

ESTUDO DE VIDROS DE GeO_2 -PBO COM ÍONS DE TERRAS-RARAS E *NANOCLUSTERS* DE AG

Gustavo Oliveira Pereira¹

gustavo.pereira81@fatec.sp.gov.br

Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos, Faculdade de Tecnologia São Paulo - São Paulo, SP, Brasil

Enzo Barbosa de Lima

Departamento de Engenharia Elétrica, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - São Paulo, SP, Brasil

Guilherme Rodrigues de Silva Mattos

Departamento de Engenharia Elétrica, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - São Paulo, SP, Brasil

Luciana Reyes Pires Kassab

kassablm@osite.com.br

Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos, Faculdade de Tecnologia São Paulo - São Paulo, SP, Brasil

1. INTRODUÇÃO

Este trabalho tem como objetivo a produção e caracterização de vidros GeO_2 -PbO codopados com Eu^{3+} , Yb^{3+} e *nanoclusters* (NCs) de Ag, visando o estudo de suas propriedades luminescentes para aplicações fotônicas.

Os NCs de Ag destacam-se pela capacidade de emissão em ampla faixa espectral e pelo potencial de transferência de energia para íons de terras-raras, podendo ampliar a eficiência de materiais luminescentes.

A motivação decorre de resultados prévios do grupo em vidros com mesma matriz dopados com íons de Yb^{3+} e Tm^{3+} , obtidos pelos mesmos procedimentos de formação de NCs de Ag utilizados no presente trabalho [1,2]. Além disso, os vidros com essa composição foram reportados na literatura com diferentes aplicações, como guias de onda, geração de luz branca, dentre outros [3-5].

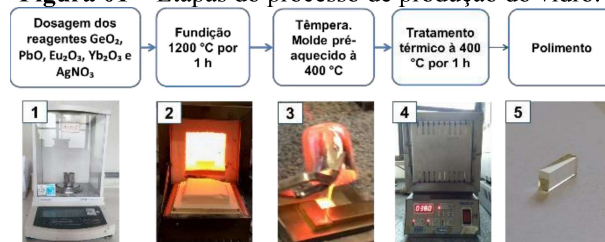
2. METODOLOGIA

As amostras vítreas foram produzidas em forno de atmosfera não controlada a partir de reagentes com alta pureza de 99,999%.

As massas foram determinadas em balança de precisão de $\pm 0,01\%$, homogeneizadas mecanicamente e fundidas em cadinho de alumina com alta pureza a aproximadamente 1200°C por 1 h. O material fundido foi vertido em molde de latão pré-aquecido a 400°C e submetido a tratamento térmico na mesma temperatura por 1 h para alívio das tensões internas.

O processo está representado pela Figura 01. Foi usada a matriz formada por 40GeO_2 - 60PbO (em % de peso).

Figura 01 – Etapas do processo de produção do vidro.



Fonte: Autor.

Na sequência foram submetidas a tratamento térmico em temperatura abaixo da temperatura de transição vítrea, seguindo procedimento anterior do grupo [1,2].

Após o resfriamento completo do forno até a temperatura ambiente (25°C), as amostras vítreas foram retiradas e preparadas para o processo de acabamento superficial.

Para a formação dos NCs metálicos, foi usado o reagente AgNO_3 em diferentes

concentrações (2,0 e 4,5 em % de peso) e para a incorporação dos íons de terras raras, foram utilizados Eu_2O_3 e Yb_2O_3 , em concentrações fixas de 1,0 e 2,0 (em % de peso), respectivamente. As amostras estudadas são designadas como 2Ag, 4,5Ag, 1Eu2Yb2Ag e 1Eu2Yb4,5Ag.

As medidas ópticas foram realizadas no Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos da FATEC-SP. As curvas de absorção foram realizadas utilizando um espectrômetro operando no intervalo UVVIS para verificar a incorporação dos íons de terras-raras no estado trivalente, e as emissões na região do visível foram registradas usando um fluorímetro da Varian para diferentes excitações (360, 380 e 400 nm).

As análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e difração de elétrons foram conduzidas no LNNano/CNPEM no equipamento Thermo Fisher/FEI Titan Cubed Themis para identificar a morfologia, o tamanho e a natureza amorfa dos NCs de Ag.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As Figuras 02, 03 e 04 apresentam os espectros de emissão e os respectivos diagramas de cromaticidade para diferentes excitações; notou-se aumento expressivo da intensidade para a amostra com maior concentração de NCs de Ag.

Esse comportamento indica a correlação entre a densidade de NCs e a eficiência luminescente do sistema, sugerindo que atuam como centros de sensibilidade, promovendo transferência de energia eficiente para os íons de terras-raras.

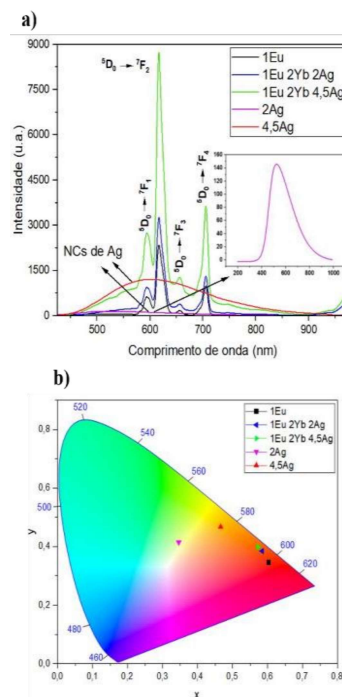
As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (Figura 05) confirmaram a presença dos NCs de Ag dispersos na matriz vítrea, com distribuição de tamanho centrada em aproximadamente 3,5 nm.

As largas bandas de emissão observadas nas amostras 2Ag e 4,5Ag estão associadas diretamente à luminescência característica dos NCs de Ag.

O aumento da intensidade das amostras 1Eu2Yb2Ag e 1Eu2Yb4,5Ag, em comparação com as amostras contendo apenas

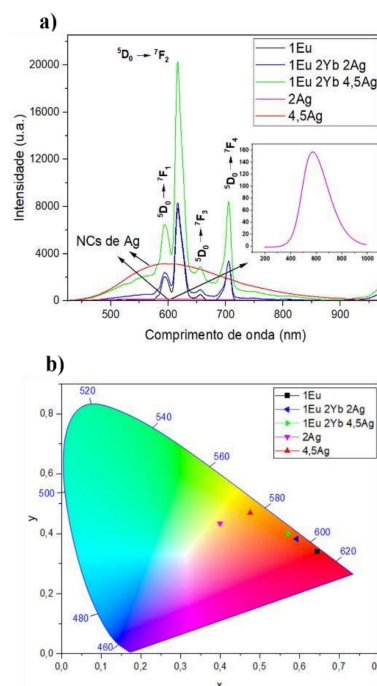
íons de Eu^{3+} , confirmaram a ocorrência de processos de transferência de energia entre os NCs e os íons de terras-raras, conforme relatado em estudos anteriores [1,2].

Figura 02 – a) Espectros de emissão (na parte interna está a emissão da amostra 2Ag) e b) diagrama de cromaticidade das amostras (excitação em 360nm).



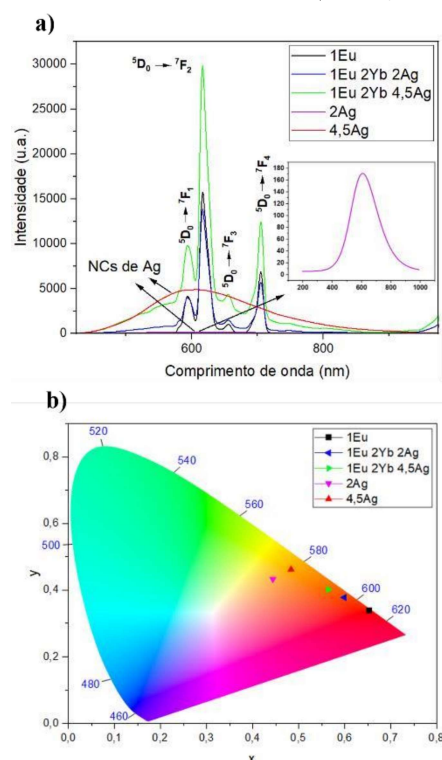
Fonte: Autor.

Figura 03 – a) Espectros de emissão (na parte interna está a emissão da amostra 2Ag) e b) diagrama de cromaticidade das amostras (excitação em 380nm).



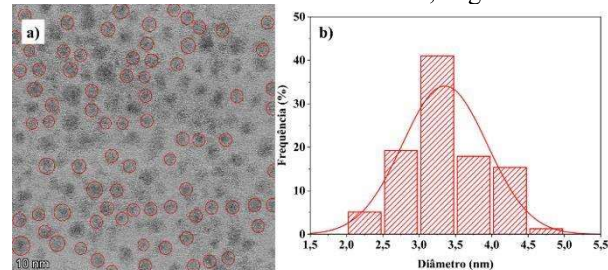
Fonte: Autor.

Figura 04 – a) Espectros de emissão (na parte interna está a emissão da amostra 2Ag) e b) diagrama de cromaticidade das amostras (excitação em 400nm).



Fonte: Autor.

Figura 05 – a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão e b) distribuição do tamanho dos nanoclusters da amostra com 1Eu2Yb4,5Ag.



Fonte: Autor.

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos confirmaram a formação de NCs de Ag nas amostras vítreas produzidas. As largas bandas de emissão observadas para as amostras 2Ag e 4,5Ag corroboram a presença dos NCs.

As amostras codopadas com íons de Eu^{3+} e Yb^{3+} (1Eu2Yb2Ag e 1Eu2Yb4,5Ag) apresentaram aumento da luminescência, sobretudo para maior concentração de NCs de Ag indicando a presença de mecanismo de

transferência de energia entre os íons terras-raras e os NCs de Ag.

Os diagramas de cromaticidade mostraram que as amostras contendo apenas NCs de Ag emitem predominantemente na região amarelo-alaranjada, enquanto aquelas dopadas com íons de terras-raras apresentam emissão na região do vermelho.

As imagens de MET revelaram NCs com tamanhos médios no intervalo 3,0-3,5 nm.

Esses resultados demonstram que a variação controlada da concentração de AgNO_3 , associada aos íons de terras-raras, permite ajustar as propriedades ópticas das matrizes vítreas, tornando-as promissoras para aplicações em dispositivos fotônicos e optoeletrônicos baseados em emissão na região do visível. Na continuidade do trabalho será aprofundado o estudo sobre os mecanismos de transferência de energia entre os NCs de Ag e íons de Eu^{3+} e Yb^{3+} que ocorrem simultaneamente (NCs de $\text{Ag} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ e NCs de $\text{Ag} \rightarrow \text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$).

REFERÊNCIAS

- [1] AMARO, A. A. et. al., Nanomaterials, v. 13, p. 1177, jul. 2023.
- [2] NISHIMURA, M. V. M. et. al., Micromachines, v. 14, p. 2078, nov. 2023.
- [3] BOMFIM, F. A. et. al., Optical Materials, v. 86, p. 433-440, dec. 2018.
- [4] CARVALHO, D. O. et. al., Journal of Luminescence, v. 203, p. 135-144, nov. 2018.
- [5] CAMILO, M. E. et. al., Journal of Alloys and Compounds, v. 644, p. 155-158, set. 2015.

AGRADECIMENTOS

Ao INCT de Fotônica/CNPq pela compra de materiais de consumo e permanente e ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica. Ao LNNano-CNPEM pelas medidas de microscopia eletrônica de transmissão.

¹ Aluno de IC com bolsa PIBIC/CNPq.