

## ESTUDO DINÂMICO DA LUMINESCÊNCIA DE VIDROS SILICATOS DE CÁLCIO E SÓDIO CO-DOPADOS $\text{Eu}^{2+}$ $\text{Yb}^{3+}$

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 / Maringá, PR.

### Física / Física da Matéria Condensada

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

### Resumo:

Este trabalho alinha-se com uma das áreas de maior relevância no desenvolvimento de materiais e física, sendo está a procura e desenvolvimento de materiais capazes de atuar como emissores de luz branca, intensificar células fotovoltaicas, eletrônicas e atuar como dispositivos fotônicos. Sendo este uma continuação de um trabalho realizado anteriormente, nas etapas anteriores foram produzidos vidros co-dopados com  $\text{Eu}^{2+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  por meio de uma matriz vítrea silicato de cálcio e sódio (CSS). Além disso, foi realizado a otimização do processo de fusão visando facilitar a obtenção do íon  $\text{Eu}^{2+}$  através do uso de uma atmosfera redutora. Por fim, esta etapa do trabalho teve como objetivo o estudo dos processos radiativos que relacionados ao  $\text{Eu}^{2+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ , para possibilitar uma análise da viabilidade dos mesmos para a função de conversores de energia.

### Introdução

O vidro é um material que esteve presente e vem sendo usado pela humanidade a milhares de anos, desse modo suas funções ao longo da história foram diversas indo de ferramentas de corte e adornos até a utilização em setores de alta tecnologia nos dias atuais. Os motivos desse grande destaque que este material tão antigo possui nos dias atuais são sua facilidade de fabricação e baixo custo, sendo assim ele é de grande utilidade em diversas aplicações, tendo grande destaque nas áreas tecnológicas.

Ademais, vale ressaltar que este material apresenta a capacidade incorporação de íons terras-raras em sua matriz, o que possibilitou o surgimento de diversas linhas de pesquisa que visam obter novos materiais vítreos para o uso em lasers do estado sólido, aumento da eficiência de células solares e em fibra ótica. Quanto aos dopantes utilizados, existem diversos, tendo o európio se destacado em aplicações como na geração de luz branca, lâmpadas de baixo consumo e sensores térmicos. Além disso, o

europio pode apresentar estados de oxidação +2 e +3 e devido a configuração dos seus níveis de energia e banda de emissão, ele é muito utilizado em vidros. Vale ressaltar também sua utilização em melhorias na eficiência de células solares, tendo o papel de sensibilizador em conversores de fótons do espectro visível e ultravioleta para o infravermelho. Contudo, embora o európio exerce o papel de absorvedor de ultravioleta e visível (UV/VIS) ele não emite no infravermelho próximo (NIR), gerando a necessidade da utilização de outro íon para que uma emissão eficiente nessa região ocorra (VYAS *et al.*, 2018).

Levando isso em consideração, foi selecionado o itérbio, visto que seu esquema de níveis de energia facilita o processo de transferência, além de apresentar eficiência na conversão de UV/VIS e emissão de fótons NIR (BARBOSA, 2010). Sendo assim, este trabalho visa dar continuidade ao trabalho iniciado anteriormente realizando a análise dos vidros co-dopados com  $\text{Eu}^{2+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ , já produzidos.

## Materiais e métodos

O processo de produção das amostras foi feito por meio da técnica de *melting-quenching* fazendo uso de um forno comercial Mufla 3000 10P da EDG, que apresenta uma temperatura máxima de 1200 °C. Primeiramente foi realizada a pesagem e homogeneização dos reagentes, sendo dispostos em um cadinho de platina e passando pela fusão a 1200 °C em seguida. Após processo de fusão de duas horas, verteu-se o material fundido em um molde previamente aquecido a 400 °C, de aço inoxidável, levando a um resfriamento repentino ou choque térmico. Como consequência do resfriamento o material vítreo fica sujeito a tensões internas, o que pode ocasionar mudanças nas propriedades mecânicas e óticas, além de poder gerar fissuras e trincas. Tendo como objetivo a redução das tensões residuais presentes, o material vítreo foi posto junto ao molde em um forno pré-aquecido a temperatura semelhante a transição vítrea durante duas horas, e posteriormente a este processo foi reduzida a temperatura gradativamente até a ambiente. O processo de produção descrito ocorreu em um trabalho precedente, sendo as amostras uma série de vidros Silicato de Cálcio e Sódio (CSS) dopadas e co-dopadas com Európio e Itérbio, com variadas concentrações. Quanto a suas composições, estão dispostas na Tabela 1.

**Tabela 1:** Composição das (% mol)

Amostras	$\text{SiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{CaF}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Eu}_2\text{O}_3$	$\text{Yb}_2\text{O}_3$
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
SS0.2Eu0.5Yb	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 coloração apresentada pelas amostras (apresentadas pela Figura 1) indica a prevalência formação do  $\text{Eu}^{2+}$  em sua matriz, pois na prevalência de  $\text{Eu}^{3+}$  a amostra seria transparente, sendo a coloração da própria matriz.

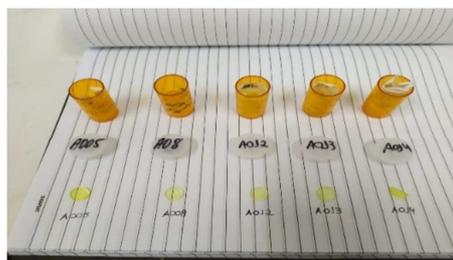


Figura 1. Foto das amostras CSS co-dopadas com  $\text{Eu}^{2+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ .

A etapa de caracterização das amostras ocorreu por meio da luminescência e do tempo de vida. As medidas de luminescência foram executadas fazendo uso de um laser de argônio como fonte de excitação, que por sua vez foi direcionado por meio de espelhos, atravessando um *chopper* e proporcionando a excitação da amostra. A emissão realizada pela amostra foi direcionada, fazendo uso de lentes, até um monocromador da marca Newport Corp, modelo 74125, e a captação de sua intensidade ocorreu por meio de uma fotomultiplicadora ou um sensor InGaAs da marca Newport Corp conectado a um amplificador *Lock-in*, e direcionado para central de processamento. Além disso, foi acrescentado um prisma na saída do laser separando os comprimentos de onda, desse modo evitando que monocromador ligado ao detector captasse os demais comprimentos. Com objetivo similar, utilizou-se um filtro, para o comprimento de onda próximo ao do laser, antes do monocromador. As medidas de tempo de vida foram realizadas fazendo uso de um laser pulsado *Optical Parametric Oscillator* (OPO), que foi direcionado com espelhos até a amostra, a emissão obtida foi direcionada através de lentes para um monocromador da marca Newport Corp, modelo 74125, e a captação de sua intensidade ocorreu por meio de uma fotomultiplicadora ou sensor InGaAs da marca Newport Corp conectado a um Osciloscópio. Em seguida a obtenção das curvas por meio das medidas, um ajuste exponencial foi feito para o cálculo do tempo de vida, que é obtido pelo inverso do coeficiente do expoente.

## Resultados e Discussão

A Figura 2 apresenta os espectros de emissão referentes as amostras co-dopadas com Eu e Yb, em que pode-se é observar a emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  em 615 nm, sendo a excitação feita no VIS, bem como do  $\text{Yb}^{3+}$  em 980 nm. As transições eletrônicas presentes indicam que apesar de ter sido observado a

formação do Eu em estado de oxidação 2+, seu estado de oxidação 3+ ainda se encontra presente na amostra.

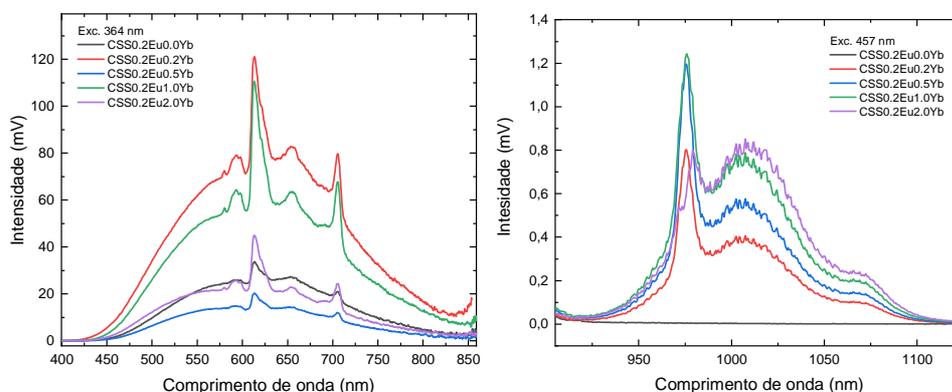


Figura 2. Espectro de emissão das amostras CSS dopadas com Eu e Yb no UV-VIS e infravermelho.

## Conclusões

Os testes propostos com as amostras foram executados e os resultados obtidos indicam a formação de  $\text{Eu}^{2+}$ , proporcionado pelo uso do grafite como atmosfera redutora. Ademais, observou-se um potencial de conversão de UV/VIS para NIR do vidro.

## Agradecimentos

Ao CNPq, Finep, Fundação Araucária e Comcap/UEM pelo auxílio financeiro que proporcionou 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.