

Estudo de vidros oxifluoretos co-dopados com $\text{Eu}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ para aplicações em termometria por luminescência

Túlio Henrique Kill de Carvalho^{1*}
Ricardo Santos Baltieri²
Danilo Manzani¹

¹Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo, ²Federal Institute for Material Research and Testing (BAM), Berlim

*tuliohkc@usp.br

Objetivos

A combinação de íons terras-raras com matrizes vítreas permite a utilização de níveis estreitos de energia, gerando linhas de emissão finas em um material mecanicamente resistente e estável à degradação, quando comparado a outros materiais. Uma das aplicações mais investigadas envolvendo terras raras e sensoriamento é a termometria por luminescência, que utiliza de algumas mudanças em espectros de emissão, excitação e tempo de vida, por exemplo, para determinar a temperatura do sistema.[1,2]

Neste trabalho, o objetivo geral é a síntese e caracterização de vidros oxifluoretos co-dopados com íons Pr^{3+} e Eu^{3+} para aplicação em sensoriamento de temperatura por luminescência. Os objetivos específicos foram determinados como (i) síntese e caracterização das matrizes vítreas, codopadas com Pr^{3+} e Eu^{3+} e (ii) aplicação das amostras em termometria por luminescência, a partir da análise de espectros de emissão, excitação e tempo de vida. Na primeira etapa, o trabalho focou em determinar uma composição vítrea compatível e a combinação de dois íons terras raras que permitissem obter diferentes espectros de emissão, a partir da mudança no comprimento de onda de excitação. Os desafios nessa etapa incluem uma boa

solubilidade dos íons na matriz vítrea e a obtenção de emissões diferentes.

Métodos e Procedimentos

Foram sintetizados vidros de composição $65\text{NaPO}_3\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}20\text{CaF}_2$ e codopados com diferentes concentrações de Pr^{3+} e Eu^{3+} . Os precursores homogeneizados foram levados para fusão em cadinho Pt/Au por 30 minutos a 1100 °C. O fundido foi vertido em molde de latão a 300 °C, recozido a 250 °C por 2 horas e resfriado lentamente até temperatura ambiente. As amostras vítreas foram devidamente cortadas e polidas com lixas de granulação 800, 1200, 2400 e 4000. As caracterizações ópticas incluíram medidas de fotoluminescência e espectroscopia no UV-Vis.

Resultados

A Figura 1 apresenta os espectros de fotoluminescência da amostra codopada com Pr^{3+} e Eu^{3+} , revelando a sua dependência em relação a dois diferentes comprimentos de onda de excitação. Enquanto a excitação em 394 nm resulta nas emissões características do Eu^{3+} , principalmente a partir do $^5\text{D}_0$ para os níveis $^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4). A excitação em 443 nm, apresenta, predominantemente, as bandas associadas ao Pr^{3+} . A capacidade de gerar emissões distintas em função da

excitação, como observado neste estudo, permite explorar o sensoriamento em que cada íon apresenta resposta diferente à variação de temperatura. Além de ampliar o potencial de aplicações, o material ainda possui a versatilidade e resistência de uma matriz vítrea.

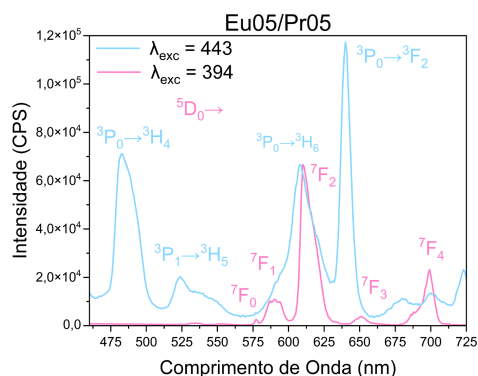


Figura 1 Espectros de emissão da amostra 0,5 mol% Pr³⁺/Eu³⁺ com excitação em 443 nm e 394 nm.

A Figura 2 apresenta os espectros de absorção UV-Vis para as amostras com diferentes concentrações e proporções entre os íons. número no nome da amostra indica a concentração em % molar, sendo “01” igual a 0,1%. É possível identificar as bandas características da absorção de Pr³⁺ e Eu³⁺, cuja intensidade cresce com sua concentração, bem como a variação entre as razões das bandas a partir das diferentes proporções de Eu³⁺ e Pr³⁺.

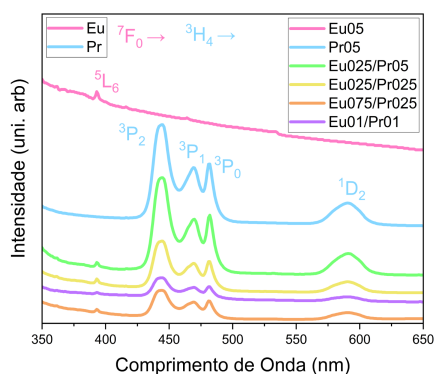


Figura 2. Espectros de absorção UV-Vis das amostras vítreas codopadas com Eu³⁺ e Pr³⁺.

Como típico de íons terras-raras e mostrado na Figura 2, suas absorções apresentam bandas finas características, correspondentes às transições entre subníveis f, o que possibilita a excitação seletiva de diferentes íons no mesmo material.

Conclusões

O estudo preliminar confirmou a obtenção das amostras vítreas codopadas, cujos íons terras raras apresentam potencial para serem excitados por diferentes comprimentos de onda, mesmo contidos dentro da mesma matriz. Dentro da perspectiva do estudo, serão avaliadas as influências dos íons na matriz vítrea, frente a sua estrutura e características térmicas, bem como o comportamento das emissões, excitações e tempo de vida em diferentes temperaturas.

Agradecimentos

Agradecimento à Universidade de São Paulo (USP), ao Instituto de Química de São Carlos (IQSC) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), processo número 2025/03704-6.

Referências

- [1] Maturi, F. E.; Gaddam, A.; Brites, C. D. S.; Souza, J. M. M.; Eckert, H.; Ribeiro, S. J. L.; Carlos, L. D.; Manzani, D. Extending the Palette of Luminescent Primary Thermometers: Yb³⁺/Pr³⁺ Co-Doped Fluoride Phosphate Glasses. *Chem. Mater.* 2023, 35 (17), 7229–7238. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c01508>
- [2] Brites, C. D. S., Balabhadra, S., & Carlos, L. D. (2018). Lanthanide-Based Thermometers: At the Cutting-Edge of Luminescence Thermometry. In *Advanced Optical Materials* (Vol. 7, Issue 5). Wiley. <https://doi.org/10.1002/Adom.201801239>.