

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS SILICATO DE CÁLCIO E SÓDIO DOPADOS COM ÍONS ATIVOS

Guilherme Henrique Montagnini (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Antonio Medina Neto (Orientador), Robson Ferrari Muniz (coorientador)
e-mail: medina@dfi.uem.br

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências Exatas e da Terra
Departamento de Física - Maringá, PR/ Departamento de Ciências - Goioerê, PR.

Física / Física da Matéria Condensada

Palavras-chave: Sistemas vítreos, íons terra-raras, transferência de energia

Resumo

Este trabalho teve como objetivo a produção de materiais que possam ser implementados em áreas da ótica e eletrônica, dando ênfase principalmente a aplicações em células solares. Tendo isso em mente, foi produzida uma série de amostras vítreas do tipo silicato de cálcio e sódio (CSS), dopadas e co-dopadas com Eu^{2+} e Yb^{3+} . Ao longo do período de trabalho, visando a obtenção de Eu^{2+} , foi feita uma otimização do processo de fusão com o uso de uma atmosfera redutora obtida por redução de grafite. Ademais, foi realizada a preparação ótica das amostras, por meio do corte e polimento. Concomitante, a análise de amostras aluminossilicato de cálcio co-dopadas com os mesmos íons, previamente produzidas, foi efetivada. Portanto, foram realizadas as medidas dessas amostras, bem como a produção e preparação das matrizes CSS que, em decorrência da pandemia Covid19, serão analisadas em oportunidade próxima, estabelecendo a perenidade do presente trabalho.

Introdução

Ao longo da história, o vidro foi de grande importância, tendo diversos usos para as antigas civilizações como para construção, corte e ornamentos. A importância deste material não se perdeu ao longo dos anos, sendo atualmente utilizado em diversos setores, principalmente da tecnologia, devido à sua relativa facilidade de fabricação e baixo custo (PHILLIPS, 1942; TAWALARE et al., 2018). Outro importante motivo do vidro ter destaque quando aplicado em áreas relacionadas à tecnologia são suas características físico químicas, como a possibilidade de terras-raras serem adicionados a sua matriz. Baseando-se nessa característica, surgiram ao longo dos anos linhas de pesquisa voltadas a obtenção e uso de materiais vítreos em várias áreas de tecnologia, como a fibra ótica e o melhoramento da eficiência das células solares, via dopagens com íons óticamente ativos.

Existem diversos dopantes utilizados em vidros, sendo o európio um dos principais. Ele se destaca quando utilizado no aumento de eficiência de células solares, e isso se deve ao potencial desse material como sensibilizador em conversores de fótons do ultravioleta e visível para o infravermelho. Além disso, o európio pode estar de dois estados de oxidação, +2 e +3, o que interfere diretamente na sua banda de

emissão, por possuir diferenças na configuração dos seus níveis de energia. Outras aplicações relevantes deste dopante são lâmpadas de baixo consumo, vidros fluorescentes, geração de luz branca com alta reprodutibilidade de cor e sensores térmicos. Entretanto, embora o európio seja um absorvedor de ultravioleta e visível (UV/VIS), ele não emite no infravermelho próximo (NIR), o que por sua vez gera a necessidade de combiná-lo com outro íon que emita nessa região (VYAS et al., 2018). Tendo isso em mente, foi escolhido para co-dopagem o Itérbio, devido ao seu esquema de energia que facilita processos de transferência, e sua grande eficiência para converter UV/VIS e emitir fótons NIR (BARBOZA, 2010). Portanto, esse trabalho visou a produção e caracterização de vidros dopados e co-dopados com Eu^{2+} e Yb^{3+} .

Materiais e métodos

Para o processo de preparação das amostras foi utilizado um forno comercial Mufla 3000 10P da EDG, via técnica de *melting-quenching*. Os reagentes foram primeiramente pesados, homogeneizados e postos em um cadinho de platina. Logo após, foi realizada a fusão, a uma temperatura de 1200 °C por duas horas, e subsequentemente verteu-se o eutético fundido para um molde de aço inoxidável previamente aquecido a 400 °C. Como consequência deste processo, ocorre um resfriamento rápido ou choque térmico, o que provoca tensões internas gerando mudanças nas propriedades ópticas e mecânicas no vidro. Visando a eliminação das tensões residuais, o material foi alocado em um forno com temperatura similar à de transição vítrea por duas horas, e após esse período, a temperatura foi baixada gradualmente até a temperatura ambiente. As composições das amostras estão listadas na Tabela 1.

Tabela 1: Composição das amostras (% mol)

amostra	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	CaF ₂	Al ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃
7CSS	50,00	12,50	29,00	7,50	1,00	0,00	0,00
CSS0.2Eu0.0Yb	50,00	14,90	26,40	7,50	1,00	0,20	0,00
CSS0.2Eu0.2Yb	50,00	14,80	26,30	7,50	1,00	0,20	0,20
CSS0.2Eu0.5Yb	50,00	14,65	26,15	7,50	1,00	0,20	0,50
CSS0.2Eu1.0Yb	50,00	14,40	25,90	7,50	1,00	0,20	1,00
CSS0.2Eu2.0Yb	50,00	13,90	25,40	7,50	1,00	0,20	2,00

A figura 1 apresenta fotos da preparação das amostras, bem como dos vidros após corte e polimento. Pode-se observar que as amostras obtidas apresentaram coloração amarelada, o que evidencia a formação de Eu^{2+} na matriz. Caso fosse obtido uma maior quantidade de Eu^{3+} , a coloração seria apenas a da matriz, ou seja, transparente.

Para as medidas de espectroscopia de excitação e tempo de vida, um aparato experimental tipo *labmade* foi montado. Como fonte de excitação foi utilizado um laser pulsado (*Optical Parametric Oscillator*) e/ou uma lâmpada de Xe^+ combinada a um monocromador. A emissão foi coletada com uma fibra óptica e direcionada para um outro monocromador. Sua intensidade foi detectada por uma fotomultiplicadora

conectada a um amplificador *lock-in* ou um osciloscópio e, finalmente, os dados foram analisados por uma unidade de processamento central.

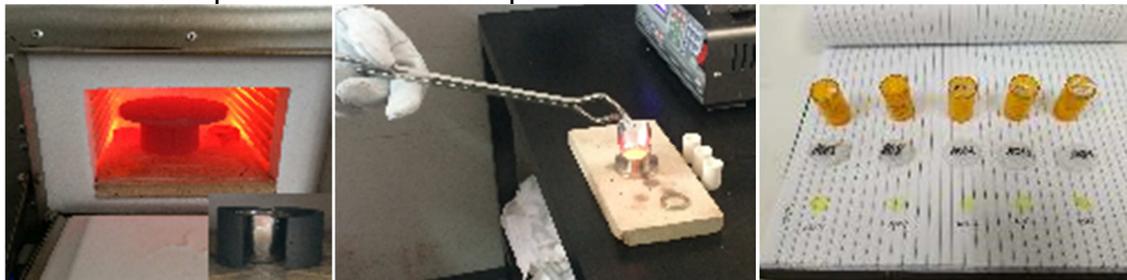


Figura 1. Da esquerda para direita: Foto do processo de fusão utilizando grafite para geração de atmosfera reduzida. Fotografia do momento na qual o eutético é vertido no molde. Foto das amostras CSS co-dopadas com Eu^{2+} e Yb^{3+} .

Resultados e Discussão

A figura 2 apresenta o espectro de excitação referente a amostra dopada unicamente com Eu_2O_3 . A larga e intensa banda, numa ampla extensão do UV/VIS, é uma característica do Eu^{2+} , devido a transição eletrônica desse íon. Desse modo, a escolha assertiva do íon Eu^{2+} como sensibilizador foi efetivada possibilitando uma ampla absorção na região do ultravioleta e visível.

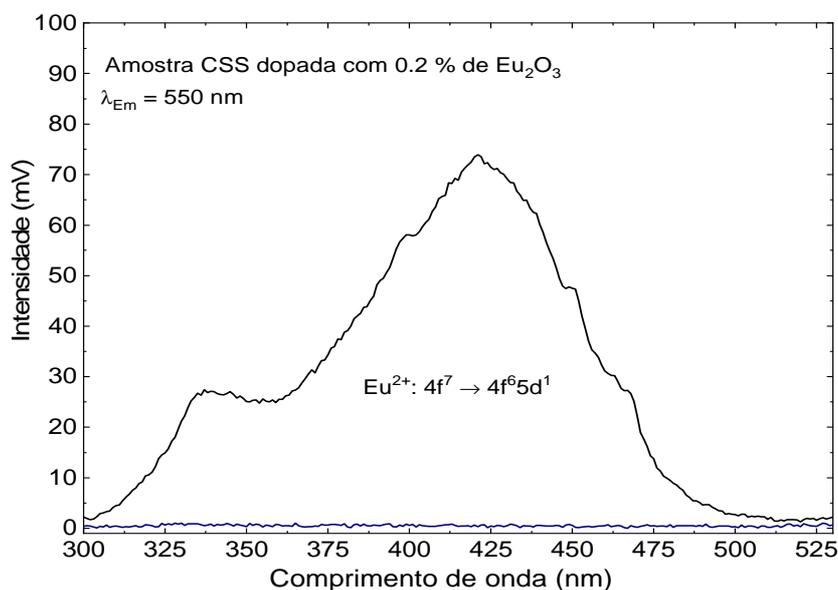


Figura 2. Espectro de excitação para amostras CSS dopada com 0,2 % de Eu_2O_3 .

A figura 3 mostra as curvas de decaimento radiativo da emissão do Eu^{2+} . Os tempos de vida, relacionados a este nível, foram obtidos via ajuste exponencial duplo e estão plotados no *inset* da figura, com a variação da concentração de Yb_2O_3 . A eficiência da transferência de energia foi calculada, cujo os valores também estão dispostos no *inset* da figura.

A diminuição do tempo de vida, com a concentração de Yb_2O_3 , confirma uma efetiva transferência de energia. A transferência de energia do Eu para o Yb para a amostra com maior concentração de Yb_2O_3 atingiu a 40%.

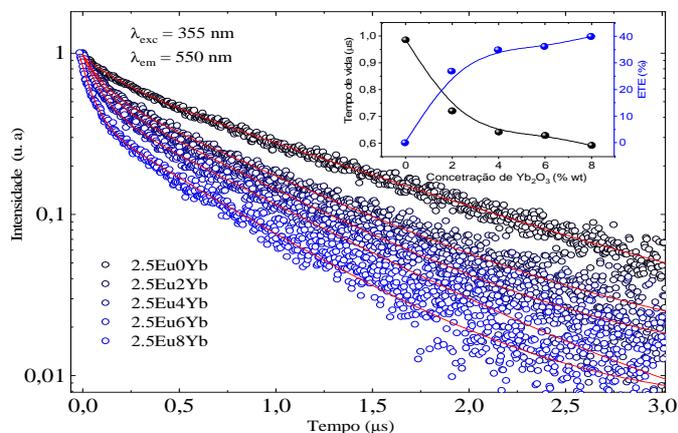


Figura 3. Curvas de decaimento do Eu^{2+} , em função da concentração de Yb_2O_3 , das amostras aluminossilicato de cálcio.

Conclusões

Mesmo com as limitações devido a pandemia Covid19, a produção de todas as amostras, dentro do que foi conjecturado, foi efetivada e uma análise inicial das amostras aluminossilicato de cálcio foi realizada, permitindo assim uma familiarização com os equipamentos e aparatos experimentais. Os resultados mostraram que o Eu^{2+} foi obtido com sucesso, via uso de grafite como atmosfera redutora. O vidro apresentou um alto grau de qualidade ótica e os íons foram incorporados na sua estrutura. A transferência de energia chegou a 40 %, fazendo desse material um ótimo conversor de UV/VIS para NIR.

Agradecimentos

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

Referências

- BARBOZA M. J., **Propriedades termo-ópticas e transferência de energia nos vidros aluminossilicatos de cálcio co-dopados com Er e Yb**, 2010. 84f Tese (Doutorado) – Programa pós-graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, 2010.
- PHILLIPS C. J., **Glass: The Miracle Maker. Its History, Technology, and Applications**, Pitman Publishing Royal Society of Chemistry, New York, 1942.
- TAWALARE P. K., BHATKAR V. B., OMANWA S. K. R, and MOHARIL S. V., Luminescence in $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$, **Optical Materials**, vol. 84, no. July, pp. 324-329, 2018.
- VYAS A., JOSHI C. P., SAHARE P. D., and MOHARIL S. V., NIR emission in $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ phosphors with near UV/violet excitation, **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 743, pp. 789-794, 2018.