

VIDROS $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ DOPADOS COM Yb^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} E NANOPARTÍCULAS: INFLUÊNCIA NA SINTONIZAÇÃO DA LUZ

LUCIANA REYES PIRES KASSAB¹; RAPHAEL DE CARVALHO GONÇALVES²

¹Fatec São Paulo – Departamento de Ensino Geral

²Fatec São Paulo – Coordenadoria de Microeletrônica
luciana.kassab@fatec.sp.gov.br

TeO₂-ZnO glasses doped with Yb³⁺, Ho³⁺, Tm³⁺ and nanoparticles: influence on light tuning

Eixo Tecnológico: *Controle e Processos Industriais*

Resumo

Este trabalho apresenta resultados de vidros teluritos ($\text{TeO}_2\text{-ZnO}$) dopados com íons de Tm^{3+} , Ho^{3+} e Yb^{3+} e nanopartículas (NPs) cristalinas (Ag e TiO_2), para aplicações em fotônica. A fusão dos reagentes seguida de resfriamento rápido foi usada para produção das amostras. A presença das NPs foi identificada por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução. As medidas de luminescência, com excitação em 980 nm, revelaram a sintonização da luz na região do visível para a amostra sem NPs e ainda mais abrangente para a amostra com NPs, com maior proximidade em relação ao branco puro. Tais alterações decorrem da contribuição dos efeitos plasmônicos das NPs de Ag e do posicionamento dos íons de terras-raras nos sítios de baixa simetria das NPs de TiO_2 na fase anatase. Este estudo demonstra o uso de NPs metálicas para controle da emissão de luz e pode ser usado em outras matrizes vítreas para diversas aplicações em fotônica.

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

Abstract

This work presents results of tellurite glasses ($\text{TeO}_2\text{-ZnO}$) doped with Tm^{3+} , Ho^{3+} , and Yb^{3+} ions and crystalline nanoparticles (NPs) (Ag and TiO_2) for photonic applications. Melting the reagents followed by rapid cooling was used to produce the samples. The presence of NPs was identified by high-resolution transmission electron microscopy. Luminescence measurements, with excitation at 980 nm, revealed light tuning in the visible region for the sample without NPs and even more comprehensive for the sample with NPs, with greater proximity to pure white. Such changes result from the contribution of the plasmonic effects of the Ag NPs and the positioning of rare earth ions in the low symmetry sites of the TiO_2 NPs in the anatase phase. This study demonstrates the use of metallic NPs to control light emission and can be used in other glass matrices for several photonic applications.

Key-words: Glasses, Photonics, Rare-Earth, White light, Nanoparticles.

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, mediada por concentração adequada de NPs de Ag, 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 também justifica o presente estudo [2].

Tem 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 NPs metálicas, como aumento da luminescência em processos de conversão ascendente [3,4], cobertura para células solares [4], dispositivos de memória [6], dentre outras.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

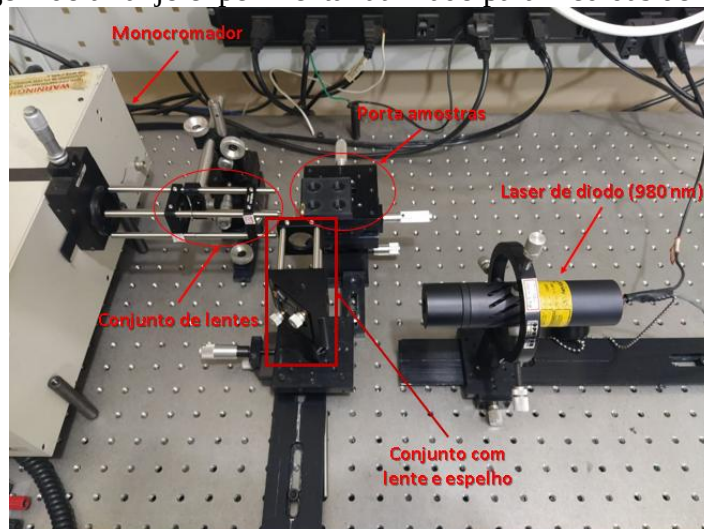
As amostras vítreas foram produzidas pelo método de fusão seguido de resfriamento rápido, usando TeO_2 , ZnO , Tm_2O_3 , Ho_2O_3 , Yb_2O_3 , TiO_2 e AgNO_3 como reagentes, balança analítica, cadinho de platina pura, molde de latão, forno do tipo mufla, cortador de vidro e politriz. Um arranjo experimental formado por um laser de diodo operando em 980 nm, conjunto de lentes e espelho, porta amostra, monocromador e detector no visível, foi utilizado para realizar as medidas de luminescência.

2.2. Metodologia

Foram fabricadas duas amostras usando a matriz (em % de peso) $85\text{TeO}_2 - 15\text{ZnO}$. A amostra referência foi dopada com $0,75\text{Tm}_2\text{O}_3/0,1\text{Ho}_2\text{O}_3/2,0\text{Yb}_2\text{O}_3$ e a amostra 1 com $0,75\text{Tm}_2\text{O}_3/0,1\text{Ho}_2\text{O}_3/2,0\text{Yb}_2\text{O}_3/0,2\text{TiO}_2/0,2\text{AgNO}_3$. Os reagentes foram fundidos a 835°C em cadinho de platina pura, e submetidos a resfriamento rápido em molde de latão pré-aquecido a 320°C por 2 horas para alívio das tensões internas, etapa essencial para evitar fragilidade e possíveis trincas durante o polimento. Após o polimento, a Amostra 1 passou por um tratamento térmico adicional a 320°C por 12 horas para a nucleação das nanopartículas (NPs) de Ag e TiO_2 , seguindo procedimento anterior do grupo [3,4]. Esse tratamento, realizado em temperatura inferior a 500°C , garantiu a formação de NPs cristalinas de TiO_2 na fase anatase, que normalmente aumentam a luminescência dos íons de terras raras. Temperaturas superiores a 500°C levariam à formação da fase rutilo, que tende a reduzir a luminescência dos íons de terras raras [2].

As medidas de absorção óptica foram realizadas nas regiões do visível e do infravermelho próximo utilizando um espectrômetro da *Ocean Optics*. As medidas de luminescência foram realizadas com arranjo experimental, mostrado na Fig. 1, variando a potência de 10,70 mW a 141,6 mW. Para identificar os elementos presentes na amostra foi utilizado microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução.

Fig. 1 - Imagem do arranjo experimental utilizado para medidas de luminescência.

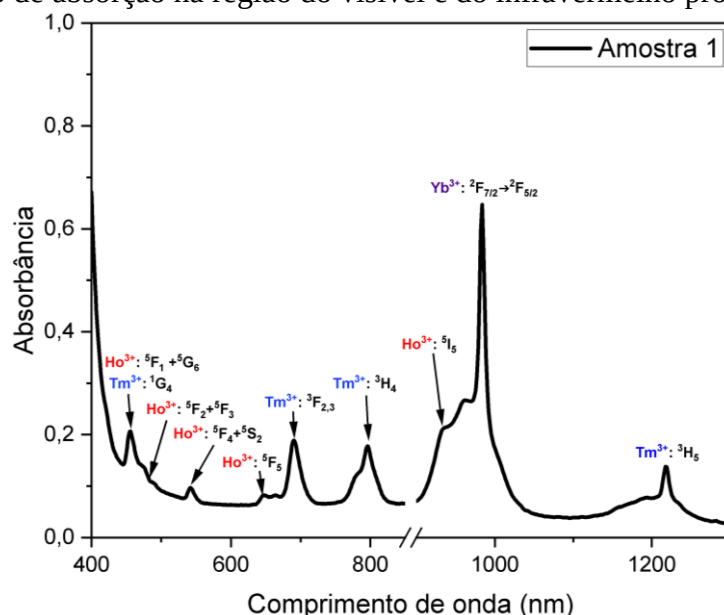


Fonte: (KASSAB, 2025).

3. Resultados e Discussão

A Fig. 2 apresenta as bandas de absorção associadas às transições eletrônicas dos íons de terras-raras e corroboram a incorporação dos íons de terras-raras na forma trivalente, para a amostra 1; resultado equivalente foi obtido para a amostra referência.

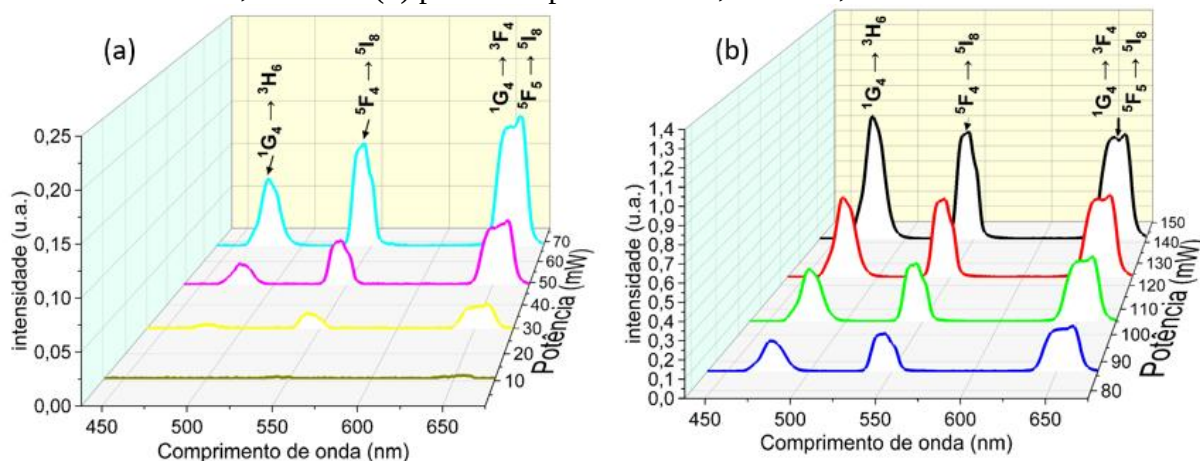
Fig. 2 - Espectro de absorção na região do visível e do infravermelho próximo (amostra 1).



Fonte: (KASSAB, 2025).

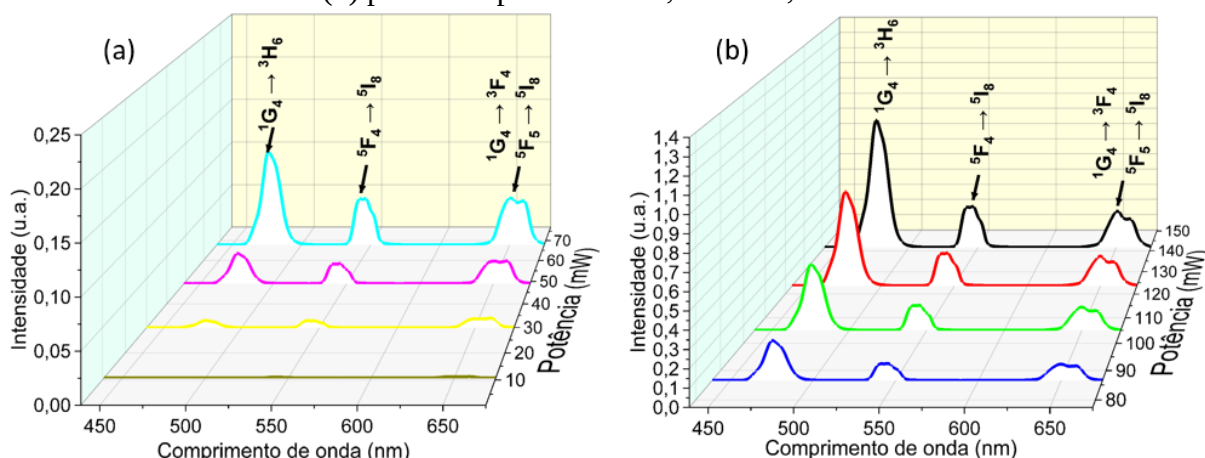
Os resultados de emissão são mostrados na Fig. 3 e Fig. 4, para a amostra referência e amostra 1, respectivamente, para excitação em 980 nm, usando diferentes potências. Notam-se bandas associadas às transições eletrônicas dos íons de Tm^{3+} ($^1G_4 \rightarrow ^3H_6$: 477 nm e $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$: 650 nm) e dos íons de Ho^{3+} ($^5F_4 \rightarrow ^5I_8$: 550 nm e $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$: 650 nm). Cabe acrescentar o papel dos íons de Yb^{3+} (980 nm) como eficiente doador de energia para os outros dois íons de terras-raras [7].

Fig. 3 - Resultados de luminescência da amostra referência para (a) baixas potências: 10,70 – 67,70 mW e (b) para altas potências: 86,50 – 141,60 mW.



Fonte: (KASSAB, 2025).

Fig. 4 - Resultados de luminescência da amostra 1 para (a) baixas potências: 10,70 – 67,70 mW e (b) para altas potências: 86,50 – 141,60 mW.



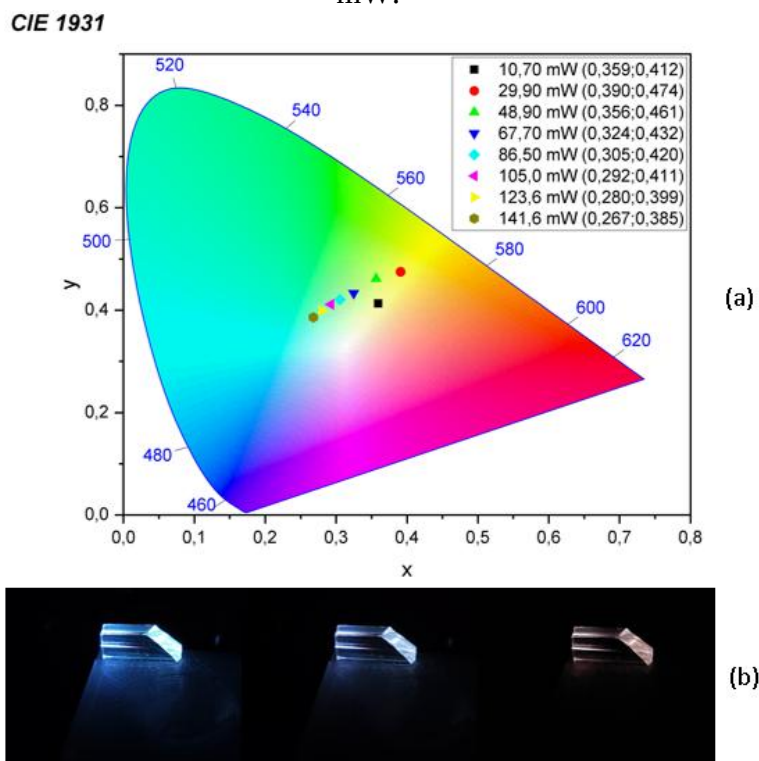
Fonte: (KASSAB, 2025).

A partir dos resultados de emissão, é possível obter as coordenadas (x, y) no diagrama de cromaticidade CIE, que indicam a cor da luz emitida para cada potência de excitação. Na Fig. 5, são apresentados o diagrama de cromaticidade e imagens da amostra referência, emitindo luz para uma excitação de 980 nm, variando a potência entre 10,70 mW e 141,6 mW. A Fig. 6 ilustra os resultados para a amostra 1. Observou-se uma sintonização da luz desde a região verde até a região do amarelo para a amostra referência. Além disso, a amostra 1 apresenta uma sintonização de luz mais abrangente, indo da região do azul até a região do amarelo, aproximando-se mais do branco puro ($x=0,33$ e $y=0,33$).

Essas alterações são atribuídas à contribuição dos efeitos plasmônicos das NPs de Ag e ao posicionamento dos íons de terras-raras nos sítios de baixa simetria das NPs de TiO₂ na fase anatase. Foi reportado na literatura que é a proximidade entre o comprimento de onda dos íons terras-raras e aquele associado à banda de absorção do plasmon que favorece o aumento da luminescência devido ao efeito do aumento do campo local. Além disto, as emissões dos íons de terras-raras mais influenciadas pelas NPs metálicas, são aquelas cujos comprimentos de onda estão mais próximos da banda de absorção do plasmon (no caso das NPs de prata a referida banda está no intervalo 420-500 nm), o que explica o aumento a luminescência em 477 nm da amostra 1 quando comparada com a amostra referência [8]. Também foi demonstrada na literatura a influência das NPs de TiO₂, na fase anatase, no processo de conversão ascendente dos íons de Er²⁺ [2].

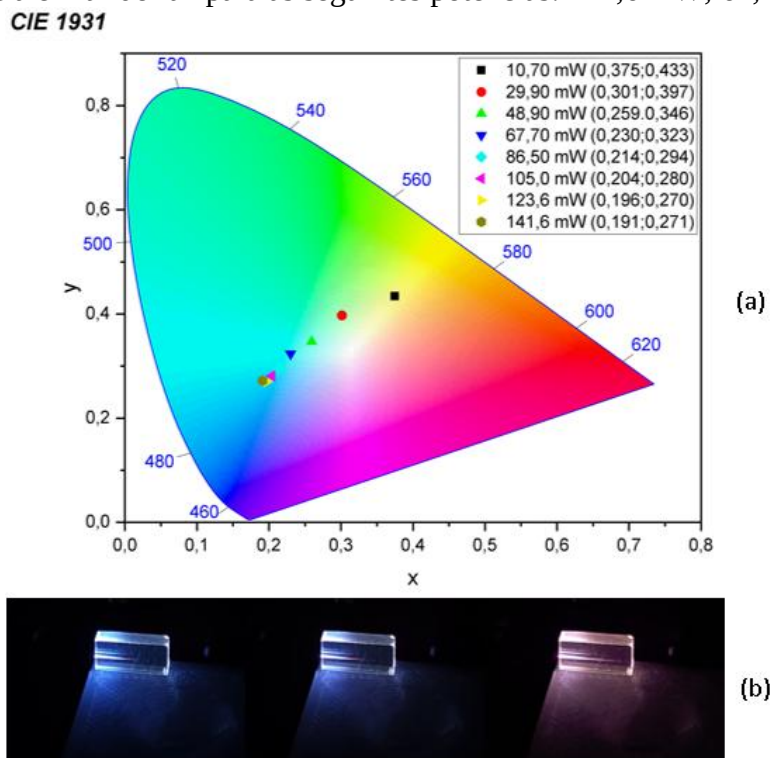
Anais da VIII Mostra de Docentes em RJ

Fig. 5 - (a) Diagrama de cromaticidade da amostra referência para excitação em 980 nm, (b) amostra referência emitindo luz para as seguintes potências: 141,6 mW; 67,7 mW e 10,7 mW.



Fonte: (KASSAB, 2025).

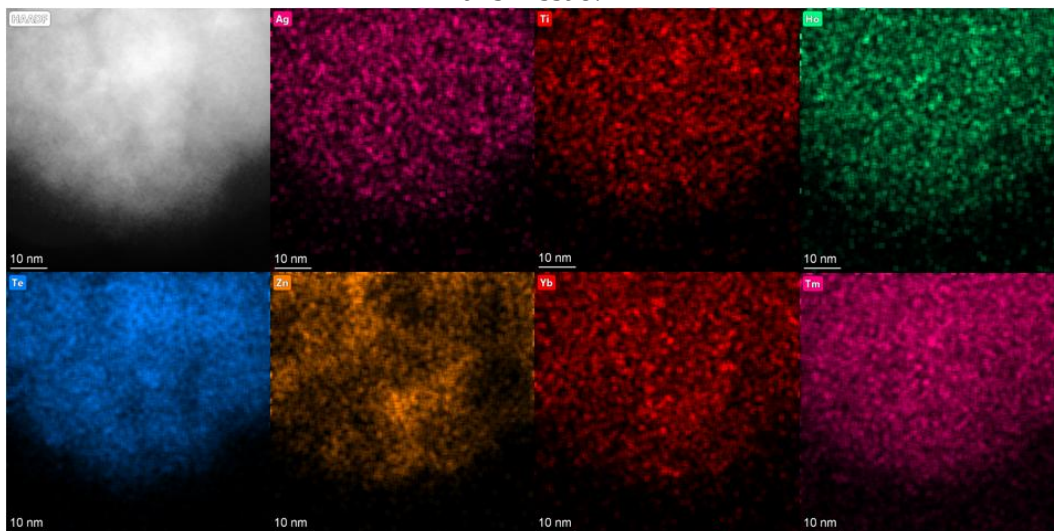
Fig. 6 - (a) Diagrama de cromaticidade da amostra 1 para excitação em 980 nm, (b) amostra referência emitindo luz para as seguintes potências: 141,6 mW; 67,7 mW e 10,7 mW.



Fonte: (KASSAB, 2025).

Medidas de varredura feitas com microscópio eletrônico de transmissão mostram a distribuição homogênea dos elementos da matriz, das terras-raras e das NPs metálicas e dielétricas, conforme apresentado na Fig. 7.

Fig. 7 - Imagens de varredura da amostra 1 realizadas com Microscópio Eletrônico de Transmissão.



Fonte: (KASSAB, 2025).

4. Considerações finais

Os resultados obtidos 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 do comportamento da amostra 1 em relação à 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 mais abrangente cobre, inclusive, a região do azul e aproxima-se mais do branco puro ($x=0.33$ e $y=0.33$). Tais alterações decorrem da contribuição simultânea, dos efeitos plasmônicos das NPs de Ag e do posicionamento dos íons de terras-raras nos sítios de baixa simetria das NPs de TiO_2 na fase anatase. Os resultados demonstram também que as amostras possuem aplicações em LEDs e displays operando em uma ampla região do espectro visível de cores. As amostras estudadas têm aplicações em uso de ambientes de trabalho (hospitais, cozinhas, laboratórios), para potências superiores a 67,7 mW (amostra 1) e 86,50 mW (amostra referência), pois as cores emitidas são referentes ao branco frio; para potências inferiores a estes valores, as cores emitidas referem-se ao branco quente que é adequado para ambientes de descanso (sala de estar, dormitórios).

Agradecimentos

Ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Fotônica/CNPq (INCT/CNPq, Processo: 465.763/2014) pela compra de materiais permanentes e de consumo e ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano/CNPEM) pelo uso do microscópio eletrônico de transmissão.

Referências

- [1] CAMILO, M. E. *et al.* White light generation controlled by changing the concentration of silver nanoparticles hosted by Ho³⁺/Tm³⁺/Yb³⁺ doped GeO₂-PbO glasses. **Journal of alloys and compounds**, v. 644, p. 155-158, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.04.108>.
- [2] GUNJI, R. M. *et al.* Influence of the TiO₂ nanoparticles on upconversion luminescence of Er³⁺-doped and Er³⁺/Yb³⁺-codoped GeO₂-PbO glasses. **Journal of Luminescence**, v. 251, p. 119240, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119240>.
- [3] DE CAMPOS, V. P. P. *et al.* Infrared-to-visible upconversion emission in Er³⁺ doped TeO₂-WO₃-Bi₂O₃ glasses with silver nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 112, n. 6, 2012. <https://doi.org/10.1063/1.4754468>.
- [4] DE ASSUMPÇÃO, T. A. A. *et al.* Frequency upconversion properties of Tm³⁺ doped TeO₂-ZnO glasses containing silver nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 536, p. S504-S506, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.12.078>.
- [5] GARCIA, J. A. M. *et al.* Efficiency boost in Si-based solar cells using tellurite glass cover layer doped with Eu³⁺ and silver nanoparticles. **Optical Materials**, v. 88, p. 155-160, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.11.028>.
- [6] BONTEMPO, L.; DOS SANTOS FILHO, S. G.; KASSAB, L. R. P. Conduction and reversible memory phenomena in Au-nanoparticles-incorporated TeO₂-ZnO films. **Thin Solid Films**, v. 611, p. 21-26, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.04.046>.
- [7] BOMFIM, F. A. *et al.* Effect of the ytterbium concentration on the upconversion luminescence of Yb³⁺/Er³⁺ co-doped PbO-GeO₂-Ga₂O₃ glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, n. 42-44, p. 4755-4759, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.04.033>.
- [8] KASSAB, L. R. P. *et al.* Energy transfer and frequency upconversion in Yb³⁺-Er³⁺-doped PbO-GeO₂ glass containing silver nanoparticles. **Applied Physics B**, v. 94, p. 239-242, 2009. <https://doi.org/10.1007/s00340-008-3249-2>.