

ESTUDO E DESENVOLVIMENTO DE VIDROS ÓXIDOS CONTENDO MnO_2 , Tb_4O_7 e Eu_2O_3 PARA APLICAÇÕES EM TERMOMETRIA LUMINESCENTE

Henrique Fabrega Fazan^{1*}

Ricardo Santos Baltieri¹

Danilo Manzani¹

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

*h.fazan@usp.br

Objetivos

Esta pesquisa pretende contribuir para o desenvolvimento e o estudo de vidros óxidos dopados e opticamente ativos para aplicações em termometria óptica. Os objetivos desta etapa do projeto são (i) sintetizar a matriz vítrea à base de telurito (TeO_2) variando os modificadores da composição dela, (ii) realizar dopagem com diferentes concentrações de dióxido de manganês (MnO_2), óxido de térbio (III,IV) (Tb_4O_7) e óxido de európio (III) (Eu_2O_3) e codopagem com $\text{MnO}_2/\text{Tb}_4\text{O}_7$ e $\text{MnO}_2/\text{Eu}_2\text{O}_3$ e (iii) caracterizar as amostras produzidas através de análises de emissão e absorção no UV-Vis.

Métodos e Procedimentos

Ao decorrer deste projeto, foram sintetizadas três diferentes matrizes vítreas de telurito, denominadas TZCL, TZC e TZN. A última, formada por 75% de TeO_2 , 15% de óxido de zinco (ZnO) e 10% de óxido de sódio (Na_2O) em composição molar, mostrou-se a mais promissora dentre elas. O procedimento adotado para a síntese das amostras consistiu em aferir a massa estequiometricamente calculada dos precursores em balança analítica, misturá-los em almofariz de ágata e levá-los à fusão em forno tipo mufla. O cadinho utilizado foi de ouro (Au) ou, quando a temperatura excedeu a faixa de 800 °C, de alumina (Al_2O_3). Em seguida, os fundidos foram vertidos em molde de aço inoxidável para choque térmico a 250 °C e recozidos nele por, no mínimo, 2 h antes de serem resfriados gradualmente até a temperatura ambiente. Depois de formados, os vidros foram polidos

em politriz com lixas de granulação 800, 1200, 2400 e 4000 *mesh*, nessa ordem. Por último, destaca-se que as matrizes foram dopadas e codopadas com diferentes concentrações, discriminadas na Tabela 1, de MnO_2 , Tb_4O_7 e Eu_2O_3 para obtenção das propriedades luminescentes.

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

Nome da amostra	MnO_2	Tb_4O_7	Eu_2O_3
1Eu	-	-	1,00%
05Eu	-	-	0,50%
01Mn-05Eu	0,10%	-	0,50%
005Mn-05Eu	0,05%	-	0,50%
005Mn-1Eu	0,05%	-	1,00%
005Mn-2Eu	0,05%	-	2,00%
1Tb	-	1,00%	-
04Tb	-	0,40%	-
005Mn-05Tb	0,05%	0,05%	-
005Mn-01Tb	0,05%	0,10%	-
005Mn-02Tb	0,05%	0,20%	-
005Mn-04Tb	0,05%	0,40%	-

Resultados

A formação vítrea das amostras foi confirmada pelo aspecto visual homogêneo, sem bolhas ou material disperso na amostra. Para o estudo da fotoluminescência, realizaram-se, com as amostras em forma de *bulk* e em condições ambiente, as espectrofotometrias de absorção e emissão, como apresentado na sequência. Na Figura 1, observa-se que as amostras que contêm as mesmas concentrações de Eu^{3+} apresentam diferentes intensidades de emissão devido à absorção do manganês nessa mesma

faixa espectral, demonstrando que a presença do metal de transição diminui a emissão do íon terra rara. Ademais, é possível notar as duas emissões mais intensas características do európio nos comprimentos de onda de 592 e 614 nm.

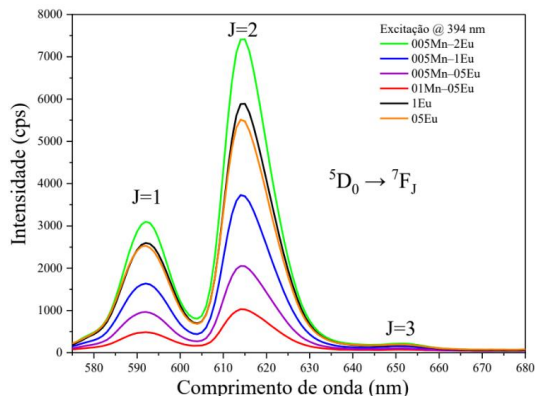


Figura 1: Espectro de emissão do európio na matriz TZN quando excitado em 394 nm.

Analogamente ao que acontece no európio, para as amostras codopadas com térbio e manganês, há uma diminuição muito significativa em relação às emissões características do Tb^{4+} , em que, como visto na Figura 2, são observadas duas bandas mais intensas em 493 e 590 nm. As emissões menos intensas quase não são obtidas nas condições em que foram realizados os experimentos e podem estar relacionadas com a absorção do manganês nessa mesma faixa de emissão do térbio, mesmo em baixíssimas concentrações de manganês. Além disso, é possível notar uma significativa distinção entre os espectros das amostras dopadas e codopadas, resultado da influência do manganês na luminescência do térbio nas diferentes concentrações utilizadas.

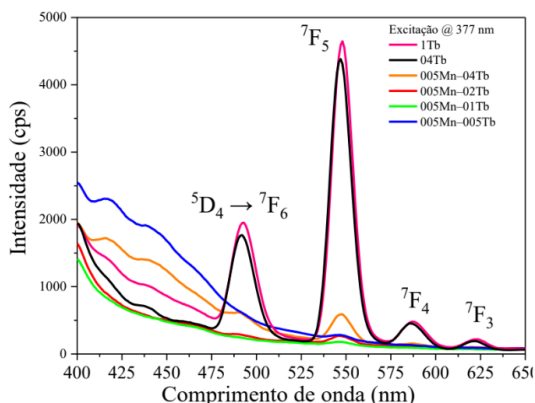


Figura 2: Espectro de emissão do térbio na matriz TZN quando excitado em 377 nm.

Conclusões

Os dados apresentados evidenciam as principais emissões características de acordo com a literatura tanto no európio quanto no térbio, além de mostrarem que a intensidade das bandas está diretamente relacionada à concentração dos íons e à presença de manganês na matriz. Embora tenha sido realizado medidas de luminescência para o manganês, não foi possível identificar a sua emissão larga centrada em 650 nm, sendo atribuído a isso sua baixa concentração nas amostras ou a obtenção de outros estados de oxidação além do Mn^{4+} . Apesar de se ter notado a relação direta entre a emissão do európio e a concentração do íon na matriz associada à presença de manganês nela, não foi identificada uma mudança significativa nesse caso, indicando que o európio pode ser utilizado mesmo na presença de manganês. As amostras dopadas com Tb_4O_7 e codopadas com o par MnO_2/Tb_4O_7 apresentaram duas bandas mais intensas em relação às principais emissões associadas ao térbio. Para as amostras contendo apenas térbio, foi possível identificar outras bandas bem menos intensas. Ao comparar tais espectros com o das amostras que continham também manganês, mesmo que em baixas concentrações, foi possível notar variações consideráveis, assinalando a influência do metal de transição na luminescência do térbio. É possível justificar essa diminuição significativa em razão da banda larga de absorção do manganês na mesma faixa de excitação e de emissão do Tb^{4+} . Em suma, o trabalho contribui com a apresentação da síntese de uma matriz vítrea que permite visualizar eficientes processos radiativos de emissão no visível, os quais tornam o material promissor para aplicações fotônicas.

Referências Bibliográficas

- [1] Jaque D, Vetrone F. Luminescence nanothermometry. *Nanoscale*. 2012;4(15):4301–26.
- [2] Zhou H, Guo N, Zhu M, Li J, Miao Y, Shao B. Photoluminescence and ratiometric optical thermometry in Mn^{4+}/Eu^{3+} dual-doped phosphor via site-favorable occupation. *J Lumin*. 2020;224:117311.