

CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES TERMO-ÓPTICAS E ESPECTROSCÓPICAS DE VIDROS SILICATO DOPADOS COM TERRAS-RARAS.

Diana Otsuschi Sampaio¹ (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Antonio Medina Neto² (Orientador), e-mail: ra125908@uem.br

¹Universidade Estadual de Maringá / Centro de Tecnologia / Departamento de Engenharia Química / Maringá, PR. ²Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências Exatas / Departamento de Física / Maringá, PR.

Área: Física, Física da Matéria Condensada

Palavras-chave: Vidros ópticos; Espectroscopia; Transferência de energia.

Resumo:

Neste trabalho foram estudadas as propriedades espectroscópicas da matriz vítrea de silicato de cálcio e sódio (SCS) dopadas e co-dopadas com íons terras-raras. Foram encontradas as melhores condições de preparação das amostras, otimizando temperatura e tempo de fusão, temperatura do molde para realização do choque térmico e tempo de tratamento térmico, sendo possível sintetizar a amostra base e posteriormente realizar a dopagem com os terras-raras. Foram produzidas amostras dopadas com Ytérbio (SCS:Yb), com Neodímio (SCS:Nd), e co-dopadas (SCS:Nd:Yb). As amostras foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX) e análise térmica diferencial (DTA), permitindo comprovar o estado vítreo, sem a presença de cristalitos e obter as temperaturas de transição vítrea (T_g), e de cristalização (T_x). A partir das análises de absorção óptica comprovamos a incorporação dos íons terras-raras na matriz e o estado de oxidação dos mesmos, verificamos que tanto o Nd quanto o Yb encontram-se no estado 3+. Para a amostra co-dopada observamos a região de sobreposição das bandas de absorção, indicando a probabilidade de transferência de energia. Nas medidas de luminescência, verificamos a emissão do Nd, para a amostra SCS:Nd quando excitada em 808nm, e a emissão do Yb, para a amostra SCS:Yb quando excitada em 915nm. Para a amostra co-dopada SCS:Nd:Yb, quando excitada em 808nm, observamos a emissão tanto do Nd quanto do Yb, comprovando a transferência de energia do Nd para o Yb. A transferência de energia foi confirmada pela mudança no tempo de vida de emissão do Nd, comparando as amostras SCS:Nd e SCS:Nd:Yb.

Introdução

O vidro é um material muito antigo, segundo o relato histórico feito por Plínio, o grande naturalista romano, essa descoberta se atribui aos fenícios, que ao desembarcarem na costa da Síria há cerca de 7000 anos a.C., improvisaram fogões

usando blocos de salitre sobre a areia. Observaram que, passado algum tempo de fogo vivo, escorria uma substância líquida e brilhante que se solidificava rapidamente, formando assim o vidro. (ALVES, 2001)

Os materiais vítreos sempre tiveram um papel importante na história no desenvolvimento de materiais. Devido a sua característica deformável eles tem uma infinidade de aplicabilidades, tendo já sido usados como objetos de corte e armamento, pontas de flechas, passando por objetos ornamentais, utensílios domésticos, lentes, e hoje é fortemente utilizado nas áreas tecnológicas como matéria-prima das modernas fibras óticas e dispositivos fotônicos.

Atualmente esses materiais vêm atraindo o interesse da comunidade científica, constituindo uma das principais linhas de pesquisa na área de desenvolvimento de materiais. Isso se deve a facilidade da preparação do material, o seu baixo custo de produção, a resistência a choques térmicos, a capacidade de incorporar uma grande quantidade de terras-raras em algumas matrizes. E entre os estudos atuais destes materiais destacam-se a utilização como meio ativo em lasers de estado sólido, emissores de luz visível, fibra óptica para telecomunicações, dispositivos fotônicos, e como conversores fotovoltaicos que podem aumentar a eficiência de células solares.

Para obter materiais que são aptos para as aplicações citadas, faz-se necessário a caracterização das propriedades físico-químicas da matriz e o estudo da incorporação de dopantes. Devido a isso este estudo se concentra no desenvolvimento da nova matriz vítrea e a incorporação de terra-raras.

Materiais e Métodos

As amostras foram preparadas pela técnica de *melting-quenching* em um forno comercial de alta temperatura (até 1600°C). Os reagentes foram pesados, homogeneizados e alocados em um cadinho de platina no qual foram, subsequentemente, fundidos. A temperatura de fusão foi de 1200°C. Após duas horas de fusão, verteu-se o líquido do cadinho em um molde de aço pré-aquecido na temperatura de 450°C, provocando o resfriamento rapidamente (choque térmico). Devido ao processo de choque térmico, o vidro fica sujeito a tensões internas que podem resultar em alterações em suas propriedades mecânicas e óticas. Para eliminar estas tensões residuais, o material foi submetido a tratamento térmico na temperatura de 440°C, por 6 horas e posteriormente a temperatura é baixada lentamente até ambiente. Neste trabalho, foram preparadas as amostras base (SCS), dopadas com Nd e Yb (SCS:Nd e SCS:Yb) e co-dopada (SCS:Nd:Yb), cujas composições estão apresentadas na tabela 1.

Tabela 1: Composição das amostras (% mol)

amostra	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	CaF ₂	Al ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃
SCS	50	15,00	26,50	7,5	1	0,0	0,0
SCS:Nd	50	14,90	26,40	7,5	1	0,0	0,2
SCS:Yb	50	14,75	26,25	7,5	1	0,5	0,0
SCS:Nd:Yb	50	14,65	26,15	7,5	1	0,5	0,2

A caracterização térmica e estrutural das amostras foi realizada com análise térmica diferencial (DTA) e difratometria de raios X (DRX). As medidas de absorção óptica foram realizadas por transmitância em um espectrofotômetro UV/VIS/NIR comercial e para as medidas de luminescência e tempo de vida foi utilizada uma montagem desenvolvida no laboratório.

Resultados e Discussão

A figura 1 mostra os espectros de absorção das amostras, com a identificação das transições entre os níveis de energia eletrônico correspondente a cada pico de absorção. Para a amostra co-dopada podemos observar que o espectro é formado pela sobreposição dos espectros das amostras individuais. No detalhe da figura, podemos observar a região na qual as bandas do Nd e do Yb se sobrepõem.

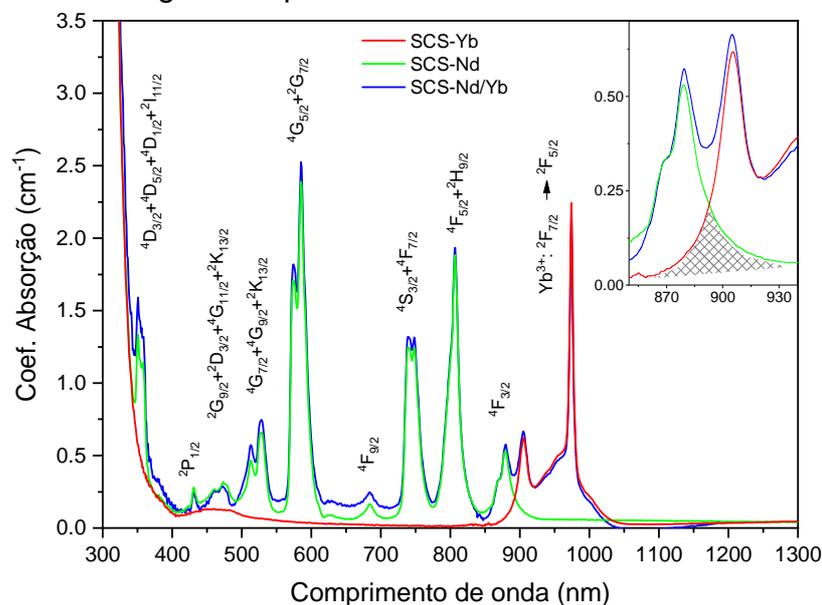


Figura 1: Coeficiente de absorção óptica para as amostras SCS:Nd, SCS:Yb e SCS:Nd:YB

Na figura 2, apresentamos os espectros de luminescência e de tempo de vida (τ) medido em 1325nm, com excitação em 808nm. Como podemos observar no espectro de emissão para as amostras SCS:Nd e SCS:Yb quando excitadas em 808nm e 915nm, respectivamente, obtemos os espectros característicos dos íons Nd^{3+} e Yb^{3+} separados. No entanto, para a amostra SCS:Nd:Yb o espectro de emissão é formado pela sobreposição dos espectros dos íons individuais, demonstrando a transferência de energia do Nd^{3+} para o Yb^{3+} .

Na figura 2 (a direita) podemos verificar a redução no tempo de vida do Nd^{3+} para a amostra co-dopada comparando com a amostra SCS:Nd, comprovando a transferência de energia. A partir dos tempos de vida da amostra co-dopada e da amostra dopada apenas com Nd, calculamos a eficiência de transferência de energia (Eficiência de transferência = $1 - \tau_{\text{Nd:Yb}} / \tau_{\text{Nd}}$) em 29%. (MUNIZ, 2012)

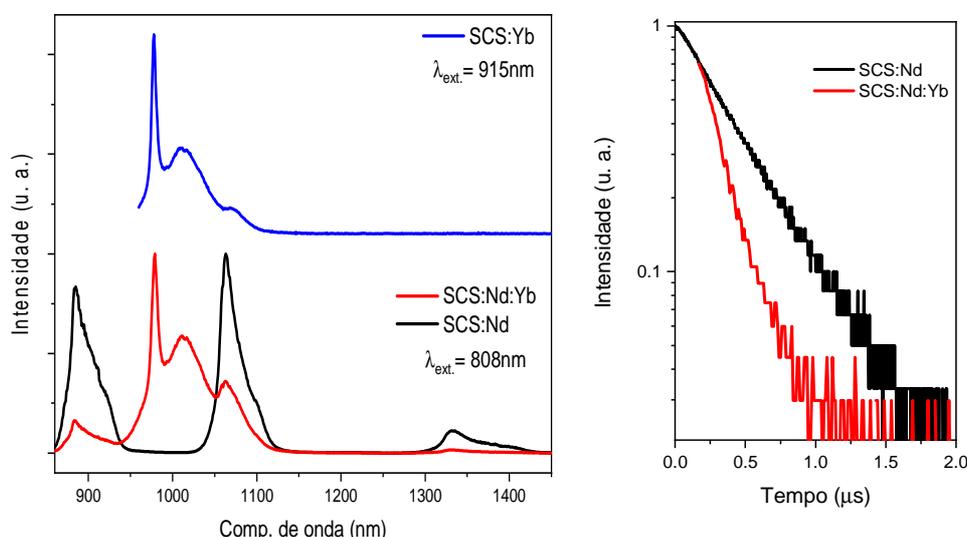


Figura 2: Espectros de emissão (a esquerda) para as amostras e tempo de vida de emissão (a direita) medido em 1325nm com excitação em 808nm

Conclusões

Os resultados obtidos comprovam a incorporação dos íons terras-raras na matriz vítrea SCS, e comprovam a transferência de energia do Nd para o Yb, com valor da eficiência de transferência calculada em 29%, o que faz deste um excelente candidato para ser empregado como conversores espectral para sistemas fotovoltaicos.

Agradecimentos

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

Referências

ALVES O. L., GIMENEZ L. F., MAZALI I. O., **Vidros**. *Química Nova na Escola* 2001, Fevereiro, 9.

MUNIZ R. F., **Estudo dos parâmetros e mecanismos de cristalização de vidros e vitrocerâmicas aluminossilicato de cálcio dopados com Nd³⁺**. 2012. Dissertação (Mestrado em Física) Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR, (2012).