Relatório de estágio de pós-doutoramento

Otávio de Brito Silva

Araraquara
2025

OTÁVIO DE BRITO SILVA

APERFEIÇOAMENTO DA GERAÇÃO DE LUZ BRANCA EM VIDROS ÓXIDOS TELURETOS TRIDOPADOS COM LANTANÍDEOS A PARTIR DA RESSONÂNCIA DE PLÁSMONS DE SUPERFÍCIE

Relatório de Pós-doutorado realizado na Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara

Supervisor: Prof. Dr. Marcelo Nalin

Araraquara
2025

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Espectro de absorção da amostra de vidro TZN recozida à 600 °C referente ao **trabalho C**. Em destaque o pico (aproximado) da banda de absorção. O resultado sugere a evidência da incorporação de nano-partículas de Au na matriz vítrea. 10

Figura 2 – Espectros de espalhamento Raman comparados das amostras TZN, referente ao **trabalho A.**..... 11

Figura 3 – Superposição dos espectros de excitação do Eu^{3+} (linha vermelha) e de emissão do Dy^{3+} (linha laranja) referente ao **trabalho D** 12

Figura 4 - Superposição dos espectros de excitação do Eu^{3+} (linha vermelha) e de emissão do Tb^{3+} (linha verde) referente ao **trabalho D.** 13

Figura 5 - Superposição dos espectros de excitação do Tb^{3+} (linha verde) e de emissão do Dy^{3+} (linha laranja) referente ao **trabalho D.**..... 14

Sumário

1. RESUMO DO PROJETO DE PESQUISA 4

2. INTRODUÇÃO 6

3. OBJETIVOS 7

4. RESULTADOS 8

4.1. ATIVIDADES DE PESQUISA DO PÓS DOUTORADO 8

4.2. PRODUÇÃO ACADÊMICA E BIBLIOGRÁFICA DO PERÍODO 15

ARTIGOS ACEITOS PARA PUBLICAÇÃO 15

APRESENTAÇÕES DE TRABALHOS EM CONGRESSO 15

1. RESUMO DO PROJETO DE PESQUISA

O uso massivo de celulares, computadores pessoais e televisores, impulsiona a demanda por telas de alta definição. A adoção de diodos emissores de luz branca, também conhecidos da literatura como *White light-emitting diodes (WLEDs)*, são substitutos diretos de lâmpadas incandescentes e fluorescentes, graças a sua economia no consumo de energia. Entretanto, a luz gerada pelos *WLEDs* apresenta determinadas desvantagens. A primeira delas é que as taxas de degradação deles não são isócronas, assim, o ponto referente à luz branca no esquema coordenado de cores exibe um deslocamento durante o tempo de trabalho. A segunda desvantagem é que a combinação de cores para a geração de luz branca a partir desses dispositivos possui um indesejável balanço de cor. Além disso, outra desvantagem sobre os *WLEDs* é que devido à baixa intensidade de emissão, acarreta a um baixo índice de renderização de cor (R_a < 82), como também a uma alta correlação temperatura/cor, das quais restringe sua versatilidade em muitas aplicações. Uma estratégia para superar tais desvantagens é desenvolver materiais co-dopados e/ou tri-dopados com íons lantanídeos que atuam como sensibilizadores ou ativadores, de maneira a fabricar fontes de luz branca eficientes.

A escolha de um material hospedeiro que seja adequado para atingir tal objetivo é imprescindível. Dessa maneira, dentre a classe de vidros óxidos de metais pesados, os teluretos estão dentre os melhores candidatos como material hospedeiro. Baixo ponto de fusão (750-800 °C), alta estabilidade térmica, baixa energia de fônon (~700 cm^{-1}), alto índice de refração, além da alta solubilidade para lantanídeos, constituem as qualidades em se trabalhar com os vidros óxidos teluretos.

Mesmo a escolha do material hospedeiro combinado com os íons lantanídeos não é suficiente para a geração de luz branca com características esperadas pelo projeto. Devido às baixas seções de choque de absorção dos íons lantanídeos (~10^{-21} cm^2), apenas uma quantidade limitada da radiação de excitação pode ser absorvida por esses íons, causando baixa eficiência de conversão entre a luz absorvida e aquela emitida pelos lantanídeos. Para aprimorar ainda mais a luminescência de um íon específico dentro da matriz vítrea, a melhor maneira é criar outros mecanismos de excitação via

transferência de energia pela sensibilização de espécies absorventes num intervalo espectral largo, tal como ocorre em nano-cristais semicondutores, ou em nano-partículas metálicas. Especificamente para o caso de nano-partículas metálicas, sua interação com a luz incidente leva a uma oscilação coerente dos elétrons livres, que por sua vez acarreta na magnificação do campo local. Tal magnificação então, favorece os processos de absorção e transferência de energia entre os íons lantanídeos, e que pode aprimorar a qualidade da luz branca.

A partir do exposto, o presente projeto teve como objetivo sintetizar e caracterizar vidros óxidos teluretos co-dopados e tri-dopados com íons lantanídeos, em conjunto com nano-partículas metálicas visando a geração de luz branca. Ao longo do projeto foi adotado como matriz vítrea hospedeira o sistema ternário TeO_2 – ZnO – Na_2O (TZN), tendo em vista sua relativa facilidade de síntese, e reunindo as qualidades já citadas dessa classe de vidro. Os íons lantanídeos empregados foram o Tb^{3+} (Térbio), Eu^{3+} (Europio), Dy^{3+} (Disprósio), Nd^{3+} (Neodímio) e Yb^{3+} (Itérbio). Quanto às nano-partículas metálicas incorporadas às amostras foram adotadas a Prata (Ag) e o Ouro (Au), sendo essa última advinda do próprio cadinho no qual os vidros foram sintetizados.

2. INTRODUÇÃO

Sintetizar matrizes hospedeiras compostas pelos seguintes reagentes precursores: TeO_2, ZnO e Na_2CO_3 pela técnica de *melt-quenching* em fornos cerâmicos. As mesmas são tri-dopadas com íons, Yb^{3+} Nd^{3+} e Eu^{3+}. Caracterizar as propriedades de emissão, a partir da excitação em 980 nm, ressonante à transição entre os níveis de energia $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{9/2}$ do Yb^{3+}. Esperava-se compreender melhor como mecanismos de transferência de energia, nesse caso via conversão ascendente, podem contribuir na emissão do vermelho do Eu^{3+} e como tal emissão é afetada pela presença de um terceiro íon (o Nd^{3+} nesse caso) que compete com a transferência de energia realizada a partir do íon Yb^{3+}.

Após a caracterização das amostras descritas, sintetizar e caracterizar vidros com as composições semelhantes da primeira etapa, porém, com nano-partículas de Ag (sendo como reagente precursor o nitrato de Prata $AgNO_3$). O objetivo seria em verificar as possíveis modificações nas características de emissão do Eu^{3+}, via ressonância de plásmon localizado.

Baseada na metodologia descrita aqui, seria possível estabelecer novos roteiros de síntese e caracterização para o desenvolvimento de vidros co- e tri-dopados com lantanídeos e nano-partículas metálicas.

3. OBJETIVOS

a) Analisar as propriedades espectroscópicas de íons lantanídeos presentes em vidros óxidos teluretos;
b) Estudar os mecanismos de transferência de energia entre esses íons e nano-partículas metálicas de Ag e Au incorporadas aos vidros;
c) A partir da análise e estudo dos objetivos anteriores, medir e aperfeiçoar a geração de luz branca consequente desse sistema.

4. RESULTADOS

A atividade preliminar realizada no início do projeto foi estudar as propriedades dos vidros TZN. Com o objetivo de melhor compreender tais características da matriz vítrea hospedeira, optou-se em primeiro verificar a influência da concentração de Na_2O (em fração molar) no sistema ternário TZN. Na sequência, uma vez escolhido o vidro que apresentava as características dispersivas e espectroscópicas desejadas, ele foi sintetizado e reproduzido diversas vezes, variando-se apenas as concentrações e os tipos de íons lantanídeos. Por fim, foram incorporadas nano-partículas metálicas de Prata, aos vidros TZN co- e tri-dopados com lantanídeos.

Certamente o aspecto relevante durante a execução do projeto foi a adoção de cadinho composto de Ouro (Au) nas sínteses do vidro. A escolha por esse cadinho ao invés de um de Platina (Pt) comumente aplicado na síntese de vidros pela técnica de *melt-quenching*, é o de evitar a corrosão da Pt devido à ação do Telúrio. Como consequência da adoção do cadinho de Au, buscou-se na literatura vidros sintetizados nesse tipo de cadinho, para ter referências no ajuste das temperaturas. O resultado dessa pesquisa levou ao estudo da incorporação de nano-partículas de Au provenientes do próprio cadinho, servindo como mais uma opção de incorporação de nano-partículas metálicas aplicadas na fotoluminescência de íons lantanídeos presentes em vidros.

4.1. ATIVIDADES DE PESQUISA DO PÓS DOUTORADO

Dividimos as atividades de pesquisa durante o pós-doutorado em cinco trabalhos correlatos:

A. Investigação da influência do Na_2O nas propriedades ópticas e estruturais do vidro composto pelo sistema ternário TZN;
B. A contribuição/influência do íon Nd^{3+} sobre as emissões do Eu^{3+} incorporados no vidro TZN;
C. Estudo da presença de nano-partículas de Au em vidros TZN, provenientes do próprio cadinho de Au;
D. Geração de luz branca em vidros TZN co-/tri-dopados com $Tb^{3+}/Eu^{3+}/Dy^{3+}$;

E. Geração de luz branca devido à dopagem de nano-partículas de Ag nos vidros TZN co-/tri-dopados com $Tb^{3+}/Eu^{3+}/Dy^{3+}$

SÍNTESES

Sínteses das amostras

A composição dos vidros analisados no **trabalho A** (descrito no item 4.1) foi regida pela regra (em mol%) 75 TeO_2 – (25-x) ZnO – x Na_2O, onde x = 0, 5, 10, 15, 20 mol%. Os vidros obtidos foram registrados como TZN-0, TZN-5, TZN-10, TZN-15 e TZN-20. Os reagentes precursores foram pesados e a mistura de 4g foi homogeneizada durante 30 minutos num almofariz de ágate. Na sequência a mistura foi posta no cadinho de Au, e submetida a uma temperatura de 300 °C durante 4 horas no interior de um forno cerâmica. Essa etapa foi necessária para reduzir a umidade que eventualmente possa poderia estar adsorvida na mistura reacional. Concluída a secagem, elevou-se a temperatura do forno para 770 °C, mantendo-a durante 90 minutos para a efetiva fusão da mistura. A seguir, o banho fundido foi vertido no interior de um molde de aço inoxidável pré-aquecido por volta de 30 °C abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g) durante 5 horas, para reduzir as tensões mecânicas devido ao rápido resfriamento da mistura. Na sequência a temperatura da amostra foi reduzida lentamente (2°C/min) até atingir a temperatura ambiente. Por fim, elas foram cortadas e polidas, apresentando uma excelente transparência e qualidade óptica, estando aptas para caracterização.

As etapas de secagem e fusão, com as temperaturas descritas aqui foram as mesmas empregadas nos **trabalhos B** e **D**.

Síntese da amostra (trabalho C)

A amostra do trabalho C, referente à incorporação de nano-partículas de Au seguiu uma etapa complementar daquela descrita no item anterior. Uma vez que os vidros estavam prontos, os mesmo foram triturados, e refundidos à 600 °C rapidamente, vertidos e recozidos novamente. O resultado foi a presença da cor azulada.

CARACTERIZAÇÕES

Espectroscopia de absorção

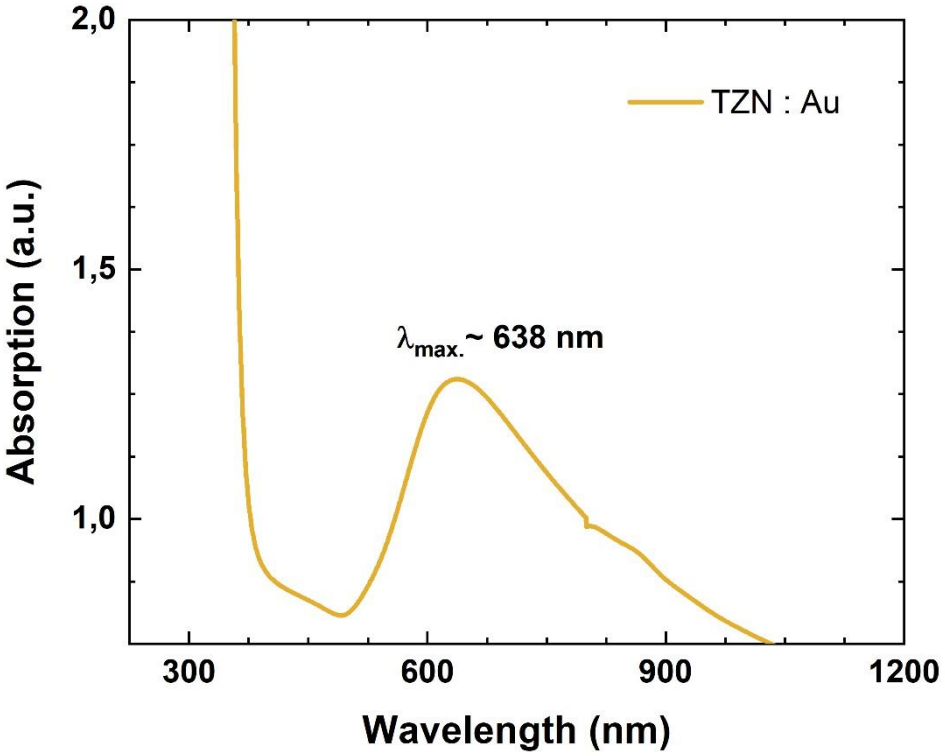

Figura 1 – Espectro de absorção da amostra de vidro TZN recozida à 600 °C referente ao **trabalho C**. Em destaque o pico (aproximado) da banda de absorção. O resultado sugere a evidência da incorporação de nano-partículas de Au na matriz vítrea.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Índice de refração e medida da densidade

Espalhamento Raman

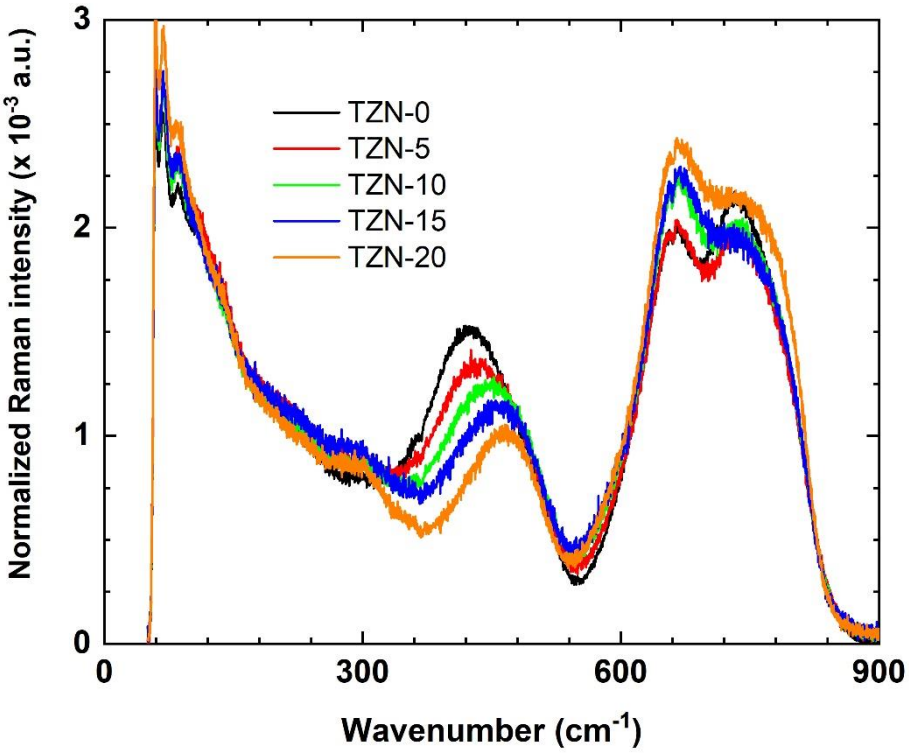

Figura 2 – Espectros de espalhamento Raman comparados das amostras TZN, referente ao **trabalho A.**

Fonte: Elaborada pelo autor

Espectroscopia de Fotoluminescência

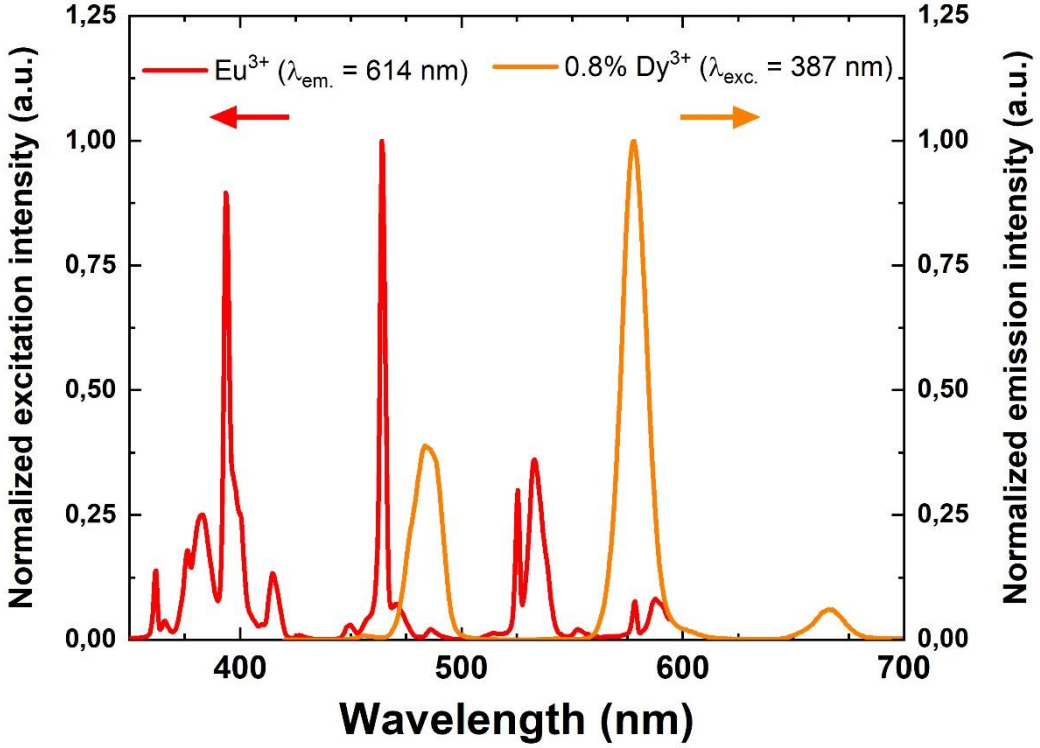

Figura 3 – Superposição dos espectros de excitação do Eu^{3+} (linha vermelha) e de emissão do Dy^{3+} (linha laranja) referente ao **trabalho D**

Fonte: Elaborada pelo autor

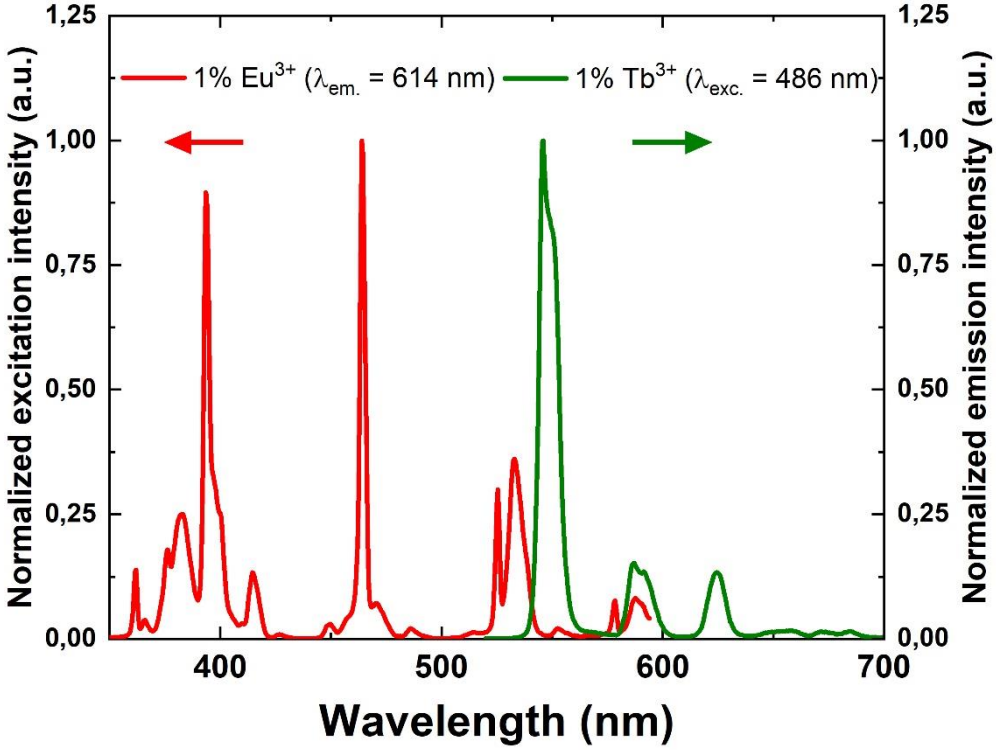

Figura 4 - Superposição dos espectros de excitação do Eu^{3+} (linha vermelha) e de emissão do Tb^{3+} (linha verde) referente ao **trabalho D.**

Fonte: Elaborada pelo autor

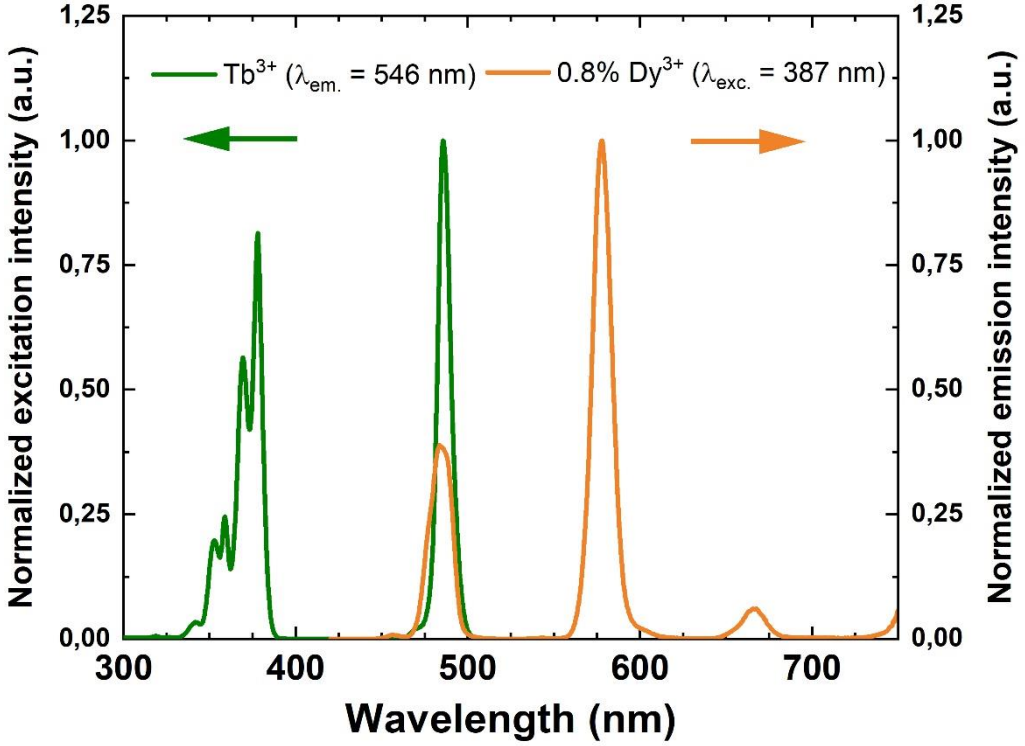

Figura 5 - Superposição dos espectros de excitação do Tb^{3+} (linha verde) e de emissão do Dy^{3+} (linha laranja) referente ao **trabalho D.**

Fonte: elaborada pelo autor

4.2. PRODUÇÃO ACADÊMICA E BIBLIOGRÁFICA DO PERÍODO

ARTIGOS ACEITOS PARA PUBLICAÇÃO

BERNO, A.E. et al. *Recycled rare Earth ions from waste in Borogermanate glasses for magneto-optical applications*. **Chemistry – An Asian Journal** (2025) **DOI: 10.1002/asia.202401613**

APRESENTAÇÕES DE TRABALHOS EM CONGRESSO

SILVA, O.B., NALIN, M. *Improvement of White light generation from triply Nd3+ - Eu3+ - Yb3+ doped TZN glasses by surface plasmon resonance*. **XXII B-MRS Meeting** (Santos, SP - 2024)