

NANOCLUSTERS DE Ag EM VIDROS GeO₂-PbO PARA FOTÔNICA

Pedro Cerqueira Moreira¹

pedro.moreira5@fatec.sp.gov.br

Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos, Faculdade de Tecnologia São Paulo - São Paulo, SP, Brasil

José Augusto Martins Garcia

Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos, Faculdade de Tecnologia São Paulo - São Paulo, SP, Brasil

Departamento de Engenharia Elétrica, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - São Paulo, SP, Brasil

Guilherme Rodrigues da Silva Mattos

Departamento de Engenharia Elétrica, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - São Paulo, SP, Brasil

Luciana Reyes Pires Kassab

kassablm@osite.com.br

Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos, Faculdade de Tecnologia São Paulo - São Paulo, SP, Brasil

1. Introdução

Este trabalho tem como objetivo a produção e caracterização de amostras vítreas de GeO₂-PbO dopadas com íons de Eu³⁺ e nanoclusters (NCs) de prata (Ag) para aplicações em fotônica. Para o controle de viscosidade de vidros, a temperatura de tratamento térmico desempenha um papel crucial. Em meios de alta viscosidade, a difusão de íons de Ag ocorre de forma mais lenta, favorecendo o crescimento de nanoclusters de Ag. Quando o tratamento térmico é realizado abaixo da temperatura de transição vítrea, a produção de nanoclusters de Ag se torna mais eficiente. Em contraste, quando o tratamento térmico ocorre acima dessa temperatura, as nanopartículas de Ag são formadas com maior facilidade.

Dependendo do tamanho dos nanoclusters e do comprimento de onda de excitação, diversas cores podem ser geradas, oferecendo várias possibilidades para aplicações fotônicas [1-2]. Normalmente, as bandas de emissão dos nanoclusters de Ag abrangem a região do espectro visível e do infravermelho próximo (350-750 nm), sendo mais eficientemente excitadas na faixa de 325-430 nm [3]. Esses nanoclusters se formam a partir da combinação de átomos de Ag e íons livres de Ag⁺, resultando em estruturas semelhantes a moléculas (denominadas AgmX⁺, onde m representa o número de átomos e x o de íons). Ao contrário das nanopartículas de Ag, que são

cristalinas, apresentam ressonância de plasmons de superfície localizada e não emitem luz, os nanoclusters de Ag são amorfos e luminescentes [1]. Sua estrutura resulta do agrupamento de átomos de Ag e íons Ag⁺ (também expressos como AgmX⁺, onde m representa o número de átomos e x o de íons) [4].

Vidros contendo NCs possuem potenciais aplicações em células solares, geração de luz branca e fontes de emissão de luz visível sintonizável. O grupo já realizou estudos com vidros de germanato dopados com íons de Yb³⁺ e Tm³⁺, utilizando procedimentos semelhantes para a formação de NCs de Ag, o que motivou o desenvolvimento do presente trabalho [5-8]. Estas matrizes tem ampla janela de transmissão (400- 5000 nm), energia de fônon menor do que a dos silicatos (~800 cm⁻¹) o que reduz probabilidade de perdas por processos não radiativos e estabilidade química.

Os resultados apresentados neste trabalho indicaram que as amostras vítreas dopadas com Eu³⁺ e NCs de Ag possuem grande potencial para aplicações em fotônica, como em dispositivos emissores de luz sintonizáveis e tecnologias de iluminação avançada. A combinação de um tratamento térmico adequado e a composição precisa permitem a criação de materiais com propriedades ópticas ajustáveis, destacando seu valor para futuras aplicações tecnológicas.

2. Metodologia

As amostras de vidro com matriz de $40\text{GeO}_2\text{-}60\text{PbO}$ (em % de peso) foram dopadas com diferentes concentrações de AgNO_3 (2,0 e 4,5 %), mantendo a concentração de Eu_2O_3 fixa em 1,0 %. A preparação envolveu a pesagem dos reagentes, seguida por homogeneização manual e fusão a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora em cadinho de alumina. Durante a fusão, a mistura foi agitada por 20 minutos com vareta de sílica para garantir uniformidade. Em seguida, a mistura foi vertida em moldes de latão aquecidos a $400\text{ }^\circ\text{C}$, onde foi submetida a um tratamento térmico de 1 hora, promovendo o crescimento de NCs de Ag. Após o resfriamento, as amostras foram polidas para caracterizações ópticas.

As propriedades ópticas foram investigadas utilizando um fluorímetro e um espectrômetro da Ocean Optics, com excitação em 360, 380 e 400 nm. A microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi usada para caracterizar os NCs de Ag.

3. Resultados e Discussões

A Figura 1 mostra o espectro de emissão para excitação em 360 nm, onde se observou-se um aumento significativo da emissão para todas as transições dos íons de Eu^{3+} nas amostras 1Eu 2Ag e 1Eu 4,5Ag. Esse aumento pôde ser atribuído ao mecanismo de transferência de energia dos NCs de Ag para os íons de Eu^{3+} , fenômeno já reportado pelo grupo em estudos anteriores com vidros dopados com íons Yb^{3+} e Tm^{3+} [1,2].

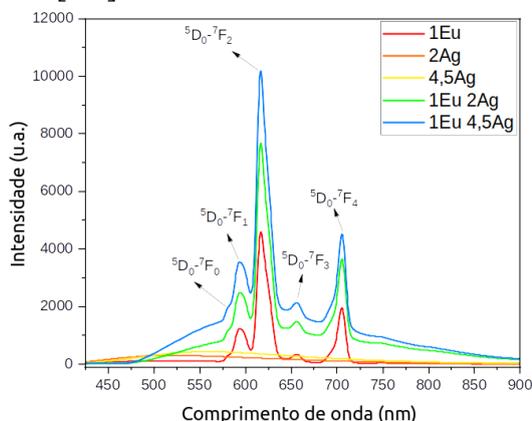


Figura 1 – Espectros de emissão de todas as amostras (excitação em 360 nm).

A modificação das propriedades ópticas das amostras também foi visível no diagrama de cromaticidade apresentado na Figura 2. Nele, observou-se um deslocamento da emissão na região do amarelo, que é característico apenas

dos NCs de Ag, para a região do vermelho, à medida que são adicionados os íons de Eu^{3+} . Esse deslocamento sugere que os íons de Eu^{3+} contribuíram significativamente para a mudança nas características de emissão, tornando as amostras promissoras para o desenvolvimento de fontes de luz visível com cores ajustáveis.

Adicionalmente, a análise das propriedades estruturais das amostras foi realizada por MET. A Figura 3a apresenta uma imagem de MET da amostra 1Eu 4,5Ag, onde foram identificados os NCs amorfos de Ag. A análise revelou que o tamanho médio dos nanoclusters é de aproximadamente 4 nm, conforme evidenciado no histograma de distribuição de tamanhos mostrado na Figura 3b. A presença de NCs com tamanho controlado é um fator importante para a otimização das propriedades ópticas e fotônicas das amostras.

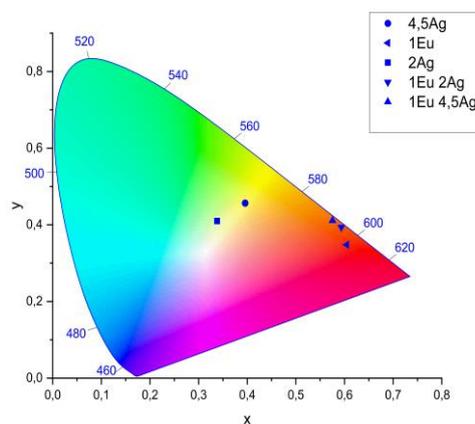


Figura 2 – Diagrama de cromaticidade das amostras produzidas (excitação em 360 nm).

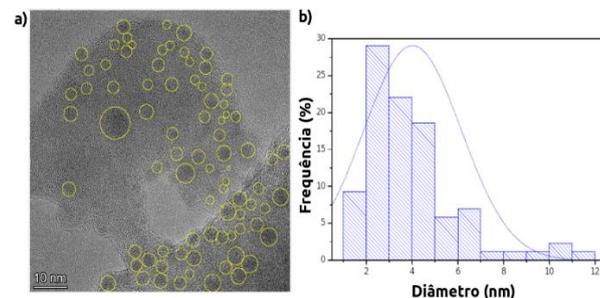


Figura 3 – a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (amostra 1Eu4,5Ag); b) histograma de distribuição de tamanho.

4. Conclusões

A formação de nanoclusters (NCs) de Ag foi evidenciada pelas largas bandas de emissão observadas nas amostras 2Ag e 4,5Ag, com máxima intensidade em $\sim 600\text{ nm}$. A presença dessas bandas indicou a existência de NCs na

matriz vítrea, demonstrando a eficácia do tratamento térmico na nucleação e crescimento dos NCs. Além disso, o aumento significativo da emissão nas amostras dopadas com íons de Eu^{3+} e Ag (1Eu 2Ag e 1Eu 4,5Ag) em comparação com a amostra contendo apenas Eu^{3+} (1Eu) confirmou a ocorrência de transferência de energia eficiente entre os NCs de Ag e os íons de Eu^{3+} . Destaca-se aumento de $\sim 100\%$ quando comparadas as emissões das amostras 1Eu e 1Eu4,5Ag. Esse mecanismo de transferência de energia, no qual a energia absorvida pelos NCs é transferida para os íons de Eu^{3+} , resultou em uma intensificação das emissões características dos íons de terras-raras.

Essa transferência de energia foi observada de maneira similar nas excitações em 380 e 400 nm, com resultados que mostram um padrão de aumento da emissão em todos os comprimentos de onda estudados.

Esses resultados também sugerem que a concentração dos dopantes e o controle preciso do tratamento térmico desempenham papéis críticos na otimização das propriedades ópticas. A formação bem-sucedida de NCs e o aumento da emissão por meio da transferência de energia abrem caminho para o desenvolvimento de materiais vítreos avançados com propriedades luminescentes ajustáveis, oferecendo promissoras aplicações tecnológicas em iluminação, lasers e outros dispositivos ópticos.

Portanto, este estudo demonstra a viabilidade de criar composições vítreas altamente eficientes para o uso em fotônica, utilizando a transferência de energia entre NCs de Ag e íons de Eu^{3+} para melhorar o desempenho óptico. A consistência dos resultados sugere que o sistema estudado pode ser expandido para outras configurações, explorando novas combinações de dopantes e tratamentos térmicos para alcançar

propriedades luminescentes ainda mais controladas.

Referências

- [1] H. Fares et al., RSC Advances 7 (2017) 55935-55944.
- [2] H. Fares et al., RSC Advances 7 (2017) 44356-44365.
- [3] V. K. Tikhomirov et al., Optics Express 18 (2010) 22032-22040.
- [4] M. Sandrini et al., RSC Advances 8 (2018) 35263-35270.
- [5] A. A. Amaro et al., Nanomaterials, 13 (2023) 1177
- [6] M. V. M. Nishimura et al., Micromachines 14 (2023) 2078
- [7] M. V. M. Nishimura et al., Broadband visible light emission by GeO_2 -PbO glasses doped with Ag nanoclusters, 2021 International Microwave and Optoelectronics Conference, Fortaleza, Brazil, 2021, pp. 1-3, doi: 10.1109/IMOC53012.2021.9624793.
- [8] M. V. M. Nishimura et al., Tunable visible emission and white light generation by Ag nanoclusters in $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ doped GeO_2 -PbO glasses, 2021 35th Symposium on Microelectronics Technology and Devices, Campinas, Brazil, 2021, pp. 1-4, doi: 10.1109/SBMicro50945.2021.9585770

Agradecimentos

Ao INCT de Fotônica/CNPq pela compra de reagentes e materiais permanentes e ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica. Ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia do CNPEM-Campinas, pela realização das medidas de microscopia eletrônica de transmissão.

¹ Aluno de IC com bolsa CNPq