

VIDROS $\text{TeO}_2 - \text{ZnO}$ COM ÍONS DE Yb^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} E NANOPARTÍCULAS DE Ag E TiO_2 PARA FOTÔNICA

Raphael de Carvalho Gonçalves
Fatec São Paulo - raphaelcgkk@gmail.com

José Augusto Martins Garcia
Fatec São Paulo

Luciana Reyes Pires Kassab
Fatec São Paulo - kassablm@osite.com.br

1. Introdução

Este trabalho tem como objetivo produzir amostras vítreas com composição $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ para sintonização de luz na região do visível, com íons de Tm^{3+} , Ho^{3+} e Yb^{3+} e nanopartículas (NPs) metálicas e dielétricas. Resultados anteriores com vidros $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ demonstraram a emissão de luz branca e sintonização de luz na região do visível na presença de NPs de Ag e diferentes íons de terras-raras, motivando a pesquisa em questão [1]. A otimização da luminescência de vidros $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ dopados com íons de Yb^{3+} e Er^{3+} e NPs de TiO_2 na fase cristalina anatase foi recentemente publicada e justifica o presente estudo [2].

Têm sido possível demonstrar diversas aplicações em fotônica e optoeletrônica com compósitos metal dielétrico baseados em vidros teluritos dopados com diferentes íons de terras-raras e nanopartículas NPs [3,4], como cobertura para células solares [4] e dispositivos de memória [6].

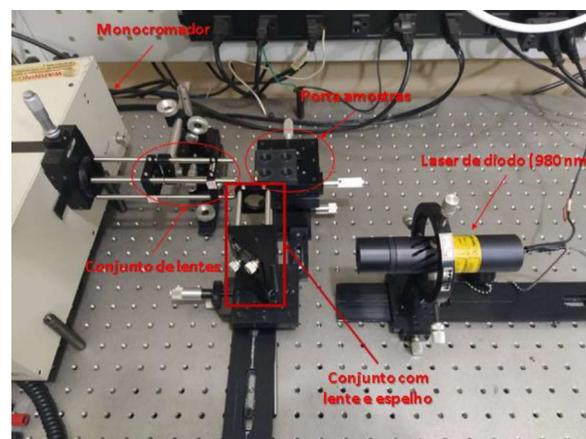
2. Metodologia

As amostras foram produzidas no Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos (LTMFO) da FATEC-SP pelo método de fusão, seguido de resfriamento rápido, usando a seguinte composição (em % de peso) $85\text{TeO}_2\text{-}15\text{ZnO}$ a qual foram adicionadas 0,75% de Tm_2O_3 - 0,1% de Ho_2O_3 - 2,0% de Yb_2O_3 (Amostra referência), e também com 0,75% de Tm_2O_3 - 0,1% de Ho_2O_3 - 2% de Yb_2O_3 - 0,2% de TiO_2 - 0,2% de AgNO_3 (Amostra 1). O método utilizado para a fabricação das amostras consistiu na fusão dos reagentes (835°C) em cadinho de platina pura seguida de resfriamento rápido em molde de latão pré-aquecido. Na sequência foi feito tratamento térmico a 320°C (2 h) para alívio das tensões internas; esta etapa é importante pois evita que o material fique frágil e possa até trincar durante o polimento. Após isso as amostras foram polidas e, por fim, a amostra 1 passou por tratamento térmico adicional (320°C - 12 h) para a nucleação das NPs de Ag e TiO_2 , seguindo procedimento anterior do grupo [2].

As caracterizações ópticas das amostras também foram feitas Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos (LTMFO) da FATEC-SP. Para obter as

espectroscopias de luminescência, as amostras foram caracterizadas com arranjo (Figura 1) formado por laser diodo (980 nm), lentes, espelhos e monocromador, variando a potência de 0,89 a 67,0 mW. Estas medidas permitem determinar no diagrama de cromaticidade a posição da luz emitida em relação a região onde está situado o branco puro. O microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução, pertencente ao LNNano/CNPEM, foi utilizado para identificar os elementos presentes na amostra bem como a distribuição ao longo da mesma.

Figura 01 – Arranjo experimental utilizado para obter as medidas de luminescência.

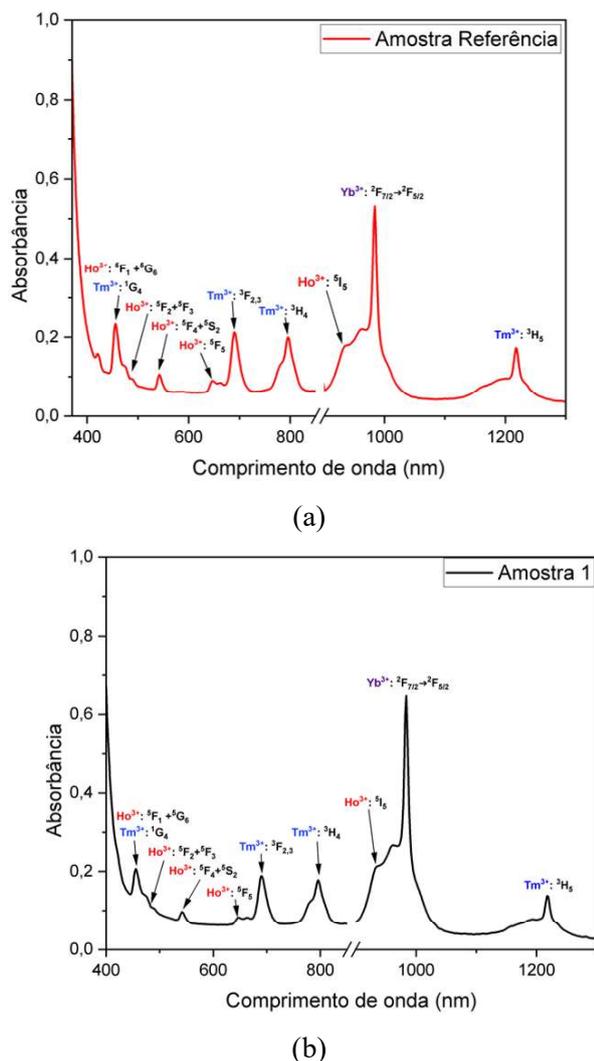


As medidas de absorção são obtidas com espectrômetro da *Ocean Optic QE65 PRO* e fibras adequadas para as medidas nas regiões do visível e do infravermelho.

3. Resultados e Discussões

A Figura 2 apresenta as bandas de absorção eletrônicas associadas aos íons de terras-raras e corroboram a incorporação dos íons de terras-raras na forma trivalente nas duas amostras produzidas. A transição eletrônica associada a cada banda de absorção é também mostrada na referida figura.

Figura 02 – Resultados de absorção da Amostra referência (a) e Amostra 1 (b) nas regiões do visível e do infravermelho próximo.



Os resultados de emissão mostram a intensidade das amostras para excitação em 980 nm (Figuras 3 e 4) com diferentes potências para as amostras produzidas. Notam-se bandas associadas às transições dos íons de Tm^{3+} (477 nm e 650 nm) e dos íons de Ho^{3+} (550 e 650 nm). Cabe acrescentar o papel dos íons de Yb^{3+} como eficiente doador de energia para os demais íons de terras-raras.

A partir dos resultados de emissão é possível obter as coordenadas (x,y) do diagrama de cromaticidade, que indica a cor da luz emitida para cada potência excitação. A Figura 5 apresenta o diagrama de cromaticidade que compara as amostras referência (linha vermelha) e a amostra 1 (linha preta), obtido para emissões com laser de excitação em 980 nm e variando potência de 0,89 mW a 67,0 mW.

Verificamos sintonização da luz desde região do azul até a interface do amarelo/laranja para a amostra referência e, para a amostra 1, observamos sintonização da luz desde a região do azul até o amarelo. Também notamos que a

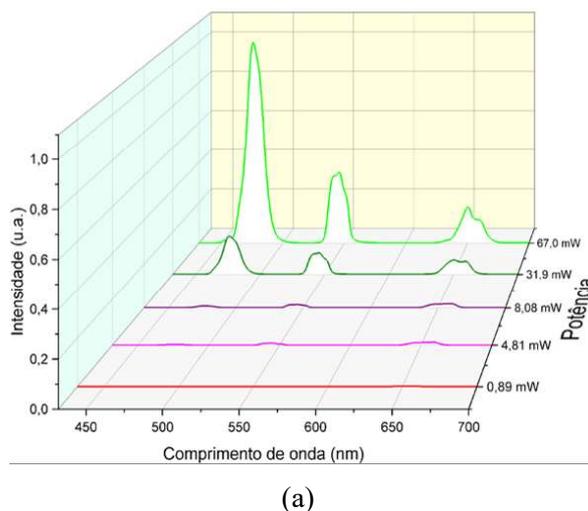
amostra 1 apresenta sintonização da luz mais abrangente e aproxima-se mais do branco puro, cujas coordenadas são $x=0.33$ e $y=0.33$.

As temperaturas associadas as cores emitidas, ou seja, as coordenadas do diagrama de cromaticidade referentes as potências de 4,81 e 8,08 mW, foram calculadas segundo a referência [7] e os valores obtidos são de 5798K e 6991K, respectivamente. Estes valores de temperatura são normalmente usados para caracterizar a luz branca emitida; temperaturas mais baixas (2700 – 5000K) referem-se a cores mais próximas da região vermelha (branco quente), enquanto as temperaturas mais altas (acima de 5000 K) estão mais próximas da região do branco e azul (branco frio). Considerando os valores de temperatura obtidos concluímos que as potências de 4,81 e 8,08 mW referem-se ao branco frio, adequado para hospitais, escritórios e cozinhas.

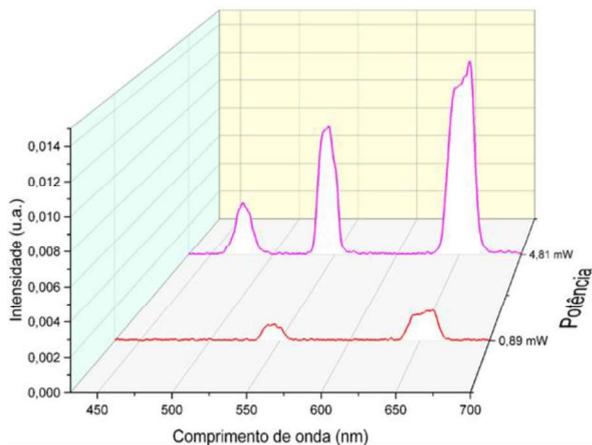
Algumas das emissões de luz da amostra 1, para diferentes potências de excitação (0.89, 8.08 e 67.0 mW), são mostradas na Figura 6.

Medidas de varredura feitas com microscópio eletrônico de transmissão (STEM) mostraram a distribuição homogênea (Figura 7) dos elementos da matriz, das terras-raras e das NPs metálicas e dielétricas.

Figura 03 – Resultados da luminescência, para excitação em 980 nm da Amostra referência em diferentes intervalos de potência (a) e ampliação para 0,89 e 4,81 mW (b).

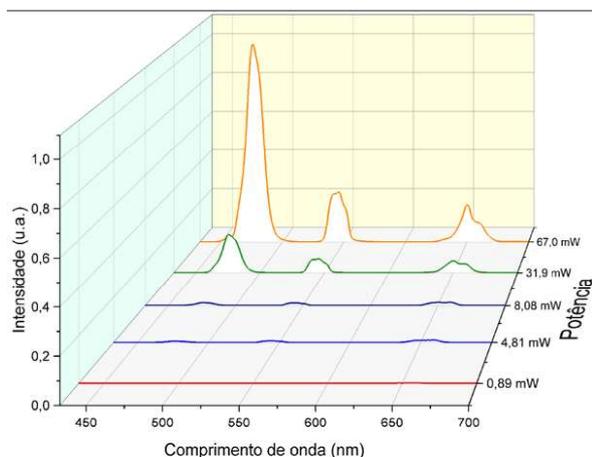


(a)

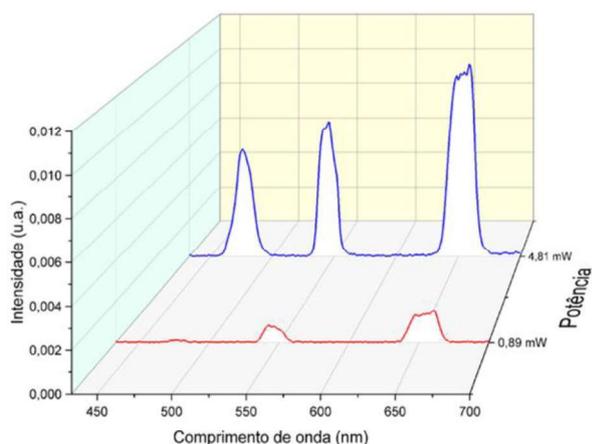


(b)

Figura 04 – Resultados da luminescência, para excitação em 980 nm da Amostra 1 em diferentes intervalos de potência (a) e ampliação para 0,89 e 4,81 mW (b).



(a)



(b)

Figura 05 – Comparação da sintonização da luz no visível para as 2 amostras produzidas (excitação em 980 nm com diferentes potências), referência (linha vermelha) e amostra 1 (linha preta).

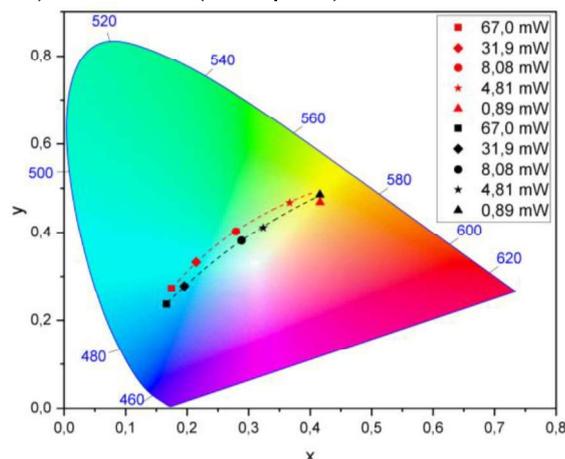
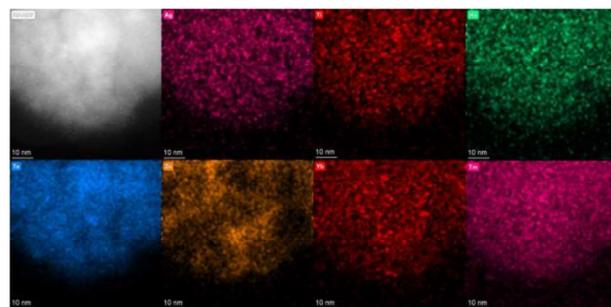


Figura 06 – Imagens da Amostra 1 emitindo luz para excitação em 980 nm com as seguintes potências (a) 67,00 mW; (b) 8,08 mW; e (c) 0,89 mW.



Figura 07 – Imagens de Varredura da Amostra 1 realizadas com Microscópio Eletrônico de Transmissão (STEM).



4. Conclusões

Os resultados parciais obtidos até o momento mostram a incorporação dos íons de terras-raras na forma trivalente e a distribuição homogênea de todos os elementos na matriz. A influência das NPS (TiO_2 e Ag) pôde ser observada pelo diagrama de cromaticidade que mostrou alteração da amostra 1 em relação a amostra referência, tanto para a sintonização da luz na região do visível quanto para a geração de luz branca. A amostra com NPs apresenta sintonização da luz pouco mais abrangente na região do azul e aproxima-se mais do branco puro ($x=0.33$ e $y=0.33$), para potência de 8.08 mW.

5. Referências

- [1] M. E. Camilo et al., *Journal of Alloys and Compounds*, v. 644, p. 155–158, set. 2015
- [2] R. M. Gunji et al., *Journal of Luminescence*, v. 251 p. 119240, nov. 2022
- [3] V.P.P. de Campos, L.R.P. Kassab, T.A.A. de Assumpção, D.S. da Silva, C.B. de Araújo, *Journal of Applied Physics*, v. 112, p. 063519, set. 2012.
- [4] T.A.A. de Assumpção, D.M. da Silva, M.E. Camilo, L.R.P. Kassab, A.S.L. Gomes, C. B. de Araújo, N.U. Wetter, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 536, p. S504-S506, set. 2012.
- [5] J.A.M. Garcia, L. Bontempo, L.A. Gómez-Malagón, L.R.P. Kassab, *Optical Materials*, v. 88, p. 155–160, fev. 2019.
- [6] L. Bontempo, S.G. dos Santos Filho, L.R.P. Kassab, Conduction and reversible memory phenomena in Au-nanoparticles-incorporated TeO₂-ZnO films, *Thin Solid Films*, v. 611, p. 21–26, jul. 2016.
- [7] McCamy, C. S. *Color Research & Application*, v. 17, n. 2, p. 142–144, abr. 1992

Agradecimentos

Ao INCT de Fotônica/CNPq pela compra de materiais permanentes e de consumo e ao PIBIC/CNPq pela bolsa de Iniciação Científica. Ao LNNano/CNPEM pelo uso do microscópio eletrônico de transmissão.