

CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES TERMO-ÓPTICAS E MECÂNICAS DE VIDROS SILICATO DE CÁLCIO E SÓDIO

Lucas Meyer Azevedo (PIBIC/CNPq/FA/Uem), Robson Ferrari Muniz (Coorientador),
Antonio Medina Neto (Orientador)
e-mail: medina@dfi.uem.br

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências Exatas e da Terra /
Maringá, PR.

Física / Física da Matéria Condensada

Palavras-chave: Terras-raras, Luminescência, Silicato de Cálcio e Sódio (CSS)

Resumo:

Neste trabalho uma nova matriz vítrea foi produzida, à saber Silicato de Cálcio e Sódio (CSS). A composição desse vidro é original e o processo de produção foi realizado com sucesso, pela primeira vez, em nosso grupo de pesquisa. O objetivo inicial do trabalho era estudar o sistema vítreo CSS a partir da substituição parcial de Óxido de Cálcio (CaO) por Fluoreto de Cálcio (CaF₂), ou seja, a matriz de partida sem qualquer alteração e/ou adição na composição. No entanto, aproveitando o fato dessa matriz incorporar facilmente elementos terras-raras e seu processo de síntetização ser mais simples, pôde-se direcionar, adicionalmente, o estudo à dopagem de elementos terras-raras e posteriormente ao estudo de transferência de energia. Ao todo foram produzidas vidros com quatro composições e 3 dopantes diferentes, európio, neodímio e itérbio, também sendo feito o uso de co-dopagem. Foram utilizadas técnicas para obter resultados sobre temperaturas características, absorção óptica, e de forma mais abrangente estudos luminescentes com intuito de verificar o mecanismo de transferência de energia, para avaliar se o material tem potencial para ser aplicado como conversor espectral em células solares, convertendo fóton do ultravioleta ou visível (NUV/VIS) em infravermelho (NIR).

Introdução

O vidro é um material muito antigo e sua descoberta é, constantemente, atribuída aos fenícios há cerca de 7000 anos a.C. (Alves, Gimenez e Mazali, 2001). Desde seu descobrimento, esse material desempenhou um papel importante na história. Devido a sua característica deformável, seja qual fosse a necessidade do ser humano, quase sempre ele poderia ser usado. Exemplos de utilidades são armamentos, lentes, utensílios domésticos, e atualmente adentram fortemente na área tecnológica.

Nos últimos anos os materiais vítreos veem atraindo o interesse da comunidade científica, se tornando uma área abrangente na pesquisa de materiais. Isso se deve a facilidade de preparação do material, o baixo custo de produção, a alta capacidade de incorporação de terras-raras em algumas matrizes. Por isso visa-

se obter a partir de vidros, materiais para utilização em fibras ópticas em telecomunicações, emissores de luz visível e possíveis incorporadores em células solares visando aumentar suas eficiências, entre outras.

Para obter materiais que podem ser diferenciais nessas aplicações, faz-se necessário a caracterização das propriedades físico-químicas da matriz vítrea e o estudo da incorporação de elementos terras-raras. Portanto, o objetivo desse estudo foi sintetizar e caracterizar o vidro Silicato de Cálcio e Sódio (CSS), verificando as mudanças devido a substituição parcial de reagentes e dopagem.

Materiais e métodos

As amostras foram sintetizadas pela técnica *melting-quenching*, na qual os reagentes foram fundidos em cadinho de platina utilizando um forno resistivo comercial Mufla 3000 10P da EDG, de alta temperatura (até 1200 °C). Além disso, foi utilizado um escudo de grafite para possibilitar a formação do íon Eu^{2+} , que não seria formado em condições normais de fusão (Peng, 2003). Após a fusão e tratamento térmico, as amostras foram cortadas e polidas opticamente, para possibilitar a realização das caracterizações.

Para as medidas de caracterização térmica, Análise Térmica Diferencial (DTA), foi utilizado o equipamento da marca NETZSCH modelo STA 409PC/PG. As medidas de espectrofotometria foram realizadas na região UV-VIS-NIR utilizando um espectrofotômetro comercial (Lambda 1050, Perkin Elmer). Para as medidas de luminescência, como fonte de excitação foi utilizado um laser pulsado, “*Optical Parametric Oscillator (OPO)*”. A luminescência das amostras foi coletada por meio de uma fibra óptica que estava direcionada para um monocromador, sua intensidade foi detectada por uma fotomultiplicadora conectada a um amplificador *lock-in*, e do amplificador o sinal chegava a um microcomputador para a análise (Sandrini, 2016).

Resultados e Discussão

A produção de um vidro depende diretamente das temperaturas de transição vítrea, cristalização e fusão. Dentro dos limites, foram sintetizadas as amostras cujo as composições estão dispostas na tabela 1. Inicialmente, foram realizadas as medidas de análises térmicas, na qual foi verificado que a temperatura de transição vítrea está entre 440°C e 480°C, sendo que essa temperatura decresce com o aumento da concentração de Fluoreto de Cálcio.

Tabela 1 – Composição nominal das amostras (mol%).

Amostra	CaF_2	SiO_2	CaO	Al_2O_3	Na_2O
5CSS	5,0	50,0	15,0	1,0	29,0
7CSS	7,5	50,0	12,5	1,0	29,0
10CSS	10,0	50,0	10,0	1,0	29,0
20CSS	20,0	50,0	7,0	1,0	22,0

Para o estudo de transferência de energia, foi escolhida como padrão a matriz com 7,5% de Fluoreto de Cálcio (7CSS). O gráfico da figura 1 apresenta os espectros de

absorção óptica dessas amostras dopadas com európio e co-dopadas com európio e neodímio.

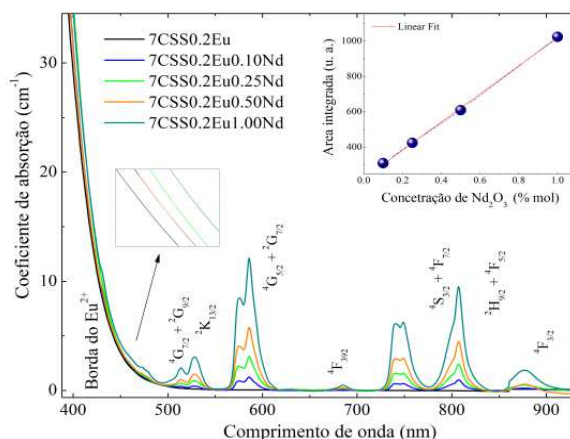


Figura 1 – Coeficiente de Absorção Óptica.

As absorções destacadas no gráfico são atribuídas a transições do estado fundamental para excitados, características do íon Nd^{3+} . É possível verificar que o coeficiente de absorção aumenta com o aumento da concentração de Nd_2O_3 na composição, e esse aumento provocou um deslocamento na borda de absorção do Eu^{2+} para maiores comprimentos de onda. Esse comportamento pode estar relacionado a substituições de ligações dos formadores de rede na parte estrutural do vidro, e essa alteração muda as propriedades ópticas do vidro.

Medidas espectroscópicas de excitação e emissão foram realizadas para avaliar o potencial dos vidros como absorvedor de UV e emissor de NIR. Os resultados dos espectros de excitação e emissão evidenciaram essa propriedade, mas para ter certeza e, quantificar, essa transferência foi medido o tempo de vida do íon Eu^{3+} , em função da concentração de Nd_2O_3 . Os resultados estão na figura 2.

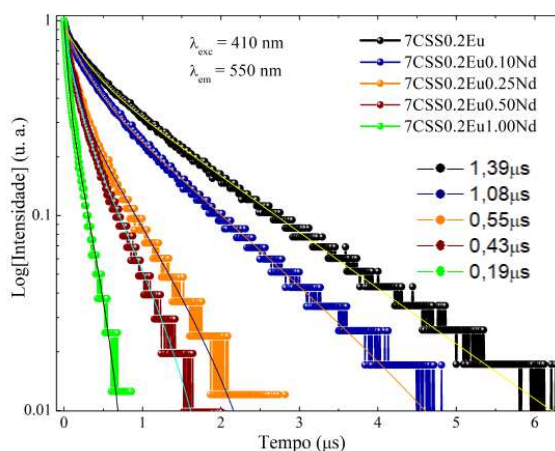


Figura 2 – Tempo de Vida da Emissão do Eu^{2+} .

As curvas apresentadas na figura 2 mostram que com o incremento de Nd o tempo de vida é menor, e consequentemente a transferência de energia é mais eficiente. Isso ocorre devido ao fato que as distâncias entre os íons de Eu^{2+} e Nd^{3+} estão diminuindo. Isso mostra que a transferência de energia entre esses íons na matriz 7CSS é eficaz e o processo se torna mais eficiente com o acréscimo de Nd^{3+} .

Conclusões

Pode-se concluir que a matriz Silicato de Cálcio e Sódio foi sintetizada com sucesso. Além disso, com o aumento de Nd_2O_3 na composição, o coeficiente de absorção aumenta e o tempo de vida diminui, devido a substituições nas estruturas do vidro, e assim verificar que o material desenvolvido possui potencial para ser aplicado como conversor espectral usado em células solares, mais especificamente convertendo o fóton NUV em NIR.

Agradecimentos

Ao CNPq, Finep, Fundação Araucária e Comcap/UEM pelo auxílio financeiro que possibilitou a realização deste trabalho.

Referências

O. L. ALVES, L. F. GIMENEZ, I. O. MAZALI, **Vidros. Química nova na escola**, p. 9-20, (2001).

PENG, M. The reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in BaMgSiO_4 : Eu prepared in air and the luminescence of BaMgSiO_4 : Eu^{2+} phosphor. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, p. 1202-1205 2003.

SANDRINI, M. **Estudo de efeitos de nanopartículas de prata sobre as propriedades espectroscópicas de vidros cálcio boroaluminato dopados com európio**. 2016, 111f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, 2016.