

08 a 11 de Outubro de 2018  
Instituto Federal Fluminense  
Búzios - RJ

## Vidros aluminosilicato de cálcio dopados com európio para aplicação na Fotônica

**Elaine Soares Pessanha Medina**<sup>1</sup> - elainespmedina@icloud.com

**Geysa Negreiros Carneiro**<sup>1</sup> - geysa.negreiros@hotmail.com

**Juraci Aparecido Sampaio**<sup>1</sup> - jsampaio@uenf.br

<sup>1</sup>Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - Campos dos Goytacazes, RJ, Brazil

Neste trabalho, foi investigado vidros aluminosilicato de cálcio com alto teor de SiO<sub>2</sub> (CAS) dopado com 0,09 até 0,48 % mol de Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os vidros foram fundidos em cadinho Pt-Rh, ao ar a 1500°C. Os difratogramas não apresentou picos cristalinos. As curvas de FTIR apresentaram bandas de absorção em 1040-1130, 940, 600-800 cm<sup>-1</sup> devido aos grupos de vibração SiO<sub>4</sub>, SiO, Si-O-Si. A energia de fônon foi em torno de 1100 cm<sup>-1</sup>. A densidade variou de 2,84 a 2,89 g/cm<sup>3</sup>. As amostras, de 2 mm, apresentaram transmitância em torno de 80% na região espectral de 410-1000 nm. No entanto, devido ao grupo OH presente nas amostras, há uma banda de absorção proeminente entre 2,9 μm e 3,5 μm. A variação da difusividade térmica foi de 4,28 cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> até 4,81 cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>. Os espectros de luminescência mostraram picos de emissão na faixa de 570-750 nm, devido as transições <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>0</sub> (588 nm), <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>1</sub> (594 nm), <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub> (614 nm, pico mais intenso), <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>3</sub> (651 nm) e <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>4</sub> (701 nm). Nenhuma emissão atribuída ao Eu<sup>2+</sup> foi observada.

Vidros Aluminosilicato de Cálcio, Luz branca, LED e Európio

## 1. INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos as propriedades luminescentes de íons terras-raras (TR) tem sido amplamente estudadas em diversas áreas de pesquisa, com o intuito de serem aplicadas dentro do campo da ótica, Feng (2001); Sousa (2003); Jang (2008); Yang (2013); Sokolnicki (2013); Gandhi (2014); Mutelet (2015). A partir de 1960, quando ocorreu a primeira observação da ação laser no sólido Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> e no sólido vítreo dopado com Nd<sup>3+</sup>, houve um crescente interesse pelo desenvolvimento de materiais cristalinos e vítreos com propriedades mecânicas, óticas e térmicas adequadas para serem empregados como hospedeiros de íons ativos do tipo TR ou metais de transição, Koechner (1996); Bach (2012). Nas matrizes dos hospedeiros, os íons ativos podem ser promovidos para um estado de maior energia após absorver radiação de uma fonte de excitação e realizar uma série de transições eletrônicas para níveis de menor energia. Geralmente, essas transições resultam em emissões na região do visível e do infravermelho, tecnologicamente interessante para a fotônica, Koechner (1996).

O interesse no desenvolvimento desses materiais surgiu da proposta da substituição das lâmpadas incandescentes e fluorescentes por LEDs. Estes vêm sendo considerados como a mais

importante e possivelmente a principal fonte de luz do estado sólido da próxima geração. Isto se dá, principalmente, devido ao seu alto brilho e longa durabilidade, Gandhi (2014). Estudos, Jang (2008); Yang (2013); Sokolnicki (2013); Gandhi (2014); Mutelet (2015) propõem que essa substituição seja feita por LEDs que emitam na região do azul e ultravioleta combinados com materiais fosforescentes que emitem na região do amarelo, com a finalidade de produzir luz branca. Porém, essa combinação tem apresentado certas limitações devido à baixa emissão na região do vermelho. Este tem sido o grande desafio para o desenvolvimento de uma nova geração de iluminação artificial que é a produção de materiais que possuam emissões eficientes e ajustáveis em toda a gama do espectro visível, Farias (2015). Neste contexto, estão sendo inseridos materiais dopados com íons  $Ce^{3+}$ , como por exemplo, o fósforo YAG: $Ce^{3+}$  utilizado em dispositivos, nos quais um LED InGaN azul é coberto por uma camada de YAG: $Ce^{3+}$ . A luz azul ( $\sim 450$  nm) excita o fósforo que gera uma larga banda de emissão no amarelo ( $\sim 550$  nm). Tal emissão é intensa o suficiente para complementar a luz residual do LED que atravessa o material fósforo, produzindo assim luz branca, Tsvetkova (2011). Também estão sendo investigados para esse fim os diversos vidros dopados com  $Eu^{2+}$  por apresentarem uma larga banda de emissão na região do azul-laranja, os sólidos dopados com  $Eu^{3+}$  que emitem na região do laranja-vermelho e os sólidos nos quais os íons  $Eu^{2+}$  e  $Eu^{3+}$  coexistam, Zhang (2010); Fan (2012); Farias (2015).

Assim, propõem-se o uso de vidros CAS como uma alternativa de material luminescente para geração de luz branca ajustável. Pois, este vem se destacando dos demais devido à combinação de suas boas propriedades espectroscópicas, mecânicas, óticas e térmicas. A saber os vidros desse sistema apresentam alta dureza ( $H = 865$  kg/mm<sup>2</sup>), difusividade térmica de  $5,00 \cdot 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/s, condutividade térmica de  $1,5$  W/mK, baixa energia de fônons ( $800$  cm<sup>-1</sup>) e elevada transmitância na região do visível-infravermelho, até  $5\mu$ m, Baesso (1998, 1999); Sampaio (1999, 2002); Lima (2013).

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Preparação dos Vidros

Foram produzidas amostras do sistema aluminossilicato de cálcio da seguinte composição  $38,27$  CaO +  $(18,49 - X)$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> +  $36,79$  SiO<sub>2</sub> +  $6,45$  MgO, com  $X = 0,09, 0,19, 0,28, 0,37$  e  $0,48$  (% Mol). No preparo dos vidros foi utilizado o método de fusão-resfriamento tendo como reagentes iniciais os seguintes óxidos e carbonato: CaCO<sub>3</sub> (Alfa 99,997%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Alfa 99,997%), SiO<sub>2</sub> (Alfa 99,995%), MgO (Alfa 99,998%) e Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Alfa 99,996%). Para a fusão foram utilizados cadinhos de Pt-Rh e fez se uso de um forno elétrico que possui temperatura máxima de trabalho igual a  $1600$  °C e taxa de aquecimento máxima de  $15$  °C min<sup>-1</sup>. Após homogeneização dos reagentes as amostras foram aquecidas até a temperatura de  $1000$  °C, permanecendo nesta durante cinco horas, para que ocorresse a transformação do CaCO<sub>3</sub> em CaO. Após esta permanência a amostra era então resfriada até que se chegasse a temperatura ambiente, e era medido a sua massa para confirmar a total eliminação do carbonato. Para que então pudesse ocorrer o aquecimento até a temperatura de fusão ( $1500$  °C). Imediatamente após a fusão todas as amostras foram refundidas novamente a mesma temperatura e então submetidas a um tratamento térmico a  $700$  °C por seis horas com posterior resfriamento até a temperatura ambiente de forma lenta.

## 2.2 Caracterização

A determinação das densidades dos vidros foram feitas mediante o uso de uma balança analítica OHAUS, modelo Adventure Pro, e um kit da OHAUS, para as medidas de densidade a partir do método de Arquimedes.

Para as medidas de Fotoluminescência foi usado como fonte de excitação uma lâmpada de Xenônio de alta pressão a arco da Oriel, modelo 6269 de 1000 W de potência, operando em 800 W, onde a radiação proveniente deste é modulada por um modulador mecânico da Princeton Applied research modelo 192 atuando com frequência de 17 Hz. Para selecionar o comprimento de onda de excitação desejável foi usado um monocromador 1 da Oriel modelo 77250. A radiação emitida é focada em um monocromador 2 da Oriel Cornestone 260 modelo 74125, com fendas de 1,5 mm na entrada e na saída. A frente do monocromador 2 foi usado um filtro que só deixava passar comprimentos de onda superiores a 390 nm. Ao monocromador 2 foi acoplado o detector do tipo tubo fotomultiplicadora, Oriel modelo 77348, conectada a um amplificador de sinal Stanford SR830. O sinal é enviado e registrado por um microcomputador que é responsável pelo controle do monocromador 2 e pela aquisição dos dados, de forma que podemos obter a intensidade da luminescência da amostra em função do comprimento de onda das emissões. As medidas foram realizadas utilizando o método de reflexão e para tal foi utilizado uma fibra ótica (modelo 77565, fabricante Oriel). A varredura foi de 550-750 nm com passo de 1,0 nm, com tempo de 3s. Todos os espectros de luminescência foram normalizados pelo espectro de luminescência da lâmpada de Tungstênio, Gooch & Housego modelo 752-10E.

Os difratogramas foram obtidos utilizando um difratômetro de pó da marca Rigaku trabalhando na configuração  $\theta - 2\theta$  e o seu tubo de Raios-X, com alvo de cobre, pode trabalhar com voltagem máxima de 40 kV e corrente de até 40 mA. A varredura angular escolhida para todas as amostras foi de 10 a 70° com o passo de 0,02° com 0,6 segundos por passo.

As curvas de FTIR foram realizadas usando um Espectrofotômetro IRAffinity-1-Fourier Transformer Infrared da Shimadzu com uma faixa espectral de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Para realização das medidas as amostras foram maceradas em almofariz de ágata e misturas com Brometo de Potássio (KBr). As medidas de transmitância foram realizadas utilizando um Espectrofotômetro da Shimadzu, modelo IRAffinity-1. Para a obtenção dos espectros de absorção na região do visível e ultravioleta (UV-Vis) foi utilizado o Espectrofotômetro da Perkin Elmer modelo Lambda 1050, programado para medir no intervalo de comprimento de onda de 300 a 1000 nm.

Para as medidas de lente térmica (LT) foi utilizada feixe duplo no modo descasado. A montagem tem como laser de excitação um laser de  $\text{Ar}^+$  (marca Coherent) operando em 514,5 nm e como laser de prova um laser de He-Ne (marca Oriel Instruments) operando em 632,8 nm com potência de aproximadamente 7mW. O feixe de excitação após ser desviado passa por lentes colimadoras com distâncias focais 10 cm e 12,5 cm, entre as quais há um modulador mecânico, a frequência desse obturador varia de acordo com o tempo de resposta da amostra. O alinhamento é feito de maneira que o laser de He-Ne cruze na cintura do feixe do laser de excitação, posição em que se encontra a amostra, com um ângulo de aproximadamente 1,5°. O feixe de excitação após passar pela amostra incide no detector  $D_1$  e dispara o osciloscópio digital. Já o feixe de He-Ne após passar pela amostra percorre um longo caminho para garantir que apenas o centro do feixe seja detectado, passa por um filtro e incide no detector  $D_2$ . O sinal é armazenado por um osciloscópio digital (Tektronix modelo TDs 1002), que está conectado a um computador.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na figura 1 são mostrados os difratogramas de raios X de todos os vidros produzidos. Nesta são observados os halos, todos centrados em  $2\theta = 29,5^\circ$ , característicos de materiais vítreos. A ausência de picos de cristalização indica que as condições de preparo das amostras foram eficientes.

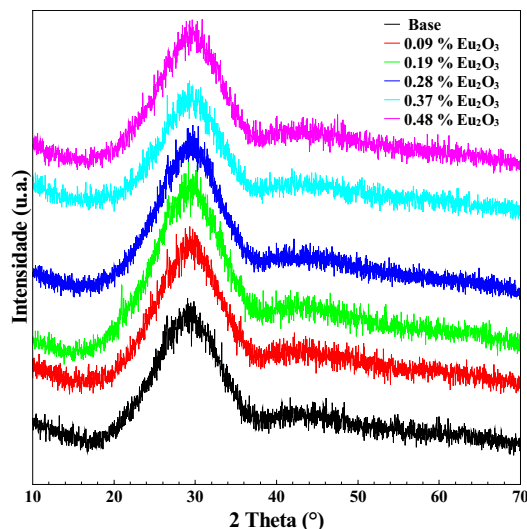


Figure 1- Difratogramas da série de vidro CAS dopados com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

Para o vidro base, a densidade medida foi de  $2,84 \text{ g/cm}^3$  e para o vidro com mais alto teor de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  a densidade foi de  $2,89 \text{ g/cm}^3$ . Representando um aumento de 1,76 %. Os valores da densidade ( $\rho$ ), da razão  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ , o peso molar do vidro ( $W_g$ ), o volume molar do vidro ( $V_M$ ) e a difusividade estão listados na tabela 1.

Tabela 1- Tabela de densidades, difusividade térmica e de alguns parâmetros obtidos a partir da densidade.

Amostra	Al/Ca	$\rho$ ( $\text{g/cm}^3$ )	$W_g$ ( $\text{g/mol}$ )	$V_M$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	Difusividade $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
CAS 1	0.483	$2.84 \pm 0,010$	65.22	22.96	$4,28 \pm 0,25$
CAS 2	0.475	$2.84 \pm 0,013$	65.16	22.94	$4,45 \pm 0,27$
CAS 3	0.467	$2.86 \pm 0,001$	65.33	22.84	$4,62 \pm 0,14$
CAS 4	0.460	$2.87 \pm 0,003$	65.47	22.81	$4,81 \pm 0,3$
CAS 5	0.450	$2.88 \pm 0,006$	65.60	22.78	$4,81 \pm 0,23$
CAS 6	0.442	$2.89 \pm 0,003$	65.80	22.77	$4,59 \pm 0,12$

A observação do comportamento crescente dos valores da densidade com o aumento de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  está associado com a sensibilidade dessa propriedade física de indicar a gradual substituição do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que possui massa molar de  $101,94 \text{ g/mol}$ , pelo dopante de massa molar maior. Os valores de densidade encontrados para a série de vidros produzidos vão de acordo com os valores na literatura, tanto para o vidro com pouca sílica (LSCA) ( $\sim 2,92 \pm 0,01$ ) quanto para o vidro CAS ( $\sim 2,86 \pm 0,01$ ), Sampaio (1999); Steimacher (2006, 2008); Sontakke (2012). Os valores das razões  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$  extremas são 0,483 para o vidro base e 0,442 para o vidro

dopado. A redução da razão  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$  ocorre devida à gradual substituição do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pelo óxido TR, mantendo-se o percentual de CaO. Quando a razão molar  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$  for menor que 1 significa que alguns dos tetraedros alumínio-oxigênio podem não estar associados aos íons de cálcio. Nestes casos, a compensação de cargas é feita por oxigênios triplamente ligados e/ou por vacâncias de oxigênio. Contudo, o importante é que a unidade estrutural da rede vítrea continue sendo  $[\text{AlO}_4]^-$ , Huang (1991). Esse resultado corrobora com os de FTIR nos quais são observados que os átomos de Al estão coordenados tetraedricamente formando unidades estruturais  $[\text{AlO}_4]^-$  que compõem a rede vítrea independente da concentração dos dopantes, Bengisu (2006).

O valor da difusividade térmica encontrado para o vidro base neste trabalho foi de  $0,00429 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ . Este valor foi um pouco menor do que o valor da difusividade reportado para o vidro LSCA, ( $\sim 0,0057 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ), Sampaio (1999), 14% menor do que os vidros CAS, já reportado anteriormente ( $\sim 0,005 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ), Steimacher (2006, 2008), e também menor do que a do vidro soda lime ( $\sim 0,0057 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ), Baesso (1992), maior do que a difusividade dos vidros calco-genetos ( $\sim 0,0027 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ), Lima (2004), do vidro ZBLAN ( $\sim 0,0027 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ), Lima (1999), do vidro fosfato ( $\sim 0,00244 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ), Andrade (2014).

A figura 2 apresenta os espectros de transmitância de FTIR de todos os vidros CAS. A energia de fônon dos vidros encontra-se no limite para que ocorra o efeito da luminescência ( $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ ). Para diminuir a energia de fônon é necessário eliminar a hidroxila, para tal, seria necessário a produção desses vidros via fusão a vácuo. Analisando os espectros de FTIR nota-se que a banda em torno de  $1040 \text{ cm}^{-1}$  é devido à vibração assimétrica de Si-O-Si da unidade tetragonal  $\text{SiO}_4$ , com uma outra banda em torno de  $940 \text{ cm}^{-1}$  atribuída às vibrações de Si-O<sup>-</sup>. Na região entre  $600\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$  as vibrações tetraédricas são atribuídas a ligação de Si-O-Si. Em  $1130 \text{ cm}^{-1}$ , observa-se uma banda devido às vibrações de estiramento de unidades de  $[\text{SiO}_4]_{\text{poly}}$  que indicam a presença de rede de silicato polimerizado nos vidros CAS, Sontakke (2009).

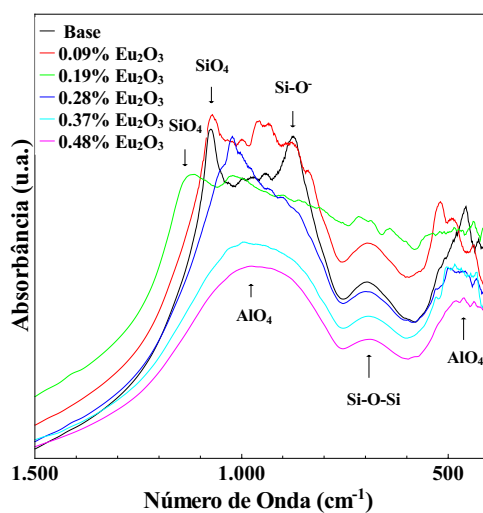


Figure 2- Espectros de FTIR dos vidros CAS dopados com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

Os vidros apresentam corte de transmitância ótica em diferentes comprimentos de onda na região do UV-Vis, como pode ser observado na figura 3 a esquerda. As curvas de transmitância ótica na região do Infravermelho (IR) para todos os vidros CAS são mostrados na figura 3 a direita. Todos os vidros investigados apresentam uma pequena perda de transmitância nas regiões centradas em  $2,9 \mu\text{m}$  e  $3,5 \mu\text{m}$ , que são causadas pela banda de absorção de radicais  $\text{OH}^-$  presentes na estrutura da rede vítrea. Tal banda é frequentemente observada em vidros fundidos

em atmosfera ao ar. A eliminação dessa ocorre mediante a fusão do vidro em atmosfera a vácuo, Worrall (1968).

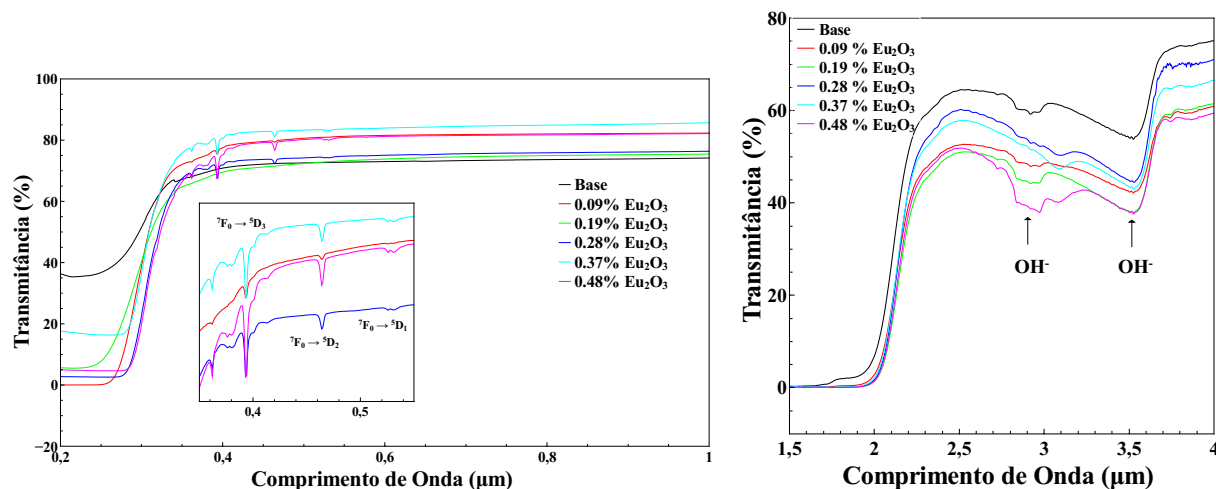


Figure 3- Figura a esquerda: curvas de Transmitância na região do UV-Vis para os vidros CAS base e dopados com espessuras entre 1,0 e 1,5 mm. Figura a direita: curvas de Transmitância na região do Infravermelho (IR) para os vidros CAS base e dopados com espessuras entre 1,0 e 1,5 mm

Analisando as curvas de transmitância nota-se que há um gradual deslocamento do corte de transmitância na região do UV à medida que a concentração dos dopantes aumenta na rede vítrea. Tal comportamento indica que o aumento da concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  na rede vítrea produz mais oxigênios não-ligados tendo o efeito de deslocar o corte da transmitância para maiores comprimentos de onda (menor energia) Villegas (2007). Na região compreendida entre 410 e 1000 nm os vidros dopados apresentaram uma transmitância variando de 75 a 82% e o vidro base apresentou transmitância de 74%. Os vidros dopados apresentaram linhas de absorção atribuídas ao  $\text{Eu}^{3+}$  centradas em 0,529, 0,465 e 0,394 devido as seguintes transições eletrônicas  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ ,  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$  e  ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_3$ , Shelby (1994). A partir das curvas de Transmitância foram obtidos os coeficientes de absorção, onde a curva de transmitância no UV-Vis representa o T que foi empregado na equação 1.

$$\alpha = \frac{1}{l} \ln\left(\frac{T}{(1-R)^2}\right) \quad (1)$$

onde l é a espessura da amostra, R é a refração de luz refletida pela superfície da amostra. O R é dado pela equação de Fresnel para a Refratância  $R = \left(\frac{n-1}{n+2}\right)^2$ .

Na figura 4 são mostrados os coeficientes de absorção dos vidros dopados com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  no qual podemos observar as bandas de absorção na região do ultravioleta, a partir dessas foram escolhidos os comprimentos de ondas de excitação dos íons durante as medidas de Fotoluminescência.

A emissão luminescente do íon  $\text{Eu}^{3+}$  em materiais no estado sólido é geralmente caracterizado por vários picos estreitos na região entre 570-750 nm, devido às transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3$  e 4), no orbital 4f. Enquanto que a emissão do íon  $\text{Eu}^{2+}$  é caracterizada por uma larga banda de emissão na região do azul, que se sobrepõe as emissões do európio trivalente devido a essa ser uma emissão permitida. Foram obtidos espectros de emissão de todas as amostras e na figura 5 são mostrados seus espectros de emissão luminescente bem como, as fotos das

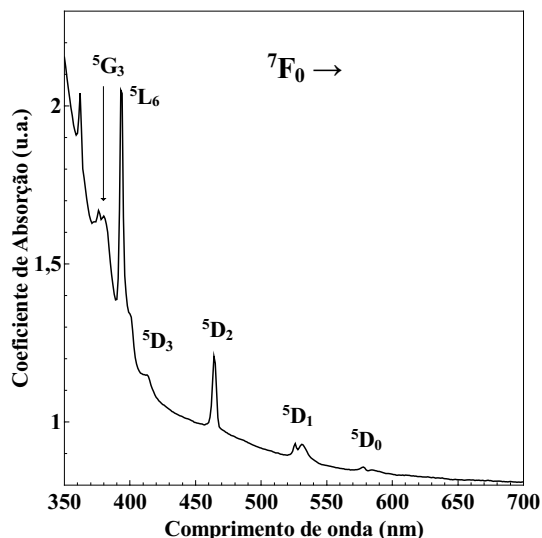


Figure 4- Coeficiente de Absorção do vidro dopado com 0,48 % em mol de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

amostras sob excitação. Nota-se nos espectros que o pico centrado em 577 nm é atribuído à transição  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_0$ , o pico em 589 nm é devido à transição  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_1$ , já o pico de maior intensidade centrado em 614 nm pode ser devido à transição  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_2$ , e os demais picos em 667 e 701 nm são atribuídos as transições  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$  e  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ , respectivamente. Sendo essas emissões características do európio trivalente.

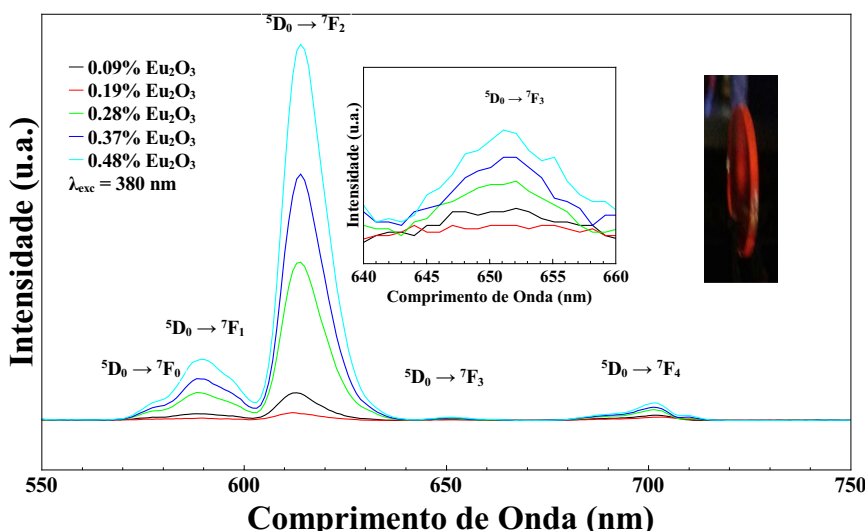


Figure 5- Espectros de Luminescência das amostras dopadas com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  quando excitadas por uma lâmpada de xenônio com comprimento de onda de excitação de 385 nm. A foto mostra uma das amostras dopadas quando excitada pela luz ultravioleta da lâmpada.

A figura 6 a esquerda mostra a integral da área das emissões para o  $\text{Eu}^{3+}$  em função dos números de íons por  $\text{cm}^3$ , esse gráfico corrobora o que é observado na figura 5, no qual é observado uma supressão de Luminescência para a amostra dopada com 0,19 de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , % mol. Contudo, a medida que a quantidade de dopante aumenta, para 0,28, 0,37 e 0,48 % em mol essa supressão é cessada e a intensidade das emissões aumentam a medida que são inseridos mais íons de  $\text{Eu}^{3+}$  na matriz do vidro. Na figura 6 a direita é apresentado o Diagrama de

Cromaticidade mostrando a região da cor da emissão de cada uma delas. Como era esperado as amostras emitem luz na região do laranja-vermelho, e a medida que aumenta a intensidade do dopante a emissão fica cada vez mais próxima do vermelho.

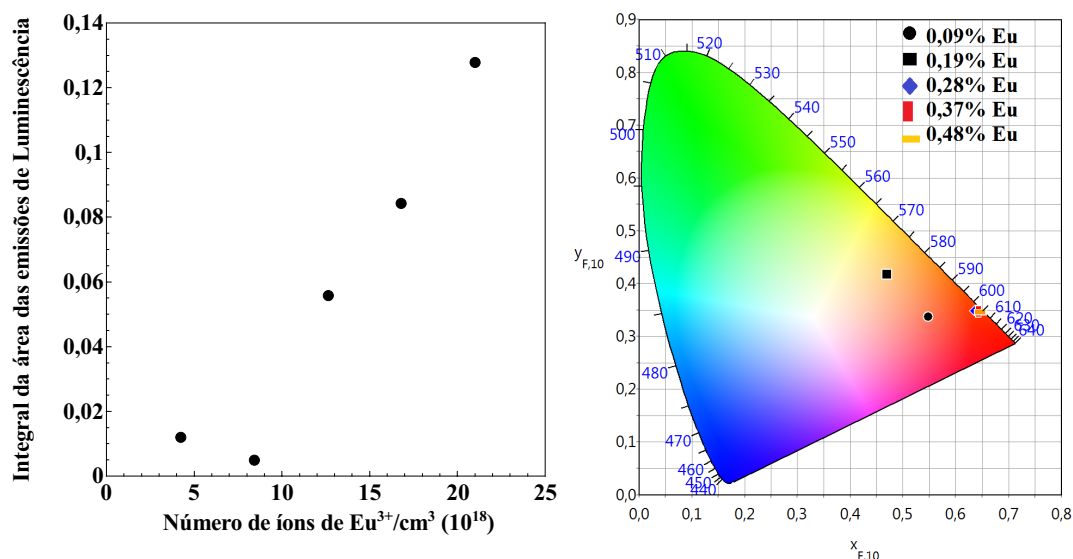


Figure 6- Esquerda: gráfico da integral da área das emissões de luminescência para o íon Eu<sup>3+</sup> em função dos números de íons por cm<sup>3</sup>. Direita: diagrama de cromaticidade no qual é mostrado as regiões de emissões das amostras produzidas

#### 4. CONCLUSÕES

Os resultados de DRX mostrou que todas as amostras produzidas são vítreas e apresentando o halo característicos de materiais amorfos. A densidade dos vidros variou de 2,84 g/cm<sup>3</sup> até 2,89 g/cm<sup>3</sup>, demonstrando um aumento de 1,76 %. O valor da difusividade térmica para o vidro base foi de 0,00429 cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>. A energia de fônon dos vidros foi de ~ 1100 cm<sup>-1</sup>. Para diminuição da energia de fônon é necessário eliminar a hidroxila, observada nas regiões centradas em 2,9 μm e 3,5 μm, para tal seria necessário a produção desses vidros via fusão a vácuo. Analisando as curvas de FTIR notam-se bandas em torno de 1040 cm<sup>-1</sup>, 940 cm<sup>-1</sup>, entre 600-800 cm<sup>-1</sup> e 1130 cm<sup>-1</sup> atribuídas à vibração assimétrica de Si-O-Si da unidade tetragonal SiO<sub>4</sub>, vibrações de Si-O<sup>-</sup>, vibrações tetraédricas devido a ligação de Si-O-Si e vibrações de estiramento de unidades de [SiO<sub>4</sub>]<sub>poly</sub>, respectivamente. Os vidros apresentam corte de transmitância ótica em torno de 80%. Todos os vidros apresentaram emissões na região do laranja-vermelho devido às transições <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub> (J = 0, 1, 2, 3 e 4), todas elas atribuídas ao íon Eu<sup>3+</sup>. Estes resultados indicam que os vidros produzidos são bons candidatos para aplicações na área da fotônica, principalmente por se apresentar como um bom promissor de emissão de luz vermelha.

#### Acknowledgements

*Capes, Faperj, UENF*



## REFERENCES

- Andrade, A.; Louren, S. A.; Pilla, V.; Silva, A. C. A.; Dantas, N. O. (2014), Evidence of phase transition in Nd<sup>3+</sup> doped phosphate glass determined by thermal lens spectrometry. *Journal Phys. Chem.*, 16, 1583-1589.
- Bach, H. and Neuroth, N (2012), *The Properties of Optical Glass*, Publisher: Springer.
- Baesso, M. L.; Bento, A. C.; Andrade, A. A.; Sampaio, J. A.; Pecoraro, E.; Nunes, L. A. O.; Catunda, T.; Gama, S. (1998), Absolute thermal lens method to determine fluorescence quantum efficiency and concentration quenching of solids. *Journal Physical Review B*, 57, 10545-10549.
- Baesso, M. L.; Bento, A. C.; Duarte, A. R.; Neto, A. M.; Miranda, L. C. M.; Sampaio, J. A.; Catunda, T.; Gama, S.; Gandra, F. C. G. (1999), Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped low silica calcium aluminosilicate glasses: Thermomechanical properties. *Journal of Applied Physics*, 85, 8112-8118.
- Chen, X.; Dai, P. P.; Zhang, X. T.; Li, C.; Lu, S.; Wang, X. L. (2014), A high efficient white light (Sr<sub>3</sub>, Ca, Ba) (PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl:Eu<sup>2+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup> phosphor via dual energy transfer for white light-emitting diodes. *Journal Inorganic Chemistry*, 53, 3441-3448.
- Fan, S.; Yu, C.; He, D.; Li, K.; Hu, L. (2012), White light emission from irradiated Ag/Eu co-doped phosphate glass under NUV light excitation. *Journal of Alloys and Compounds*, 518, 80-85.
- Farias, A. M.; Sandrini, M.; Viana, J. R. M.; Baesso, M. L.; Bento, A. C.; Rohling, J. H.; Guyot, Y.; Ligny, D.; Nunes, L. A. O.; Gandra, F. G.; Sampaio, J. A.; Lima, S. M.; Andrade, L. H. C.; Medina, A. N. (2015), Emission tunability and local environment in europium-doped OH-free calcium aluminosilicate glasses for artificial lighting applications. *Journal Materials Chemistry and Physics*, 156, 214-219.
- Feng, X.; Tanabe, S.; Hanada, T. (2001), Spectroscopic properties and thermal stability of Er<sup>3+</sup>-doped germanotellurite glasses for broadband fiber amplifiers. *Journal of the American Ceramic*, 84, 165-171.
- HUANG, C.; BEHRMAN, E. C. (1991), Structures and Properties of Calcium Aluminosilicate Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 128, 310-321.
- Jang, H. S.; Yang, H.; Kim, S. W.; Han, J. Y.; Lee, S. G.; Jeon, D. Y. (2008), White Light-Emitting Diodes with Excellent Color Rendering Based on Organically Capped CdSe Quantum Dots and Sr<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce<sup>3+</sup>, Li<sup>+</sup> Phosphors. *Journal Advanced Materials*, 20, 2696-2702.
- Koehler, W. (1996), *Solid State Laser Engineering*. *JOURNAL Inorganic Chemistry*, 4<sup>th</sup>., Springer.
- Lima, S.M.; Steimacher, A.; Medina, A.N.; Baesso, M.L.; Petrovich, M.N.; Rutt, H.N.; Hewak, D.W. (2004), Thermo-optical properties measurements in chalcogenide glasses using thermal relaxation and thermal lens methods. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 348, 108-112.
- Lima, S. M.; Andrade, L. H. C.; Rocha, A. C. P.; Silva, J. R.; Farias, A. M.; Medina, A. N.; Baesso, M. L.; Nunes, L. A. O.; Guyot, Y.; Boulon, G. (2013), Eu<sup>2+</sup> doped OH<sup>-</sup>-free calcium aluminosilicate glass: A phosphor for smart lighting. *Journal of Luminescence*.
- Sakthivel, G.; Kavitha, T.; Bong-Joon, K.; Hyun-Joo, W.; Kiwan, J.; Dong-Soo, Shin. (2014), Solvothermal synthesis of red and green emitting Ca<sub>1.65</sub>Sr<sub>0.35</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> and Ca<sub>1.65</sub>Sr<sub>0.35</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> phosphors for solid-state lighting applications. *Journal Ceramics International*, 40, 5245-5254.
- de Sousa, D. F.; Nunes, L. A. O.; Rohling, J. H.; Baesso, M. L. (2003), Laser Emission at 1077 Nm in Nd<sup>3+</sup>-Doped Calcium Aluminosilicate Glass. *Journal Appl. Phys. B - Lasers and Opt.*, 77, 59-63.
- Yang, Y.; Li, Z.; Li, Z.; Jiao, F.; Su, X.; Ge, D. (2013), White light emission, quantum cutting, and afterglow luminescence of Eu<sup>3+</sup>-doped Ba<sub>5</sub>Gd<sub>8</sub>Zn<sub>4</sub>O<sub>21</sub>. *Journal of Alloys and Compounds*, 577, 170-173.
- Sokolnicki, J. (2013), Rare earths (Ce, Eu, Tb) doped Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> phosphors for white LED. *Journal of Luminescence*, 134, 600-606.
- Mutelet, B.; Boudin, S.; Perez, O.; Rueff, J. M.; Labbe, C.; Jaffres, P. A. (2015), La(1-x)Ln(x)H(O<sub>3</sub>PCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Ln = Tb, Eu; 0 ≤ x ≤ 1): an organic-inorganic hybrid with lanthanide chains and tunable luminescence properties. *Journal Dalton Transactions*, 44, 1186-1192.
- Sampaio, J. A.; Catunda, T.; Gandra, F. C. G.; Gama, S.; Bento, A. C.; Miranda, L. C. M.; Baesso, M. L. (1999), Structure and properties of water free Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped low silica calcium aluminate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 247, 196-202.
- Sampaio, J. A.; Lima, S. M.; Catunda, T.; Medina, A. N.; Bento, A. C.; Baesso, M. L. (2002), Thermal lens versus DTA measurements for glass transition analysis of fluoride glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 304, 315-321.
- Zhang, Q.; Liu, X.; Qiao, Y.; Qian, B.; Dong, G.; Ruan, J.; Zhou, Q.; Qiu, J.; Chen, D. (2010), Reduction of Eu<sup>3+</sup> to Eu<sup>2+</sup> in Eu-doped high silica glass prepared in air atmosphere. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 32, 437-431.
- Steimacher, A.; Astrath, N.G.C.; Novatski, A.; Pedrochi, F.; Bento A.C.; Baesso, M.L.; Medina, A.N. (2006), characterization of thermo-optical and mechanical properties of calcium aluminosilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352, 3613-3617.

- Steinacher, A.; Barboza, M.J.; Farias, A.M.; Sakai, O.A.; Rohling, A.C.; Bento A.C.; Baesso, M.L.; Medina, A.N.; Lepienski, C.M. (2008), Preparation of Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped calcium aluminosilicate glasses and thermo-optical and mechanical characterization. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 304, 315-321.
- Sontakke, A. D. & Annapurna, K. (2012), Study on Tb<sup>3+</sup> containing high silica and low silica calcium aluminate glasses: Impact of optical basicity. *Journal Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 94, 180-185.
- Bengisu, M.; Brow, R.K.; Yilmaz, E.; Muguš-Milanković, A.; Reis, S.T. (2006), Aluminoborate and aluminoborosilicate glasses with high chemical durability and the effect of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> additions on the properties. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352, 3668-3676.
- Baesso, M.L.; Shen, J.; Snook, R.D. (1992), Time-resolved thermal lens measurement of thermal diffusivity of soda—lime glass. *Journal Chemical Physics Letters*, 197, 255-258.
- Lima, S. M.; Catunda, T.; Lebullenger, R.; Hernandez, A. C.; Baesso, M. L.; Bento, A. C.; Miranda, L. C. M. (1999), Temperature dependence of thermo-optical properties of fluoride glasses determined by thermal lens spectrometry. *Journal Physical Review B*, 60, 15173-15178.
- Sontakke, A. D.; Biswas, K.; Annapurna, K. (2009), Concentration-dependent luminescence of Tb<sup>3+</sup> ions in high calcium aluminosilicate glasses. *Journal of Luminescence*, 129, 1347-1355.
- Villegas, M. A.; Navarro, J. M. (2007), Physical and structural properties of glasses in the TeO<sub>2</sub> - TiO<sub>2</sub> - Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system. *Journal of the European Ceramic Society*, 27, 2715-2723.
- Worrall, A. J. (1968), *Materials for Infra-red Optics*. *Journal Infrared Physics*, 8, 49-58.
- Shelby, J. E. (1994), *Rare Earths in glass for laser applications*, Publisher: Key Engineering Materials, 94-95.
- Tsvetkova, M. N.; Chernovets, B. V.; Itkinson, G. V.; Korsakov, V. G.; Sychev, M. M. (2001), Study of photophosphors for white LEDs, *Journal of Optical Technology*, 78, 403.

## APPENDIX A

### Europium doped calcium aluminosilicate glasses for photonics application

**Abstract.** *In this work, we have investigated calcium aluminosilicate glasses (CAS) with high SiO<sub>2</sub> content doped with 0,09 up to 0,48 %mol of Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. They were melted in Pt-Rh crucible, in air at 1500 °C. X-ray diffraction pattern showed no crystallinity peaks. FTIR curves presented absorption band in 1040-1130, 940, 600-800 cm<sup>-1</sup> due respectively to SiO<sub>4</sub>, SiO, Si-O-Si vibration groups. The phonon energy was found to be about 1100 cm<sup>-1</sup>. The density varied from 2,84 to 2,89 g/cm<sup>3</sup>. The samples of 2 mm showed transmittance of about 80% in the 410-1000 nm spectral region. However, due to OH group present in the samples there is a prominent absorption band between 2,9 μm to 3,5 μm. The Thermal Lens results showed that the thermal diffusivity variation was 4,28 cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> up to 4,81 cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>. The luminescence spectra for Eu<sup>3+</sup> doped samples showed emission peaks in the 570-750 nm range, due to <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>0</sub> (588 nm), <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>1</sub> (594 nm), <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub> (614 nm, the most intense one), <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>3</sub> (651 nm) e <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>4</sub> (701 nm) transitions. No emission due to Eu<sup>2+</sup> is observed.*

**Keywords:** *Calcium aluminosilicate glasses, white light, LED and Europium*