

Eficiência da transferência de energia nos processos de emissão dos íons Eu^{2+} e Yb^{3+} em vidros silicatos

¹Guilherme Henrique Montagnini (PIBIC/CNPq/FA/UEM), ¹Antonio Medina Neto (Orientador), ²Robson Ferrari Muniz (coorientador)
email:medina@dfi.uem.br

Universidade Estadual de Maringá/Centro de Ciências Exatas

¹Departamento de Física-Maringá, ²Departamento de Ciências - Goioerê, PR.

Física / Física da Matéria Condensada

Palavras-chave: Íons terra-raras, sistemas vítreos, transferência de energia

Resumo

O presente trabalho foi realizado de acordo com as áreas de grande relevância na física e concepção de materiais, estando em conformidade com a procura e desenvolvimento de sistemas cujas aplicações envolvem intensificadores de células fotovoltaicas, dispositivos fotônicos e emissores de luz branca, entre outros. As matrizes vítreas foram desenvolvidas em um projeto preliminar de uma matriz de silicato de cálcio e sódio (CSS), e tendo como dopantes o Eu^{2+} e o Yb^{3+} . O processo de fusão foi adaptado de forma a induzir a formação do Eu em seu estado de oxidação 2+, fazendo uso de uma atmosfera redutora. Neste projeto, objetivou-se a análise da capacidade do Eu^{2+} e Yb^{3+} atuarem como conversores de energia via transferência, sendo o estudo dos processos radiativos a ferramenta utilizada para tal.

Introdução

O vidro teve, e tem, diversas aplicações na sociedade ao longo do tempo variando e evoluindo junto do desenvolvimento tecnológico, passando assim de ferramentas de cortes até aplicações em tecnologia de ponta. Essa diversidade de aplicações decorre de seu baixo custo e a simplicidade de sua fabricação, garantindo seu destaque principalmente no setor tecnológico. Outro ponto que pode ser destacado é a possibilidade de inserção de terras-raras em sua matriz, o que propicia uma gama de linhas de pesquisa focadas em aplicações como fibra ótica, células solares e lasers do estado sólido.

Sendo assim, o escopo deste trabalho foi a análise de vidros dopados com terras raras visando aplicações em células solares. Para tal finalidade, o európio foi escolhido como dopante, visto que seus estados de oxidação 3+ e 2+ propiciam mudanças nos seus níveis de energia e em suas bandas de emissão. Outro ponto levado em conta na escolha deste íon terra rara é seu uso no aumento de eficiência de células solares, sendo utilizado como um sensibilizador em conversores de fótons do UV/VIS para infravermelho (VYAS et al., 2018).

Por outro lado, levando em conta que o este íon não apresenta emissão no infravermelho próximo, fez-se necessário um co-dopante para exercer essa função. Portanto, foi escolhido o itérbio (Yb^{3+}) devido sua facilidade em processos de transferência de energia, decorrente de seu esquema de níveis de energia simples, bem como sua eficiente emissão no infravermelho.

Materiais e métodos

A produção das amostras ocorreu em um trabalho predecessor fazendo uso da técnica de *melting-quenching*, com um forno comercial Mufla 3000-10P da marca EDG. A primeira etapa foi a pesagem dos reagentes, seguida da homogeneização e deposição em um cadinho de platina, passando para fusão a temperatura de 1200 °C. O processo de fusão teve uma duração de 2 horas, sendo vertido, ao fim deste período, o eutético fundido em um molde de aço inoxidável que estava pré-aquecido a temperatura de 400 °C, incorrendo em um choque térmico. O resfriamento decorrente do processo deixa o material suscetível a tensões internas, tais tensões residuais podem gerar mudanças nas propriedades ópticas e mecânicas do material, assim como ocasionar trincas e fissuras. Assim, o molde foi alocado em um forno aquecido previamente a uma temperatura similar à de transição vítrea por um período de duas horas seguido de uma redução lenta até a temperatura ambiente, propiciando a eliminação de tensões residuais presentes na amostra.

A produção das amostras ocorreu objetivando a formação de Eu^{2+} e a redução da ocorrência de Eu^{3+} , desse modo, o cadinho foi envolto em grafite gerando uma atmosfera redutora.

Por fim, as amostras foram cortadas com uma serra diamantada, e em seguida o polimento ótico foi feito visando a implementação das medidas de luminescência. Com isso, a série de vidros CSS co-dopadas com os íons terras raras Európio e Itérbio foi obtida, sendo suas concentrações variadas como exemplificado na Tabela 1.

Tabela 1: Composição das (% mol).

Sample	SiO_2	CaO	Na_2O	CaF_2	Al_2O_3	Eu_2O_3	Yb_2O_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
CSS0.2Eu0.5Yb	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 amarelada obtida nas amostras, que pode ser observada na Figura 1, é um indicador da prevalência do estado do Eu^{2+} na matriz, já que uma maior concentração do estado 3+ acarretaria uma coloração transparente.

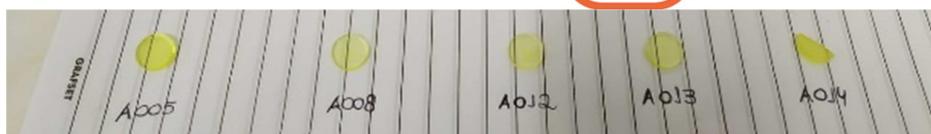


Figura 1. Foto das amostras de CSS co-dopadas com Eu^{2+} e Yb^{3+} .

Os espectros de emissão foram obtidos com um laser de argônio como fonte de excitação, seu feixe foi direcionado para a amostra com espelhos e através de um *chopper* para modular o sinal obtido. Tendo sido bombeada com o feixe, a amostra foi excitada e sua emissão foi focada com lentes para o monocromador Newport Corp, modelo 74125, tendo sua intensidade de emissão coletada por uma fotomultiplicadora, sendo este conectado a um amplificador *Lock-in* e armazenados em uma central de processamento. As medidas em função do tempo foram feitas utilizando um laser pulsado *Optical Parametric Oscillator* (OPO). Por fim, realizou-se um ajuste exponencial e o tempo de vida foi calculado.

Resultados e Discussão

Os espectros de emissão das amostras estão apresentados na Figura 2, sendo referente a amostra excitada em 325 nm e 457 nm, respectivamente.

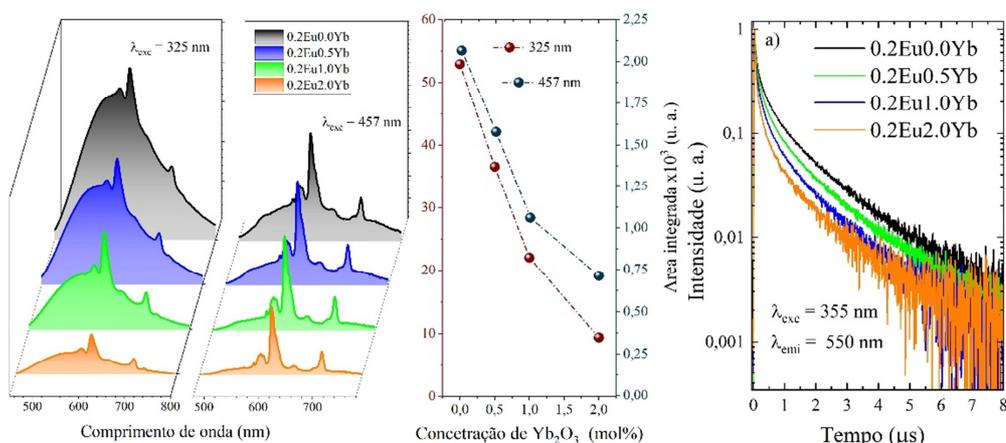


Figura 2. Da esquerda para direita. Espectro de emissão das amostras. Variação da intensidade em função da concentração de itérbio. Tempo de vida dos íons de Eu^{2+} .

Para emissão com excitação no UV prevalece a emissão do Eu^{2+} , enquanto que o Eu^{3+} (emissão em 615 nm) é dominante quando excitado em 457 nm. A emissão do $\text{Eu}^{2+/3+}$ diminui com a inserção de Yb^{3+} , evidenciando um processo de transferência entre esses íons e do itérbio. Para quantificar os processos de transferência de energia, os tempos de vida das transições radiativas do Eu^{2+} foram medidos, Figura 2. Os valores determinados estão apresentados na Tabela 2. A partir desses valores, a eficiência da transferência foi calculada. Os valores também estão apresentados na tabela 2.

Tabela 2: Tempo de vida de emissão e eficiência da transferência de energia do európio para o itérbio.

Amostra	Tempo de vida (η_s)	η_{ETE} (%)
CSS0.2Eu0.0Yb	422	0
CSS0.2Eu0.5Yb	331	22
CSS0.2Eu1.0Yb	260	38
CSS0.2Eu2.0Yb	202	52

Observamos uma queda importante do tempo de vida de emissão do európio, sendo este um primeiro indicativo quantitativo da eficiente transferência de energia para o itérbio. Os cálculos dessas eficiências nos mostram que quando dopados com 2% (em mol) de itérbio, a transferência ultrapassa 50 %, destacando esse material como candidato potencial para aplicações em conversores de fótons de altas energias para baixas energias.

Conclusões

Os resultados obtidos condizem com os testes propostos inicialmente, sendo observado que a utilização da atmosfera redutora proporcionou a formação de Eu^{2+} , sendo um excelente absorvedor de fótons com alta energia. Os dados obtidos, em especial a cálculo da eficiência de transferência permitiu caracterizar as amostras de silicato de cálcio e sódio com potencial matriz para converter fótons do UV/VIS para NIR.

Agradecimentos

Agradeço ao CNPq, Fundação Araucária e UEM por proporcionar o desenvolvimento do meu projeto. Agradeço os professores Antonio Medina Neto, Robson Ferrari Muniz e Vitor Zanuto e a doutoranda Mariana Gibin pelo auxílio e orientação ao longo do trabalho.

Referências

O. L. Alves, L. F. Gimenez, I. O. Mazali, **Vidros. Cadernos Temáticos - Química nova na escola**, 2001.

C. J. Phillips, **Glass: The Miracle Maker. Its History, Technology, and Applications**, Pitman Publishing Royal Society of Chemistry, New York, 1942.

P. K. Tawalare, V. B. Bhatkar, S. K. Omanwar, and S. V. Moharil, 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.

A. Vyas, C. P. Joshi, P. D. Sahare, and S. V. Moharil, 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.