

TERRAS RARAS COMO MODIFICADORES DE REDE EM VIDROS FLUOROFOSFATOS PARA APLICAÇÕES EM LUMINESCÊNCIA

Henrique Fabrega Fazan^{1*}

Ricardo S. Baltieri¹, Leandro O. E. da Silva¹, Marcos de O. Junior²

Danilo Manzani¹

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

²Instituto de Física de São Carlos – Universidade de São Paulo

*h.fazan@usp.br

Objetivos

Esta pesquisa tem o objetivo geral de compreender a influência de íons terras (TR³⁺) na estrutura de vidros fluorofosfatos e o impacto de suas modificações no desempenho de termômetros por luminescência. Os objetivos específicos deste recorte do trabalho são: (i) investigar como diferentes concentrações de íons itérbio (Yb³⁺) e érbio (Er³⁺) alteram a estrutura de vidros fluorofosfatos e (ii) avaliar a influência da estrutura do material em suas características fotoluminescentes e propriedades termométricas.

Métodos e Procedimentos

Os vidros foram sintetizados pelo método convencional de fusão seguida de choque térmico. As amostras NP-ABC seguiram a regra de composição 40NaPO₃–25AlF₃–20BaF₂–15CaF₂ e possuem as concentrações de Yb³⁺/Er³⁺ descritas na Tabela 1. O procedimento 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 por 10 min, 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, a fim de 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 800, 1200, 2400 e 4000 mesh e caracterizados por análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e espectroscopias de espalhamento Raman, de Ressonância Magnética Nuclear de ¹⁹F (RMN ¹⁹F) e de fotoluminescência dependente da temperatura.

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

Nome da série	Yb ₂ O ₃	Er ₂ O ₃
1Yb-xEr	1,00	x = 0,10; 0,25; 0,50
2Yb-0,5Er	2,00	0,50
3Yb-0,75Er	3,00	0,75
4Yb-yEr	4,00	y = 1,00; 2,00
5Yb-zEr	5,00	z = 0,50; 1,25

Resultados

As curvas de DSC mostraram que a adição de Yb³⁺/Er³⁺ eleva os valores de temperatura de transição vítrea (T_g, 333–415 °C). Isso indica que os TR³⁺ aumentam a conectividade e a rigidez da rede, provavelmente por atuarem como agentes de reticulação, exigindo maior energia térmica para iniciar o movimento cooperativo das unidades estruturais (transição vítrea). Analogamente, o comportamento da temperatura de início da cristalização (T_x, 436–527 °C) sugere que os TR³⁺ inibem a cinética de cristalização, visto que íons grandes e multivalentes rompem a homogeneidade estrutural da rede, criando barreiras energéticas que impedem o rearranjo atômico necessário para a formação de uma rede cristalina ordenada. Entretanto, o parâmetro de estabilidade térmica (ΔT = T_x – T_g) apresentou comportamento não linear, com baixos valores na série 1Yb (mínimo de 97 °C em 1Yb-0,25Er) e os maiores em 2Yb-0,5Er (128 °C) e 3Yb-0,75Er (127 °C), seguido de declínio (106–112 °C) nas mais concentradas (séries 4Yb e 5Yb). Esse comportamento indica que os TR³⁺, nesta

matriz, possuem uma concentração ótima em relação à estabilidade térmica. Enquanto inicialmente o aumento da concentração ajuda a estabilizar a rede formando ligações mais fortes, após uma certa concentração, os TR^{3+} servem como núcleos que facilitam a cristalização.

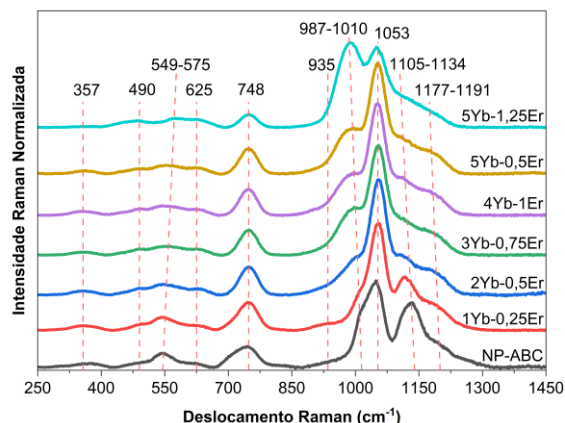


Figura 1: Espectros de espalhamento Raman dos vidros NP-ABC.

Os espectros de espalhamento Raman apontaram que o aumento da concentração de TR^{3+} tende a diminuir a intensidade das bandas localizadas em 1117–1191 cm^{-1} (metafosfato, Q^2) em função do aumento de intensidade nas regiões 987–1010 cm^{-1} (ortofosfato, Q^0) e 1053 cm^{-1} (pirofosfato, Q^1). Esse comportamento indica forte despolimerização da rede de fosfatos em altas concentrações de $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$. Além disso, também foi observado um deslocamento para o vermelho nas bandas referentes aos grupos Q^0 e Q^2 , associado a enfraquecimento de ligações P–O e aumento da massa efetiva local. Apesar disso, o aumento de T_g e T_x sugere que os TR^{3+} reforçam a rede, possivelmente por ligações TR–O/TR–F, que a estabilizam mesmo com menor conectividade.

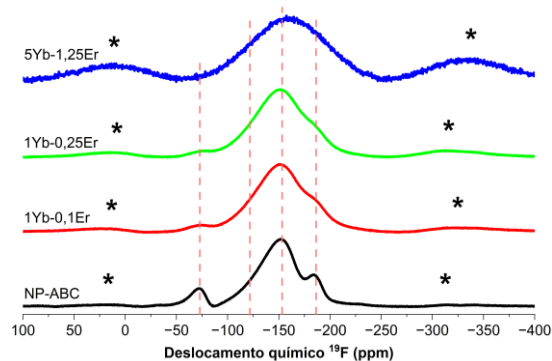


Figura 2: Espectros de RMN ^{19}F dos vidros NP-ABC.

As análises de RMN ^{19}F revelaram quatro ambientes distintos de flúor na amostra NP-ABC, caracterizados por ligações P–F (sítio 1, –75 ppm) e Al–F (sítios 2 a 4, de –120 a –200 ppm) em ambientes de bário e cálcio. A natureza paramagnética dos TR^{3+} gera variação na taxa de relaxação magnética do flúor, ocorrendo alargamento nas bandas conforme se adicionam TR^{3+} à matriz. Apesar disso, as medidas de Raman indicam despolimerização da rede de fosfatos, enquanto as de DSC mostram aumento de T_g e T_x , o que sugere fortalecimento da rede via ligações TR–O/TR–F. Os eficientes mecanismos de *upconversion* e os níveis termicamente acoplados ($^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$) bem caracterizados do par $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ permitem a utilização desse sistema como modelo para investigar a influência da matriz hospedeira no desempenho termométrico. Os termômetros 1Yb-0,25Er e 4Yb-1Er apresentaram sensibilidades relativas (S_R) de 0,30% K^{-1} e 0,33% K^{-1} a 303 K e sensibilidades absolutas (S_A) de $12,1 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ e $12,4 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, respectivamente.

Conclusões

As medidas de DSC mostraram que o par $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ eleva valores de T_g (333–415 °C) e T_x (436–527 °C), sugerindo maior rigidez da rede por contribuição dos TR^{3+} . Além disso, ΔT aponta uma faixa ótima de concentração (2Yb-0,5Er e 3Yb-0,75Er) para a obtenção de vidros com estabilidade térmica maior que 100 °C. Os espectros Raman indicaram forte despolimerização da rede de fosfatos em altas concentrações de $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$. O RMN ^{19}F revelou quatro ambientes de flúor e alargamento de bandas de F^- devido à natureza paramagnética dos TR^{3+} . Tais efeitos estruturais geram mudanças na eficiência dos termômetros vítreos, obtendo-se valores distintos de S_R e S_A . O autor declara não haver conflito de interesses.

Agradecimentos

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

Referências

- [1] D. Möncke, et al. *J. Chem. Technol. Metall.*, vol. 53, p. 1047-1060 (2018).
- [2] A. Pell, et al. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, vol. 111, p. 1-127 (2019).