



Efeito da alta pressão em vidros germanato de chumbo dopados com Pr³⁺

João Vitor Oliveski Mesquita
Orientadora: Naira Maria Balzaretti

Introdução

Vidros de óxidos de metais pesados são materiais de interesse para a fabricação de dispositivos fotônicos como lasers, fibras óticas e células solares. Vidros germanatos apresentam baixas energias de fônon e boa solubilidade para íons terra-rara, o que faz com que estas matrizes sejam boas candidatas para hospedarem estes íons como dopantes. Além da solubilidade e da energia de fônon, é interessante notar que estas matrizes também apresentam alto índice de refração, alta transparência na região do visível e do infravermelho e boa estabilidade térmica. A partir disso, investigamos os efeitos das mudanças de concentração entre os componentes da matriz vítrea (GeO₂ - PbO) e a aplicação de altas pressões (até 8 GPa) nas propriedades estruturais, térmicas e óticas dos vidros.

Experimental

Foram confeccionados lotes de vidros germanato de chumbo a partir dos pós dos óxidos GeO₂, PbO e Pr₂O₃ com composições apresentadas na tabela abaixo:

Identificação	GeO ₂ (mol%)	PbO (mol%)	Matriz Ge-Pb (mol%)	Pr ₂ O ₃ (mol%)
59-41	59	41	99	1
50-50	50	50	99	1

Note que os dois lotes têm a mesma concentração do dopante terra-rara e apenas é variada a proporção dos componentes da matriz vítrea.

Após misturados, os pós reagentes são levados ao forno elétrico para que seja feita a fusão a 1200 °C. Após 2 horas nesta temperatura, é feito o quenching do líquido para a formação do vidro (método *melt and quenching*).

Após passarem pelo processo de annealing (tratamento térmico usado para reduzir as tensões residuais internas do vidro devidas ao quenching) foi feita medida de difração de raios X para confirmar o caráter amorfo do material. As amostras de 59-41 foram confirmadas como amorfas e então cortadas e retificadas para terem formato cilíndrico com 3 mm de diâmetro e 2,6 mm de altura. As amostras de 50-50 apresentaram picos cristalinos no DRX e portanto foram refundidas e a temperatura de annealing foi reduzida. O lote então apresentou heterogeneidades e descartado. Outro lote mais recentemente foi confeccionado e após ser refundido saiu finalmente amorfo no DRX.

A aplicação da alta pressão é feita utilizando um sistema de bigornas de Bridgman e prensa hidráulica de 400 tonf. É utilizado como meio transmissor de pressão nitreto de boro hexagonal e bismuto como calibrante para 7,7 GPa e itérbio para 4 GPa. O formato cilíndrico e as dimensões das amostras se dão pela montagem da gaxeta cerâmica.

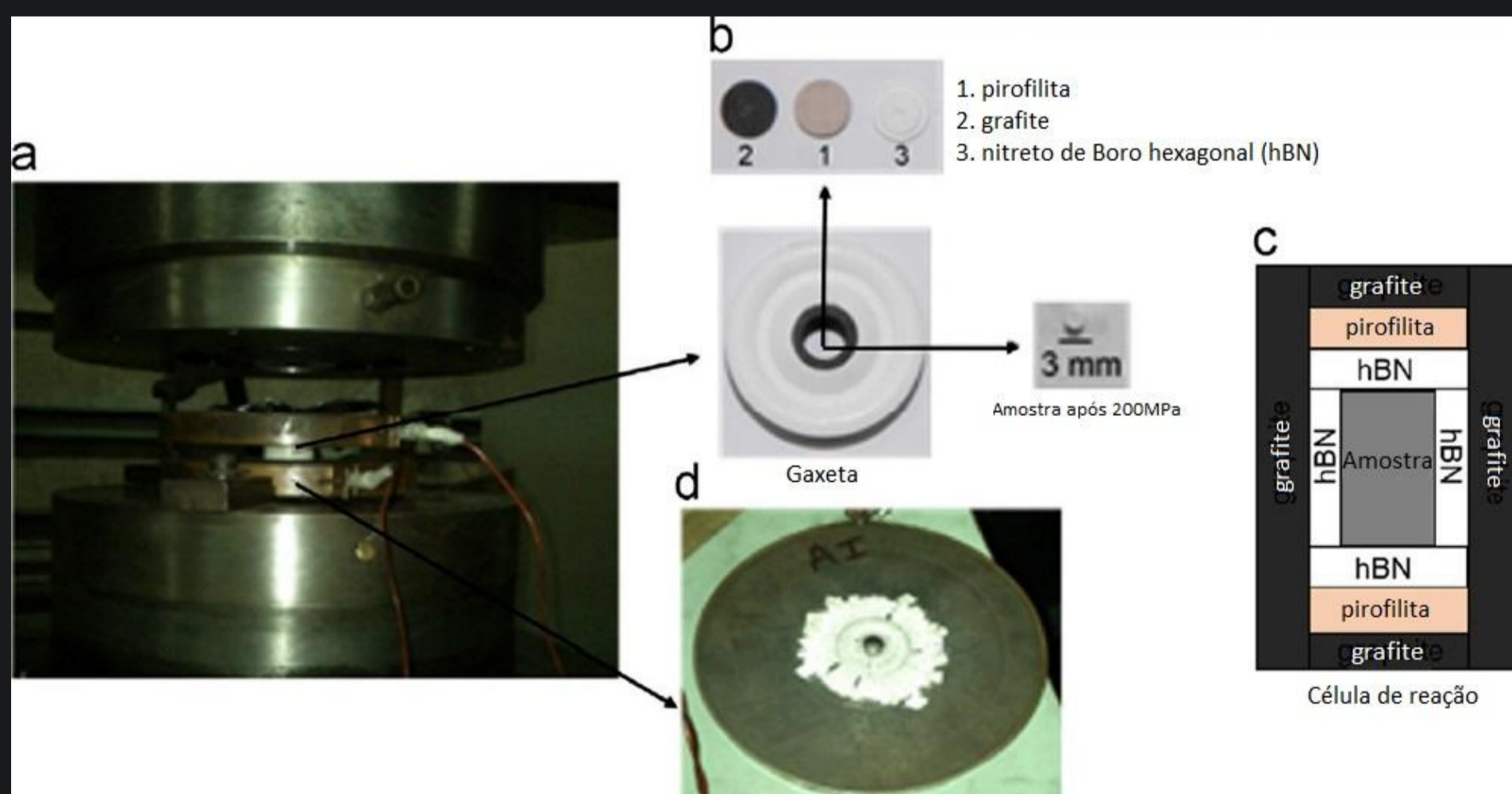


Figura 1: a) Esquema da montagem das câmaras de Bridgman com a gaxeta cerâmica; b) Montagem da célula de reação dentro da gaxeta; c) O cilindro de grafite é utilizado como meio condutor para a calibração por pontos fixos (neste caso transição do bismuto a 7,7 GPa) e aquecimento por efeito Joule em caso de experimentos em alta temperatura e pressão; Os discos de pirofilita são utilizados pela sua dureza e transmitem força para a célula de hBN, que transmite pressão e isola a amostra eletricamente; d) Foto da gaxeta após o processamento em alta pressão. Note que a célula de reação apenas é compactada em um processamento ídico, sugerindo que a pressão aplicada foi quase-hidroestática.

Depois de aplicar pressão por 5 minutos, a pressão é reduzida gradualmente até 1 atm e então a gaxeta é desmontada com cuidado para retirar a amostra de dentro e então ser analisada. As medidas relativas às amostras de alta pressão são feitas todas *ex situ*.

Resultados

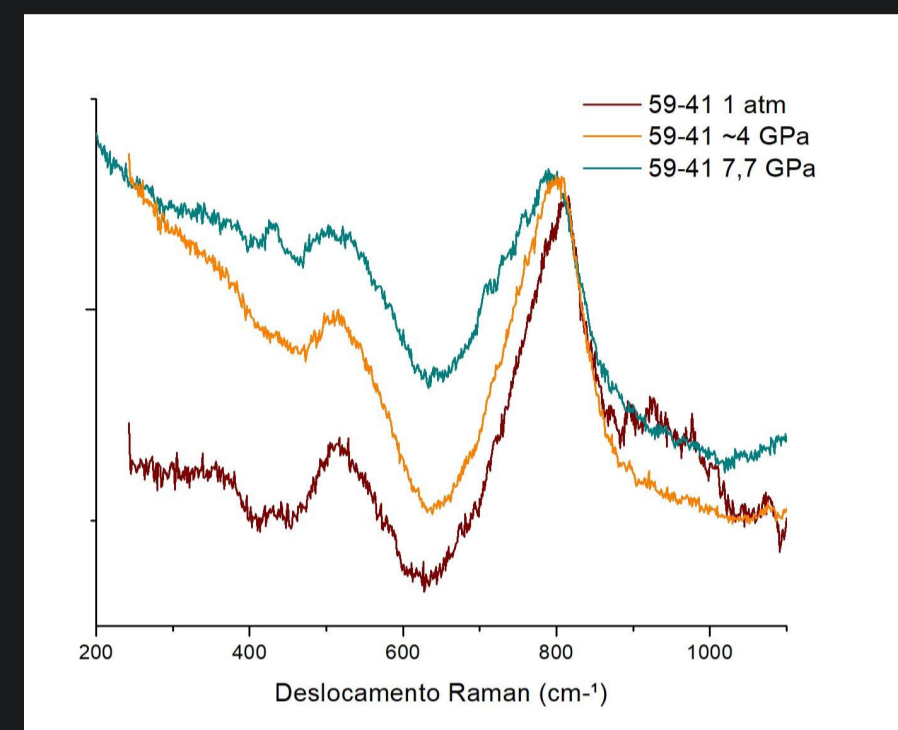


Figura 2: Deslocamento Raman para as amostras 59-41. Note o deslocamento da banda em torno de 800 cm⁻¹. Isto se deve ao aumento da população de octaedros de GeO₆ e a diminuição da população de tetraedros de GeO₄^{1,2}.

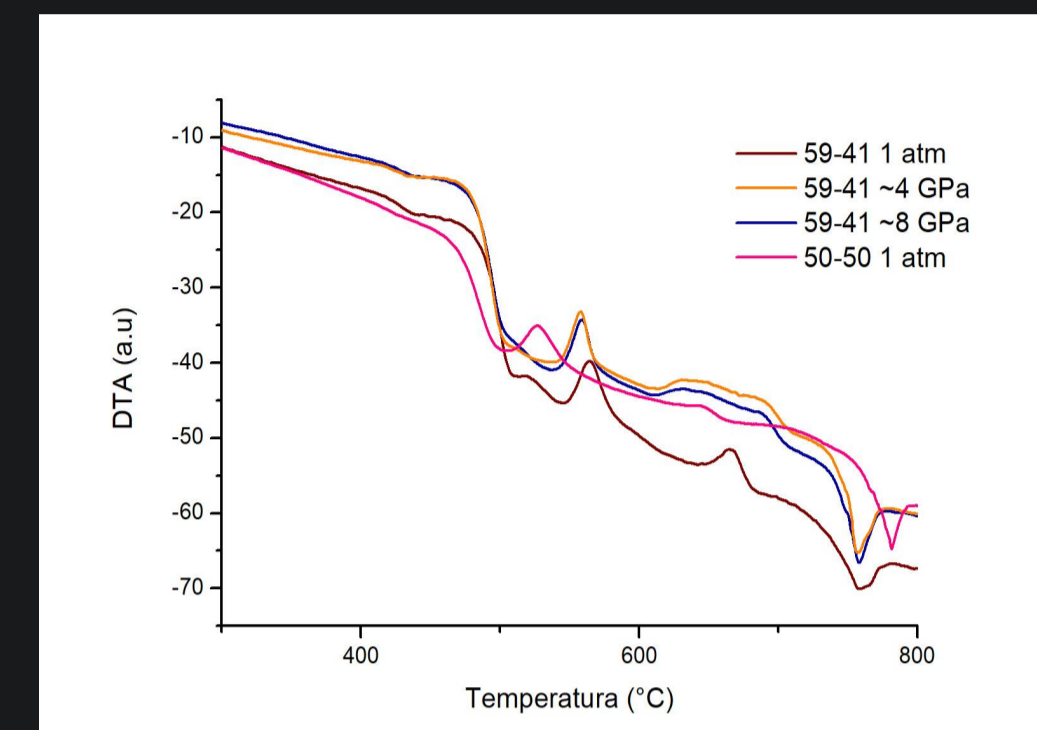


Figura 3: DTAs feitos com o pó das amostras 59-41 antes e depois do processamento sob alta pressão e da amostra de 50-50 virgem. As temperaturas de transição vítrea T_g foram identificadas como 427 °C para as de 59-41 e 421 °C para a de 50-50. A incerteza da medida não permite identificar mudança na T_g devido à aplicação da pressão.

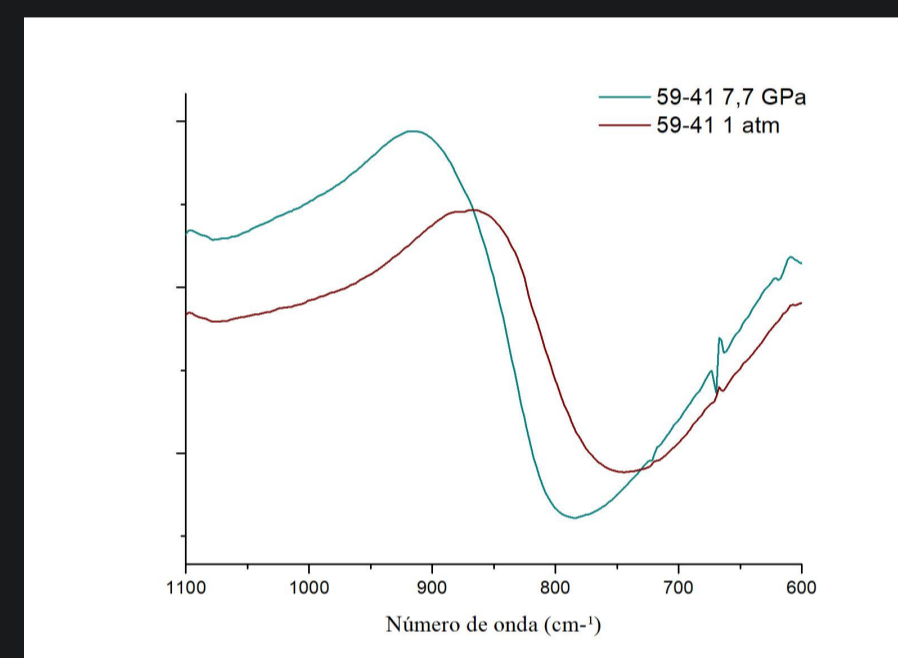


Figura 4: Medida de FTIR (espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier) das amostras 59-41 antes e depois de processamento sob alta pressão. Essa medida é complementar ao espectro Raman e o deslocamento da banda em 784 cm⁻¹ corresponde ao mesmo aumento na população de GeO₆.

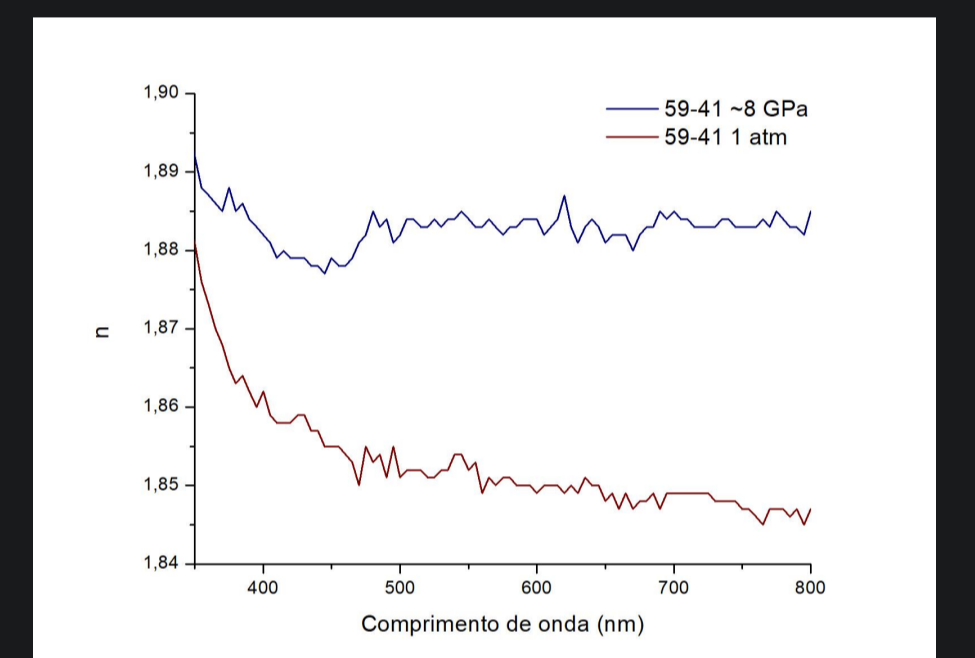


Figura 5: Medida do índice de refração das amostras de 59-41 antes e depois do processamento em alta pressão. Note que como é de se esperar devido a dependência do índice de refração com a densidade, o índice de refração aumenta após a aplicação da pressão.

As amostras indicadas com “~8 GPa” e “~4 GPa” foram processadas sob alta pressão mas suas calibrações apresentaram problemas. Inicialmente seria feito 7,7 GPa, mas a relação sinal-ruído ficou ruim provavelmente devido à confecção do calibrante, o que fez com que não se notasse a transição de 7,7 GPa a tempo de parar o aumento da pressão de óleo. Foi estimado por outra curva de calibração em outro experimento que a pressão aplicada a amostra foi cerca de 8 GPa. O mesmo ocorreu para a amostra de ~4 GPa, mas neste caso a pressão foi estabilizada rapidamente, ficando próximo de 4 GPa.

Conclusão e próximos passos

As medidas do deslocamento das bandas do Raman, das bandas do FTIR e do aumento no índice de refração dos vidros 59-41 mostram que a matriz vítrea passa por transformações irreversíveis sob alta pressão. O DTA mostra que a aplicação da pressão nas amostras de 59-41 induz mudanças na matriz vítrea de tal maneira que a temperatura de cristalização de 546 °C a 1 atm se desloca para 542 °C para ~4 GPa e 540 °C para ~8 GPa. Até a confecção deste pôster não foi possível analisar devidamente o DTA coletado para o lote de 50-50, mas já foi possível identificar que a mudança na concentração de PbO causou uma variação na temperatura de transição vítrea de 427 °C no lote 59-41 para 421 °C. Além disso, a estabilidade térmica do vidro diminui, visto que o primeiro pico de cristalização apresentado no DTA é em 507 °C.

A seguir, pretende-se refazer as medidas de índice de refração para os vidros 59-41 processados sob alta pressão e o DTA. O lote 50-50 ficou pronto pouco antes da submissão desse pôster e portanto não foram feitas medidas de índice de refração, espectro Raman ou FTIR. Pretende-se fazer estas medidas antes e depois do processamento sob alta pressão. Além disso, vamos mapear as fases cristalinas que se formam nos dois lotes através de tratamentos térmicos em cada pico de cristalização apresentado nos DTA.

Referências

- [1] A. Herrera; A. Becerra; N. M. Balzaretti. Novel NIR emission 4G5/2 to 6F11/2 and efficient multichannel emissions of Sm³⁺ doped GeO₂-PbO glass. J. Lumin. 2017, 188, 193–198
- [2] A. Herrera; N. M. Balzaretti. Effect of High Pressure in the Luminescence of Pr³⁺ Doped Ge₂₀-PbO Glass Containing Au Nanoparticles. J. Phys. Chem. C 2018, 122, 49, 27829-27835