



## **Síntese e caracterização do sistema vítreo aluminato de cálcio dopado com terras-raras para aplicações tecnológicas**

W. H. F. V. O. Gamas<sup>1\*</sup>; G.G. Santos<sup>1</sup>, J.A.Sampaio<sup>1</sup>, M.E. Soffner<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro

\*henriqueviannadeo@gmail.com

### **Resumo**

Neste trabalho, vidros do sistema aluminato de cálcio foram produzidos pelo método convencional de fusão e resfriamento rápido e dopados com íons dos elementos terras-raras érbio e disprósio. Do ponto de vista óptico, as amostras apresentaram baixa absorção na região do visível, característica frequentemente relacionada à matriz. Além disso, identificou-se as bandas de absorção e emissão dos íons dopantes selecionados. Ambas as amostras foram excitadas no ultravioleta e a luminescência detectada foi na região do visível. O érbio apresentou forte luminescência na região do verde, enquanto o disprósio exibiu três bandas de emissão com intensidades diferentes nas regiões do azul, amarelo e vermelho. Tal característica sugere a aplicação deste íon na geração de luz branca.

**Palavras-chave:** Luminescência, Vidros, Luz Branca, Terras-raras, Fotônica.

### **1. Introdução**

Os vidros são materiais extremamente versáteis, o que possibilita sua utilização com diferentes finalidades, que vão desde utensílios domésticos a equipamentos de alta tecnologia com ampla aplicação na ótica e na fotônica. Do ponto de vista científico, apresentam-se como sólidos amorfos que exibem uma temperatura de transição vítrea. A sua produção pode ocorrer de diferentes maneiras e a partir de vários materiais precursores. Um exemplo são os vidros óxidos. Nestes, óxidos de diferentes elementos são utilizados como matéria-prima para a síntese do material, que ocorre geralmente pelo método tradicional de fusão e resfriamento rápido. Comercialmente, destacam-se vidros sodo-cálcicos, os borossilicatos e os aluminossilicatos.

Além das matrizes com destaque comercial, diversas outras despertam interesse no segmento científico e tecnológico. Uma delas é a matriz aluminato de cálcio, que consiste em um sistema à base de CaO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com proporções que variam em função das características desejadas. De modo geral, são vidros com boa estabilidade química e mecânica e alta transparência na região do visível e infravermelho próximo, com corte de transmitância em torno de 6 μm<sup>[1]</sup>. Tais características permitem o uso desse material como hospedeiro de elementos opticamente ativo, possibilitando aplicações em processos de conversão espectral.

Dentre os materiais opticamente ativos, íons terras-raras têm sido aplicados em matrizes vítreas e o estudo das suas propriedades ópticas têm se demonstrado promissor para aplicações em diferentes segmentos tecnológicos. Uma dessas vertentes consiste na utilização dos vidros acoplados às células solares. A ideia é que os terras-raras absorvam fótons em regiões do espectro que não são aproveitadas pelas células e emitam em comprimentos de onda que possam contribuir para a geração de eletricidade. Dessa forma, esse mecanismo prolongaria a resposta espectral dos dispositivos fotovoltaicos e acarretaria o aumento da eficiência na geração de energia<sup>[2-3]</sup>. No âmbito da fotônica, a incorporação de terras-raras em matrizes vítreas com o objetivo de produzir luz branca vem se tornando cada vez mais habitual, por se tratar de uma geração de luz mais benéfica, devido à ausência do mercúrio

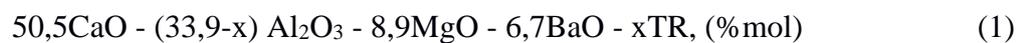
em sua composição química. Além disso, vidros são de fácil produção, possuem alta transparência, boa estabilidade térmica, além de serem de fácil produção e baixo custo<sup>[4]</sup>.

Considerando essas informações, neste trabalho, propõe-se como objetivo a produção e caracterização óptica de vidros do sistema aluminato de cálcio dopado com os terras-raras disprósio e érbio em concentração de 0,5%, em % mol.

## 2. Materiais e Métodos

### 2.1. Preparo das Amostras

Neste trabalho foram produzidas vidros do sistema aluminato de cálcio (CAMB) dopadas com os terras-raras érbio (Er) e disprósio (Dy), em substituição ao  $Al_2O_3$ . A proporção estequiométrica adotada encontra-se na equação 1, onde X representa a porcentagem do elemento terra-rara. Foram preparadas 3 amostras, identificadas pelas siglas CAMB-BASE(X=0%), CAMB-Er (X=0,5%) e CAMB-Dy (X=0,5%), com % mol.



Os vidros foram produzidos por meio da técnica convencional de fusão e resfriamento rápido (*melt-quenching*), em atmosfera não controlada e a temperatura de 1500 °C. Após o processo de vitrificação, as amostras foram trituradas e retornadas ao forno por mais três vezes, a fim de melhorar a homogeneização dos componentes e eliminar defeitos de larga escala (bolhas, manchas e estrias). Em seguida, foram levadas ao recozimento em temperatura de 600 °C por 6 h, visando aliviar possíveis tensões mecânicas internas.

### 2.2. Espectroscopia de absorção no UV-VIS-NIR

Os experimentos para realizar os espectros de absorção das amostras produzidas foram obtidos, em temperatura ambiente, utilizando um espectrofotômetro comercial Shimadzu, modelo UV-1800 que possui um intervalo da atuação na faixa de 200 nm até 1100 nm com resolução de 1 nm. Experimentalmente, mede-se a intensidade do feixe de radiação incidente antes e depois de passar pela amostra, o que define a transmitância. Uma varredura em diferentes comprimentos de onda permite a obtenção do espectro de transmissão. Com auxílio da lei de Beer-Lambert e conhecendo-se a espessura ( $l$ ) da amostra, pode-se relacionar a transmitância ao coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) conforme equação 3.

$$\alpha = -\frac{\ln(T)}{l} \quad (3)$$

### 2.3. Luminescência

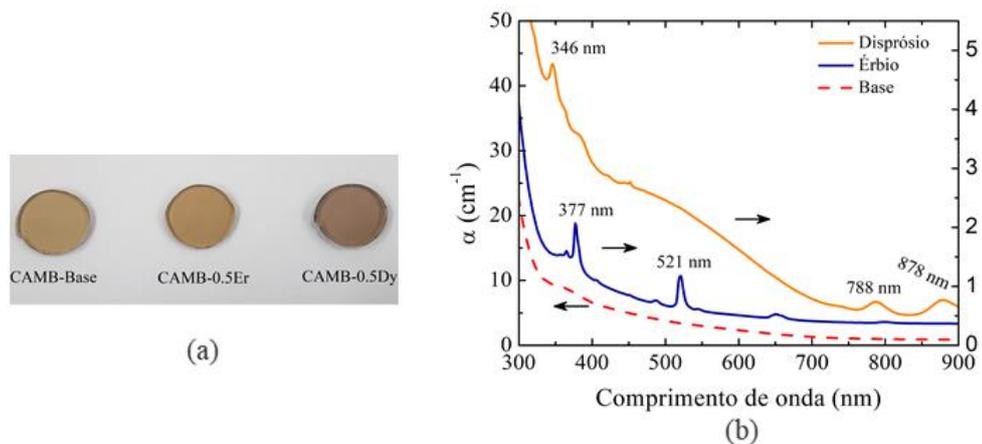
Para a obtenção dos espectros de luminescência, a amostra é excitada com radiação cujo comprimento de onda corresponde à uma absorção característica do íon presente na matriz. Absorvendo a radiação, o terra-rara passa do estado fundamental para um dos estados excitado, de onde decai emitindo radiação (fenômeno da luminescência). Os espectros de luminescência foram obtidos em temperatura ambiente e na região do visível, com auxílio da montagem experimental composta por uma fonte de luz (lâmpada de xenônio) Oriel instruments, modelo 6139, dois monocromadores, modelo 77564, uma fotomultiplicadora Oriel instruments, modelo 70706 e um amplificador lock-in Stanford, modelo SR830.

## 3. Resultados e Discussão

Na Fig. 1(a), pode-se observar o aspecto geral das amostras produzidas após corte e polimento. Todas apresentaram coloração âmbar/marrom, frequentemente atribuída à presença de íons de ferro em quantidades de traço<sup>[1]</sup>. Além disso, sob inspeção visual,

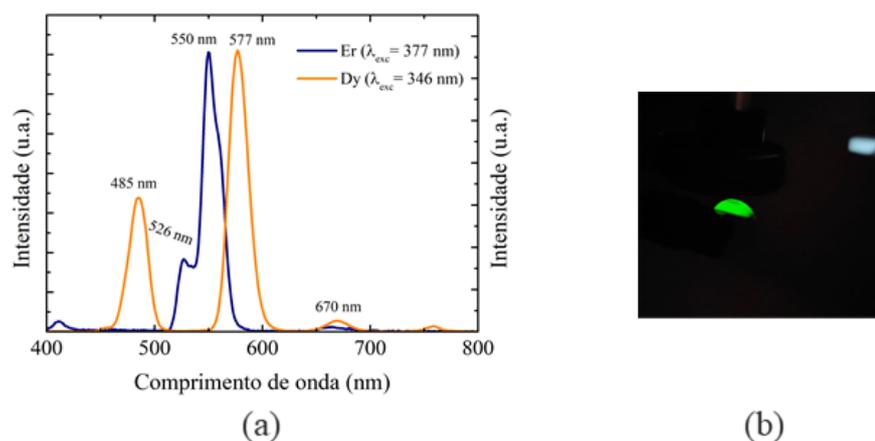
verificou-se ausência de defeitos de larga escala, boa homogeneidade e estabilidade mecânica, características comuns às matrizes aluminato de cálcio. Em relação aos espectros de absorção apresentado na Fig. 1(b), observa-se baixa absorção na região espectral do visível e infravermelho próximo. Verifica-se, também, a presença das bandas de absorção características de cada terra-rara utilizado.

Para o érbio, são identificadas 9 bandas de absorção estreitas e localizadas, relacionadas as possíveis transições f-f (dipolo elétrico) do íon. Destacam-se, em relação à intensidade, as bandas em 377 nm e 521 nm, relativas, respectivamente, às transições  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$  (378 nm) e  $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$  (521 nm). Já para o disprósio, identifica-se 5 bandas de absorção, da qual também se destacam as centrada em 346 nm - que corresponde a transição  $^6H_{15/2} \rightarrow ^4M_{15/2} + ^6P_{7/2}$  - em 788 nm e em 878 nm, essas na região do infravermelho próximo.



**Figura 1.** (a) Amostras produzidas após corte e polimento; (b) Espectros de absorção dos vidros investigados neste trabalho.

Considerando as informações presentes nos espectros de absorção, os comprimentos de onda 377 nm e 346 nm foram escolhidos para a excitação, respectivamente, do érbio e do disprósio. Na Fig. 2(a) é apresentado o espectro de emissão de ambas as amostras na região do visível. Para o Érbio, verifica-se forte emissão na região do azul (526 nm) e do verde (550 nm). Esse aspecto aparece ilustrado na Fig. 2(b), na qual a amostra foi fotografada durante emissão sob excitação no ultravioleta.



**Figura 2.** (a) Espectros de emissão das amostras CAMB0,5Er e CAMB0,5Dy; (b) Amostra CAMB0,5Er com forte luminescência no verde.

Para o disprósio, foram identificadas 3 bandas de emissão na região do visível que correspondem às transições a partir do estado excitado  $^4F_{9/2}$  para, respectivamente, os níveis  $^6H_{15/2}$  (485 nm),  $^6H_{13/2}$  (577 nm) e  $^6H_{11/2}$  (670 nm)<sup>[5]</sup>. Em virtude da localização espectral das transições do Dy, esse íon por si só é um importante candidato na geração de luz branca.

#### 4. Conclusões

Considerando os aspectos discutidos neste trabalho, verifica-se que foi possível a obtenção dos vidros aluminato de cálcio (amostras base e dopadas). Os espectros de absorção possibilitaram a determinação dos comprimentos de onda utilizados para excitação das amostras. Tanto para o érbio quanto para o disprósio, a excitação foi feita no ultravioleta e detectada luminescência no visível. As bandas de emissão identificadas foram relacionadas às transições características dos íons. O disprósio, em virtude da sua emissão em três regiões características (amarelo, azul e vermelho) destaca-se como importante dopante na geração de luz branca.

#### Referências

- [1] PENA, Camila Fereira. **Síntese e caracterização de vidros aluminato de cálcio dopados com itérbio e cromo**. 2019. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 2019.
- [2] GOLDSCHMIDT, Jan Christoph; FISCHER, Stefan. Upconversion for photovoltaics - a review of materials, devices and concepts for performance enhancement. **Advanced Optical Materials**, v. 3, n. 4, p. 510–535, 2015. <https://doi.org/10.1002/adom.201500024>.
- [3] KHARE, Ayush. A critical review on the efficiency improvement of upconversion assisted solar cells. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 821, p. 153214, 2020. DOI 10.1016/j.jallcom.2019.153214. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153214>.
- [4] POPOV, A. I. What is glass? **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 502, n. January, p. 249–250, 2018. DOI 10.1016/j.jnoncrysol.2018.01.039. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.01.039>.
- [5] CARNEIRO, Geysa Negreiros. **Síntese e caracterização de vidros aluminoborato de bário dopados com Dy2O3 , Tm2O3 e Eu2O3 para aplicações como fonte de luz branca artificial**. 2018. 53–54 f. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 2018.