Spectroscopic and Luminescence Properties of Sm3+ Doped Lead Antimonate Glasses. **American Journal of Modern Physics**, v. 15, n. 3, p. 109–114, 2026. DOI: 10.11648/j.ajmp.20261503.16.