

VIDROS E VITROCERÂMICAS DE FLUOROFOSFATOS DOPADOS COM ÍONS TERRAS RARAS PARA APLICAÇÕES EM TERMOMETRIA LUMINESCENTE

Henrique Fabrega Fazan^{1*}

Ricardo Santos Baltieri¹

Daniilo Manzani¹

¹Instituto de Química de São Carlos/Universidade de São Paulo

*h.fazan@usp.br

Objetivos

Esta pesquisa tem o objetivo geral de contribuir para a obtenção de vidros e vitrocerâmicas, dopados com íons terras raras (TR³⁺), para aplicações como termômetro luminescente.

Os objetivos específicos desta etapa do projeto são (i) sintetizar vidros fluorofosfatos dopados com diferentes concentrações de Yb³⁺/Er³⁺, (ii) obter vitrocerâmicas por meio de tratamentos térmicos controlados acima da T_g, (iii) caracterizar os materiais vítreos e vitrocerâmicos por medidas de luminescência dependentes da temperatura e (iv) avaliar as características fotoluminescentes das amostras quanto a suas propriedades termométricas.

Métodos e Procedimentos

Ao decorrer deste projeto, sintetizaram-se vidros fluorofosfatos de composição 40NaPO₃-20BaF₂-15AlF₃-10CaF₂.

O procedimento adotado para a síntese das amostras consistiu em aferir a massa dos precursores em balança analítica, homogeneizá-los em misturador planetário e levá-los à fusão em forno tipo mufla a 1200 °C em cadinho de platina (Pt). Em seguida, os fundidos foram vertidos em molde de aço inoxidável para choque térmico a 300 °C e recozidos nele por 2 h para aliviar as tensões da rede, antes de serem resfriados gradualmente até a temperatura ambiente.

Depois de formados, os vidros foram polidos com lixas de granulometrias de 800, 1200, 2400 e 4000 mesh. Por último, as matrizes foram codopadas com diferentes concentrações de Yb₂O₃ e Er₂O₃, para estudos fotoluminescentes, como listadas na Tabela 1.

Tabela 1: Concentrações dos dopantes em porcentagem molar (mol %).

Nome da amostra	Yb ₂ O ₃	Er ₂ O ₃
1Yb-0,1Er	1	0,10
1Yb-0,25Er	1	0,25
1Yb-0,5Er	1	0,50
2Yb-0,5Er	2	0,50
3Yb-0,75Er	3	0,75
4Yb-1Er	4	1
4Yb-2Er	4	2
5Yb-0,5Er	5	0,50
5Yb-1,25Er	5	1,25

Resultados

Os vidros sintetizados exibiram baixas temperaturas características (T_g ~ 350 °C, T_x ~ 450 °C) e alta estabilidade térmica frente à cristalização (acima de 100 °C). Além disso, as medidas de calorimetria exploratória diferencial mostraram que as temperaturas características dos vidros tendem a atingir maiores valores com o aumento da concentração total de TR³⁺. Isso sugere mudanças estruturais na rede de fluorofosfatos que aumentam a conectividade e, conseqüentemente, a energia térmica necessária para promover alterações na estrutura da matriz, aumentando a estabilidade térmica e o potencial para a obtenção de vitrocerâmicas.

Quanto às caracterizações ópticas, as amostras apresentaram borda de absorção eletrônica em ~ 250 nm em comparação com

amostras não dopadas, e bandas de absorção associadas ao par $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ na região do visível, particularmente a banda de 980 nm (infravermelho) de Yb^{3+} e Er^{3+} . Nesse sistema, o Yb^{3+} atua como sensibilizador, absorvendo energia mais eficientemente e transferindo para Er^{3+} , o ativador, resultando em emissões no verde (525 e 546 nm) e no vermelho (659 nm) via mecanismos de conversão ascendente de energia (*upconversion*).

Diferentes razões de emissões integradas vermelho-verde foram calculadas em todos os vidros, sugerindo mudanças no mecanismo de luminescência, como observado nas amostras 1Yb-0,1Er (9,9) e 1Yb-0,5Er (1,1). A Transferência de Energia por *upconversion* (*Energy Transfer Upconversion*, ETU) e a Absorção no Estado Fundamental (*Ground State Absorption*, GSA) ocorrem em amostras com maior razão $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, favorecendo as emissões no verde, enquanto a relaxação cruzada (CR) favorece as emissões no vermelho em amostras com menor razão.

Os níveis $^2\text{H}_{11/2}$ (525 nm) e $^4\text{S}_{3/2}$ (546 nm) são termicamente acoplados, ou seja, suas populações eletrônicas variam em função da temperatura de acordo com uma distribuição de Boltzmann.[2] O modelo de termometria baseado na razão de intensidade integrada demonstrou que o sistema funciona como um termômetro de primeira ordem, com sensibilidade relativa (0,30% K^{-1}) comparável à literatura e sensibilidade absoluta (0,012 K^{-1}) superior ao previamente conhecido.

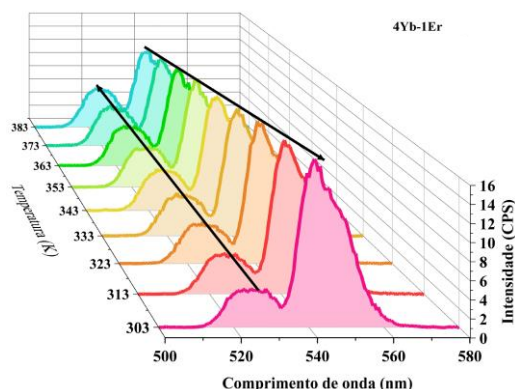
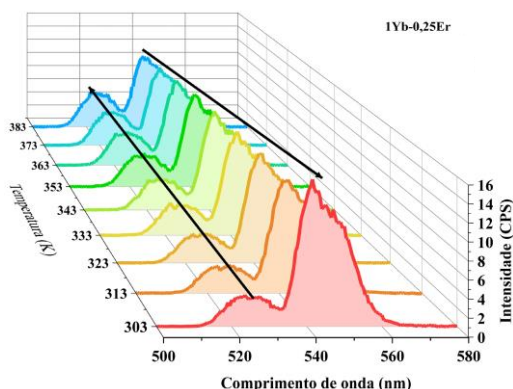


Figura 1: Espectros de emissão dependentes da temperatura para as amostras (a) 1Yb-0,25Er e (b) 4Yb-1Er.

Conclusões

Os vidros fluorofosfatos dopados com $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ apresentaram baixas temperaturas características e alta estabilidade térmica frente à cristalização. Diferentes concentrações e proporções de dopagem com TR^{3+} provocaram alterações na razão de intensidades das emissões verde e vermelha, evidenciando o impacto das concentrações de Er^{3+} no mecanismo preferencial envolvido. A partir de suas emissões dependentes da temperatura, as amostras 1Yb-0,25Er e 4Yb-1Er mostraram resposta significativa no sensoriamento térmico, com sensibilidades iguais ou superiores a outras da literatura, sugerindo potencial como termômetros primários. Na sequência deste projeto, foram obtidas vitrocerâmicas a partir dos vidros já existentes, como preveem os objetivos, mas os resultados aqui apresentados focam apenas no conjunto de vidros dopados com $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$.

Agradecimentos

Financiamentos FAPESP 2023/02179-0, 2020/11038-2 e 2023/05994-6 e CAPES 88887.495341/2020-00.

Referências

- [1] Y. Ledemi, et al. J. Am. Ceram. Soc., vol. 96, p. 825-832 (2013).
- [2] D. Manzani, et al. Sci. Rep., vol. 7, p. 41596 (2017).