UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS DEPARTAMENTO DE FÍSICA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

NICOLAZ BORDAN ARANDA

## ESTUDO DO PROCESSO DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA ENTRE OS ÍONS Ce<sup>3+</sup> E Yb<sup>3+</sup> NA MATRIZ LSCAS PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES

Maringá 2018 NICOLAZ BORDAN ARANDA

# ESTUDO DO PROCESSO DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA ENTRE OS ÍONS Ce<sup>3+</sup> E Yb<sup>3+</sup> NA MATRIZ LSCAS PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES

Tese apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de doutor.

Orientador(a): Dr. Jurandir Hillmann Rohling Coorientador(a): Dr. Luis Humberto da Cunha Andrade

#### Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP) (Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

Aranda, Nicolaz Bordan A662e Estudo do processo de transferência de energia entre os íons Ce3+ E Yb3+ na matriz lscas para aplicação em células solares / Nicolaz Bordan Aranda. - Maringá, 20118. 82 f.; Il. Color., figs. , tabs. Orientador: Prof. Dr. Jurandir Hillmann Rohling. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro..., Departamento..., Programa de Pós-Graduação em..., 2011 1. Assunto. 2. Assunto. I. Sobrenome, nome, orient. II. Universidade Estadual de Maringá... III. Título. 621 CDD 21.ed.

> 10.066 Cicilia C. Maria

#### NICOLAZ BORDAN ARANDA

## ESTUDO DO PROCESSO DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA ENTRE OS ÍONS Ce<sup>3+</sup> E Yb<sup>3+</sup> NA MATRIZ LSCAS PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES

Tese apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de doutor.

Aprovado em:

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Jurandir Hillmann Rohling (orientador) Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. Luis Humberto da Cunha Andrade (coorientador) Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul

> Prof. Dr. Sandro Marcio de Lima Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul

> > Prof. Dr. Antônio Medina Neto Universidade Estadual de Maringá

> > Prof. Dr. Marcelo Sandrini Universidade Estadual de Maringá

#### AGRADECIMENTOS

Eu agradeço a Deus pelo dom da vida, pela saúde e por todo bem que dele tenho recebido, pela nova oportunidade dada a cada dia. Agradeço a minha família pelo apoio incondicional, a minha esposa Alessandra por estar ao meu lado em todos os momentos.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Jurandir, pela paciência e por toda ajuda e suporte que tem me dado desde o mestrado, e mesmo sem conhecer minha formação e maneira de trabalhar ter aceitado o desafio de me orientar.

Agradeço aos professores Antônio Medina Neto, Franciele Sato, Luís Roberto Evangelista, Rênio Mendes, Wilson Weinand, Erwin Kaminski, Nelson Astrath, e todos os demais professores do PFI-UEM, pela colaboração que deram para a minha formação.

Em especial ao professor Medina pelo apoio nos laboratórios e por toda ajuda na discussão dos resultados.

Aos professores da UEMS, Luís Humberto da Cunha Andrade, meu coorientador, e Sandro Marcio Lima, por todo o apoio que me deram no desenvolvimento do trabalho desenvolvido nos laboratórios do GEOF-UEMS e na discussão dos resultados, além da amizade de longa data, desde a minha graduação.

A todos amigos que fiz na pós graduação: Robson Muniz, Fábio Hegeto, Rogério Pezarini, Gutierrez Morais, Giselly Bianchi, Marcelo Sandrini, Vinicius Mariucci, Renato Guimarães, Leandro Santana, Leandro Herculano, Vitor Zanuto, Denise Alanis, Odair Gonçalves, Ludmila Magalhães, Otavio Capeloto, Patrick Simionário, Tayla Barangan, e todos os demais que passaram pelo PFI durante todos esses anos. Em especial ao Robson e Fabio, pela grande ajuda durante a preparação das amostras, e ao Marcelo e Giselly por "revezarem" conosco no horário do almoço.

As secretárias Akiko e Mônica, por todo o suporte que deram na secretaria durante toda a minha formação.

A todo o PFI-UEM por oferecer o programa de pós graduação. As agências de fomento FINEP, pela infraestrutura, ao CNPq, CAPES e Fundação Araucária pelos projetos e bolsas de estudo.

"Porque nós somos de ontem, e nada sabemos; porquanto nossos dias sobre a terra são como a sombra."

Jó 8:9

#### **RESUMO**

O investimento em fontes renováveis de energia, como energia solar, está em expansão em todo o mundo. A conversão de energia solar em energia elétrica se dá por meio de células fotovoltaicas, que possui uma eficiência experimental de 15% e limite teórico de 30%. Partindo dessa limitação, cada vez mais se tem buscado meios de aumentar a eficiência desse sistema. Uma das maneiras propostas é utilizando materiais capazes de modificar o espectro solar, conhecidos como foto conversores. É conhecido que o espectro de absorção do silício, material utilizado nessas células, e o espectro solar não coincidem de uma maneira eficiente, logo, os foto conversores atuam da seguinte maneira: transferem a energia de regiões do espectro solar onde a célula não é eficiente para regiões onde sua eficiência é maior. Neste trabalho foi proposto investigar vidros aluminossilicatos de cálcio com baixa concentração de sílica codopados com Ce<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> para atuar como foto conversor, transferindo energia do ultravioleta e visível para o infravermelho, onde a célula apresenta maior eficiência. Foram produzidas oito amostras LSCAS dopadas com 1% CeO<sub>2</sub> e co-dopadas com 0 a 8% de Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em porcentagem de massa, e investigado o processo de transferência desses íons utilizando técnicas fototérmicas. Por meio dessas investigações verificou-se que embora exista um aumento de luminescência correspondente à emissão do Yb<sup>3+</sup> e diminuição na intensidade da luminescência referente ao  $Ce^{3+}$ , o tempo de vida do  $Ce^{3+}$  não se modifica, indicando que a energia responsável pela emissão do Yb<sup>3+</sup> não parte desse íon, ou seja, não ocorre transferência de energia entre Ce<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>. Analisando a absorção nas amostras foi verificado a existência de íons Yb<sup>2+</sup>, e como a absorção desse íon ocorre na mesma região que o Ce<sup>3+</sup>, compete com a absorção deste, reduzindo a emissão do mesmo. Na literatura existem relatos de transferência entre Yb<sup>2+</sup>-Yb<sup>3+</sup> em fósforos aluminatos, e esse processo ocorre via quantum cutting, com parte da energia dissipada na forma de fônons. Os resultados de lente térmica indicam um aumento no calor produzido nas amostras, colaborando com a hipótese de que este processo possa ocorrer no sistema estudado. Dessa maneira, foi verificado que nas amostras LSCAS co-dopadas com Ce3+-Yb3+ não há transferência de energia entre esses íons, provavelmente o aumento da emissão do  $Yb^{3+}$  se deve a energia transferida via  $Yb^{2+}$ .

Palavras-chave: células fotovoltaicas, LSCAS, Ce<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>, quantum-cutting.

### ABSTRACT

Investment in renewable energy sources, such as solar energy, is expanding worldwide. The conversion of solar energy into electrical energy takes place through photovoltaic cells, which has an experimental efficiency of 15% and a theoretical limit of 30%. Based on this limitation, they have been searched to increase the efficiency of this system. One of the ways proposed is to use capable materials to modify the solar spectrum, known as photoconverters. It is known that the absorption spectrum of silicon, material used in these cells, and the solar spectrum do not match efficiently, so the photo converters act as follows: they transfer the energy from regions of the solar spectrum where the cell is not efficient to regions where their efficiency is greater. In this work, it was proposed to investigate low silica calcium aluminosilicate glasses co-doped with  $Ce^{3+}-Yb^{3+}$  to act as a photo converter, transferring ultraviolet and visible energy to the infrared, where the cell presents higher efficiency. Eight LSCAS samples doped with 1% CeO<sub>2</sub> and co-doped with 0 to 8% of Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in mass percentage were produced and the energy transfer process investigated of these ions using photothermal techniques. It was verified that although there is an increase of luminescence corresponding to the emission of Yb<sup>3+</sup> and decrease in the intensity of the luminescence related to  $Ce^{3+}$ , the lifetime of  $Ce^{3+}$  does not change, indicating that the energy responsible for the emission of Yb<sup>3+</sup> does not come from that ion, that is, there is no transfer of energy between  $Ce^{3+}-Yb^{3+}$ . Analyzing the absorption in the samples was verified the existence of  $Yb^{2+}$  ions, and as the absorption of this ion occurs in the same region as the Ce<sup>3+</sup>, competing with the absorption of it, reducing its emission. In the literature there are reports of energy transfer between  $Yb^{2+}$  and  $Yb^{3+}$  in aluminate phosphors, and this process occurs through quantum cutting, with part of the energy dissipated as phonons. The result of thermal lens indicate an increase in the heat produced in the samples, collaborating with the hypothesis that this process can occur in the studied system. Thus, it was verified that in the LSCAS samples co-doped with  $Ce^{3+} - Yb^{3+}$  there is no transfer of energy between these ions, probably the increase of the emission of  $Yb^{3+}$  is due to the energy transferred from the  $Yb^{2+}$ .

**Keywords:** photovoltaic cells, LSCAS, Ce<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>, *quantum-cutting*.

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Energia solar incidente na superfície terrestre no período de 1991-20101
Figura 2: Produção de energia elétrica fotovoltaica no mundo [1]2
Figura 3: Parque amanhecer solar no deserto do Atacama no Chile2
Figura 4: Relação entre potencial de produção e consumo por estado da federação. Fonte:
referência [2]4
Figura 5: Esquema de uma célula solar em funcionamento, mostrando a formação do par
elétron-buraco e a migração para os eletrodos6
Figura 6: Comparação entre o espectro de emissão solar que atinge a superfície terrestre e o
espectro de absorção da célula de silício. A banda em vermelho corresponde ao espectro solar
e a linha roxa à absorção da célula solar de silício. No detalhe é mostrado a eficiência em função
do <b>bandgap</b> da célula8
Figura 7: Espectro solar com as áreas com potencial para conversão de energia. Adaptada da
referência [12]9
Figura 8: Processo de transferência de energia entre os íons: (a) $Pr^{3+}-Yb^{3+}$ , onde as linhas
pontilhadas no Pr <sup>3+</sup> representa a energia transferida para o Yb <sup>3+</sup> (adaptada da referência [15]);
(b) $Tb^{3+}-Yb^{3+}$ , as linhas pontilhadas no $Tb^{3+}$ representa a energia transferida para o
Yb <sup>3+</sup> (adaptado da referência [13]) e (c) Nd <sup>3+</sup> -Yb <sup>3+</sup> por meio de relaxações cruzadas (CR)
conforme indicado(adaptado da referência [11])10
Figura 9: Esquema representativo dos processos de absorção e emissão de radiação
eletromagnética, $E_0$ representa o estado fundamental e $E_1$ o primeiro estado excitado13
Figura 10: A figura mostra o esquema de um íon de 3 níveis sendo $E_0$ o estado fundamental, $E_1$
o primeiro estado excitado e $E_2$ o segundo estado excitado, onde um elétron excitado se encontra
no nível $E_2$ (a), decai para um nível de menor energia $E_1$ por fônon (b) e por último para o
estado fundamental E <sub>0</sub> emitindo um fóton (c)14
Figura 11: Ilustração dos processos de transferência de energia:(a) transferência ressonante de
energia por meio de radiação eletromagnética; (b) transferência de energia ressonante não
radiativa; (c) transferência não radiativa assistida por fônons e (d) transferência por relaxação
cruzada [6]15
Figura 12: Esquema representativo para o processo de conversão ascendente. (a) Dois fótons
combinados de íons iguais transferidos para um íon diferente; (b) combinação de um fóton
excitado de um íon doador com um elétron excitado do íon receptor

Figura 13: Esquema do processo de conversão descendente de energia (quantum cutting). Neste caso o elétron do íon A está em um estado excitado com energia correspondente ao dobro da energia necessária para excitar os elétrons dos íons receptores, e, quando volta ao estado fundamental, a energia é dividida em duas partes iguais e excitam dois íons (B e C)......16 Figura 14: Tabela periódica dos elementos. Fonte: https://www.todamateria.com.br/tabelaperiodica/.....17 Figura 15: Diagrama de Dieke, mostrando os níveis de energia para alguns dos elementos terras Figura 16: (a) mostra o espectro de absorção de amostras LSCAS e CAS co-dopadas com Er<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>, (b) uma amostra LSCAS dopada com Tb<sup>3+</sup> e (c) amostras LSCAS e CAS co-dopadas Figura 17: Coeficiente de absorção de uma amostra LSCAS dopada com 1% de CeO<sub>2</sub>......21 Figura 18: Espectros de absorção e emissão do Yb<sup>3+</sup> na matriz LSCAS, no detalhe os níveis de Figura 20: Esquema do processo de quantum cutting entre os íons Ce<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>.....23 Figura 21: Foto do forno utilizado para a produção das amostras e o esquema interno [20]...25 Figura 22: Fotografia das amostras LSCAS produzidas após o corte e polimento......26 Figura 23: Esquema representativo do sistema utilizado para determinar a massa aparente das Figura 24: Esquema da montagem do experimento de Michelson adaptado para utilizar luz Figura 25: Comparação entre o espectro da lâmpada e o interferograma obtido. Figura adaptada Figura 27: Esquema da montagem experimental utilizada para realizar as medidas de Figura 28: Montagem experimental para realizar medidas de luminescência resolvida no tempo. As lentes utilizadas possuem foco curto, cerca de 10 cm, e, dependendo do comprimento de onda de excitação é necessário colocar um filtro antes da lente que está focalizando-o na Figura 29: Esquema representativo da configuração experimental de lente térmica......34 Figura 30: Esquema ilustrativo do efeito de lente térmica em um material, mostrando os parâmetros geométricos. Em (a) é mostrado o modo descasado (de modo extrapolado, o ângulo

entre os feixes é da ordem de alguns graus) e em (b) os parâmetros que serão utilizados no modelo, sendo  $\omega_{0p}$  o raio da cintura do feixe de prova no seu foco,  $\omega_{1p}$  o raio da cintura do feixe de prova na amostra,  $\omega_{0e}$  o raio da cintura do feixe de excitação no seu foco, que está no interior da amostra para gerar o efeito de lente. La espessura da amostra,  $Z_1$  a distância entre o foco do feixe de prova e a posição  $Z_0$  tomada como referência na amostra e  $Z_2$  a distância entre  $Z_0$  e o Figura 31: Transiente obtido utilizando a lente térmica em uma amostra LSCAS co-dopada com Figura 32: Densidade das amostras LSCAS co-dopadas com Ce-Yb em função da concentração Figura 33: Esquema da amostra após o polimento, em (a) 1, 2 e 3 representam diferentes ângulos da mesma amostra evidenciando a forma de cunha, e em (b) os números 1, 2, 3 e 4 representam Figura 34: Esquema do desvio de caminho óptico devido ao não paralelismo da amostra, a linha Figura 35: Medida de índice de refração; (a) mostra o interferograma obtido com a amostra no braço do interferômetro, (b) é o sinal de referência da lâmpada e (c) é o interferograma que será ajustado com a equação 8......40 Figura 38: Curva do índice de refração para a amostra LSCAS 1%Ce......42 Figura 39: Parâmetro A1 em função da concentração de Yb nas amostras LSCAS, junto com os valores obtidos para o índice de refração para os comprimentos de onda 632 nm e 405 nm, as esferas semitransparentes mostram os valores esperados para o valor do parâmetro e do índice de refração para a amostra LSCAS:1%Ce-1%Yb. ......43 Figura 40: Espectros de absorção das amostras LSCAS co-dopadas com Ce<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>, sendo (a) referente a região de absorção do Ce<sup>3+</sup> e (b) do Yb<sup>3+</sup>......44 Figura 41: Área integrada dos espectros de absorção das amostras co-dopadas com Ce-Yb na região de absorção do Yb<sup>3+</sup>.....45 Figura 42: (a) Espectros de absorção de amostras LSCAS co-dopadas com  $\text{Er}^{3+}$  e Yb<sup>3+</sup> e (b) mostra a área da banda de absorção do Yb<sup>3+</sup> integrada em função da concentração de Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Figura 43: Pico de absorção na região de 350 nm das amostras co-dopadas com Ce-Yb.......46

Figura 44: Mapas de excitação/emissão das amostras co-dopadas com Ce <sup>3+</sup> -Yb <sup>3+</sup> dispostos em
função da concentração de dopantes
Figura 45: Esquema do processo de quantum cutting entre os íons $Ce^{3+} e Yb^{3+}$ 47
Figura 46: Luminescência das amostras LSCAS co-dopadas com Ce <sup>3+</sup> -Yb <sup>3+</sup> com excitação em
405 nm. Em (a) estão os espectros e em (b) as áreas integradas48
Figura 47: (a) Espectros de excitação e (b) espectros de emissão de cerâmicas YAG co-dopadas
com Ce <sup>3+</sup> e Yb <sup>3+</sup> [47], S0 é dopada com 0,003 % de CeO <sub>2</sub> , S1 é co-dopada com 0,003 % de
CeO <sub>2</sub> e 0,3 % de Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , S2 é co-dopada com 0,003% de CeO <sub>2</sub> e 0,75 % de Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e S3 com
0,003% de CeO <sub>2</sub> e 1,5 % de Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , todas em % de massa48
Figura 48: Razão entre as áreas de emissão do Ce <sup>3+</sup> e Yb <sup>3+</sup> 49
Figura 49: Esquema do processo de transferência de energia entre Yb <sup>2+</sup> e Yb <sup>3+</sup> 49
Figura 50: Espectros de luminescência da amostra LSCAS:1%Ce em função do tempo. Na
figura estão somente alguns dos espectros, para uma melhor visualização
Figura 51:Decaimento de luminescência em função do tempo para as amostras co-dopadas com
Ce <sup>3+</sup> -Yb <sup>3+</sup>
Figura 52: Tempo de vida das amostras co-dopadas com Ce <sup>3+</sup> -Yb <sup>3+</sup> em função da concentração
de Yb
Figura 53: Tempo de vida obtidos para a cerâmica YAG co-dopada com Ce <sup>3+</sup> e Yb <sup>3+</sup> [23]. S0 é
dopada com 0,003 % de CeO2, S1 é co-dopada com 0,003 % de CeO2 e 0,3 % de Yb2O3, S2
é co-dopada com 0,003 % de CeO2 e 0,75 % de Yb2O3 e S3 com 0,003% de CeO2 e 1,5 % de
Yb2O3, todas em % de massa52
Figura 54: Esquema do processo de quantum cutting envolvendo dois ou três fótons. Adaptada
da referência [50]52
Figura 55: Transientes obtidos para a amostra LSCAS:1%Ce com diferentes potências, a linha
vermelha representa o ajuste feito utilizando o modelo de Shen (equação 10)54
Figura 56:Razão entre o parâmetro theta ( $\theta$ ) e a potência de excitação (P) para cada amostra
LSCAS co-dopada com $Ce^{3+}-Yb^{3+}$ . A inclinação dessas retas fornece uma informação
proporcional ao calor gerado nas amostras. Como o coeficiente angular aumenta em função da
concentração, o calor será proporcional a esse aumento55
Figura 57: Quantidade de calor gerada pelas amostras em função da concentração de Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .

# LISTA DE TABELAS

tado da
5
ferência
12
18
41
53
53
54
das com
55

# SUMÁRIO

Capítulo 1 - Introdução	. 1
1.1 - Potencial da Energia Solar	. 1
1.2 - A célula fotovoltaica	.6
1.3 - O espectro solar e a conversão de energia	.8
1.4 - Objetivos1	1
Capítulo 2 – A matriz LSCAS e os íons $Ce^{3+}$ e $Yb^{3+}$ 1	.2
2.1 - A matriz LSCAS1	2
2.2 - Absorção e emissão óptica1	.3
2.3 - Processos de transferência de energia entre íons1	.4
2.4 - O processo de <i>quantum cutting</i> 1	6
2.5 - Elementos terras raras1	7
2.6 - O elemento terra rara Itérbio2	21
2.7 - O elemento terra rara Cério2	22
Capítulo 3 - Produção das amostras, Técnicas espectroscópicas e fototérmicas utilizadas2	24
3.1 - Produção de amostras2	24
3.2 - Absorção óptica2	26
3.3 - Densidade2	26
3.4 - Índice de refração2	27
3.5 - Luminescência e mapas de Excitação/Emissão3	31
3.6 - Luminescência resolvida no tempo	32
3.7 - Lente térmica	33
Capítulo 4 - Resultados e Discussão	38
4.1 - Densidade	38
4.2 - Índice de refração	39
4.3 - Absorção óptica4	13

	4.4 - Mapas de excitação/emissão e luminescência	.46
	4.5 - Luminescência resolvida no tempo	.50
	4.6 - Lente térmica	.53
5	- Conclusão	.58
6	- Perspectivas futuras	.60
7	- Referências Bibliográficas	.61

## Capítulo 1 - Introdução

Este capítulo será dividido em três partes: num primeiro momento será explorado a potencialidade econômica da conversão de energia solar em elétrica, sendo apresentado dados do potencial de produção em várias regiões do Brasil e do mundo; em um segundo momento será apresentada a placa solar ou célula fotovoltaica, mostrando o seu funcionamento e eficiência; e, por último será apresentado o espectro solar e a região em que ocorre a conversão de energia solar em energia elétrica, junto com as alternativas para o aumento da eficiência da célula fotovoltaica. Finalizando, apresentaremos os objetivos deste trabalho.

#### 1.1 - Potencial da Energia Solar

A energia solar é a forma de energia mais abundante existente na Terra, e diferente dos combustíveis fósseis, não polui diretamente o meio ambiente e nem possui reservas limitadas. Em grande parte do planeta a quantidade de energia solar que incide durante o período de um ano é superior a 1600 kWh/m<sup>2</sup>. A Figura 1 mostra a média dos valores de incidência solar anual na superfície terrestre no período de 1991-2010.



Figura 1: Energia solar incidente na superfície terrestre no período de 1991-2010.1

Atualmente os países que mais produzem energia elétrica utilizando a energia solar são a China e a Alemanha. A China, em 2015, liderava o cenário com 18,9% e a Alemanha com 17,2% da produção mundial, conforme mostra o gráfico da figura 2.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Fonte: <u>http://www.meteonorm.com/en/downloads/demofiles</u>. Acessado pela última vez em: 13/01/18 às 16h.



Figura 2: Produção de energia elétrica fotovoltaica no mundo [1].

A forma mais usual de produção de energia elétrica via conversão da energia solar se faz utilizando "campos de painéis solares". Esses campos podem ser instalados em áreas pouco povoadas, como em desertos ou áreas onde o solo não é adequado para a produção agrícola. Um exemplo na América do Sul é o Chile, que construiu uma usina fotovoltaica no deserto do Atacama, uma região inóspita com alta incidência solar, o que favorece a produção. Este campo é chamado de "amanhecer solar", conta com uma área de 2,5 km<sup>2</sup> e capacidade de produção de 100 MWh.<sup>2</sup>



Figura 3: Parque amanhecer solar no deserto do Atacama no Chile.<sup>3</sup>

Embora a maior parte da energia utilizada no Brasil seja produzida por usinas hidrelétricas, que é uma fonte renovável, os impactos causados pela construção dessas usinas são grandes: as represas que armazenam a água ocupam uma grande extensão territorial, causando um impacto ambiental que altera os aspectos geográficos da região, interferindo na

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Dados disponíveis em: <u>http://www.cap.cl/cap/sala-de-prensa/noticia/amanecer-solar-cap-la-planta-fotovoltaica-mas-grande-de-latinoamerica/2016-05-12/153310.html</u> acessado dia 31/08/17 às 17h.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Fonte: <u>https://www.power-technology.com/projects/amanecer-solar-cap-power-plant-copiapo/</u>. Acessado em: 31/08/17 às 18h.

fauna e na flora, na vazão dos rios onde são instaladas entre outros. Além desses fatores, os níveis das represas são dependentes das chuvas na região e em períodos de seca a capacidade de produção de energia diminui.

Quando ocorre queda na produção, as usinas termoelétricas são acionadas para suprir a demanda; essas usinas utilizam óleo diesel ou carvão mineral para operar, que são combustíveis fosseis que contribuem para o aumento da emissão de poluentes, uma preocupação recorrente nas últimas décadas. Além desse fato, o custo depende do preço do combustível utilizado, encarecendo sua produção. Atualmente 26,69% da energia produzida no Brasil tem origem em usinas termoelétricas<sup>4</sup>.

Tendo em vista esses fatores, a diversificação da matriz energética brasileira é um processo necessário, visto que a demanda por energia cresce e as mudanças climáticas modificam os ciclos das chuvas, interferindo na produção de energia elétrica por meio de usinas hidrelétricas.

As fontes de energia alternativas, como solar e eólica, atualmente tem despertado a atenção por serem consideradas fontes de energia limpas e renováveis, possuindo uma outra vantagem: podem ser levadas a comunidades distantes que ainda não possuem acesso à rede de energia elétrica instalada no país.

Utilizando a ocupação territorial como parâmetro de comparação, pode-se fazer a seguinte análise: no ano de 2016 a usina hidrelétrica de Itaipu produziu uma quantidade recorde de energia elétrica: 103 milhões de MWh.<sup>5</sup> A área ocupada pela usina hidrelétrica é de 1.350 km<sup>2</sup>. Para se ter ideia do potencial da energia solar, uma área como essa situada na região central do Brasil, que possui incidência média na ordem de 1.800 kWh/m<sup>2</sup>, recebe em torno de 2.430 milhões de MWh por ano<sup>6</sup> de energia solar. Considerando uma eficiência média de 15% para a célula solar, o total aproveitado seria em torno de 364,5 milhões de MWh, valor três vezes maior que a hidrelétrica de Itaipu produziu ocupando uma área equivalente<sup>7</sup>.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Os dados referentes a produção de energia no Brasil ficam disponíveis em: <u>http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/capacidadebrasil.cfm</u> Acesso 20/11/17 às 11h.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Valores obtidos em: <u>https://www.itaipu.gov.br/energia/recordes-operativos</u> acesso: 28/08/2017 às 15h30.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Valor calculado à partir dos dados mostrados na figura 1, considerando a região com incidência mais baixa na região central do Brasil para uma área equivalente a área ocupada pela usina.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> Neste caso é considerada a área útil, ou seja, coberta com painéis solares.

Um dos fatores que ainda dificulta a expansão da produção de energia utilizando a matriz fotovoltaica é o custo de instalação, que em alguns casos chega a R\$ 4 milhões por MW<sup>8</sup>. Porém com a evolução tecnologia na produção dos painéis fotovoltaicos tende a diminuir os custos, além de que a vida útil de um painel solar corresponde, em média, a um período de 25 anos<sup>9</sup>, e dependendo da eficiência e da capacidade de geração pode justificar e compensar o alto investimento, levando em conta o valor atual.

O fato do Brasil se localizar próximo a linha do equador e possuir uma grande extensão territorial, o torna privilegiado quando se trata de incidência solar, o que faz do aproveitamento da energia solar como uma possibilidade real e viável.

Em 2016 a Empresa de Pesquisa Energética (EPE) realizou uma pesquisa para a implantação de meios para o aproveitamento de energia solar, com foco na produção de energia elétrica utilizando um sistema descentralizado, com placas fotovoltaicas instaladas no telhado das residências. A Figura 4 mostra o potencial de geração elétrica utilizando esta proposta, separando os dados para cada estado brasileiro.



Figura 4: Relação entre potencial de produção e consumo por estado da federação. Fonte: referência [2].

Com os dados obtidos foi montada uma tabela para melhor visualizá-los.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> Dado obtido em <u>https://www.em.com.br/app/noticia/economia/2017/11/13/internas\_economia,916227/usinas-solares-viram-investimento-no-brasil-diante-da-falta-de-chuvas.shtml</u> Acesso 20/04/18 às 11h.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> Dado obtido em <u>https://www.solarvoltenergia.com.br/blog/kit-de-energia-solar-vida-util/</u> Acesso 20/04/18 às 11h.

UF	Potencial fotovoltaico	Potencial fotovoltaico	Consumo Residencial Anual	Potencial Fotovoltaico/Consumo
	Residencial (MW médios)	Residencial (GWh/ano)	2013 (GWh)	Residencial
São Paulo	7.100	62.196	38.783	160%
Minas Gerais	3.675	32.193	10.118	318%
Rio de Janeiro	2.685	23.521	12.833	183%
Bahia	2.360	20.674	6.144	337%
Rio Grande do Sul	1.970	17.257	7.750	223%
Paraná	1.960	17.170	6.986	246%
Ceará	1.430	12.527	3.751	334%
Pernambuco	1.410	12.352	4.563	271%
Goiás	1.220	10.687	3.958	270%
Santa Catarina	1.075	9.417	4.935	191%
Maranhão	1.020	8.935	2.563	349%
Pará	1.020	8.935	2.632	339%
Paraíba	655	5.738	1.603	358%
Espírito Santo	595	5.212	2.213	236%
Mato Grosso	570	4.993	2.182	229%
Rio Grande do Norte	555	4.862	1.805	269%
Piauí	555	4.862	1.328	366%
Mato Grosso do Sul	505	4.424	1.571	282%
Alagoas	505	4.424	1.227	361%
Amazonas	420	3.679	1.784	206%
Distrito Federal	410	3.592	2.191	164%
Sergipe	350	3.066	979	313%
Rondônia	265	2.321	1.084	214%
Tocantins	255	2.234	695	321%
Acre	110	964	373	258%
Amapá	80	701	500	140%
Roraima	65	569	345	165%
Brasil	32.820	287.505	124.896	230%

Tabela 1: Relação entre potencial fotovoltaico e consumo elétrico residencial por estado da federação [9].

Este estudo mostrou que a produção por meio desta fonte quando levado em considerações os dados globais (a incidência média e a eficiência da célula fotovoltaica), o país tem capacidade de produzir 2,3x mais energia do que é consumido atualmente. Neste estudo foi considerada uma eficiência de 12% para as células fotovoltaicas.

Os primeiros passos para o aproveitamento de energia solar no Brasil já foi dado, e embora de maneira tímida quando comparado com outros países, já existem algumas regiões utilizando esse recurso natural. Exemplos disso são as usinas solares instaladas em Tubarão –  $SC^{10}$ , que possui uma área de 10 hectares e capacidade de geração de 3 MW, e em Bom Jesus da Lapa –  $BA^{11}$ , ocupando uma área de 330 hectares e com capacidade de geração de 158 MW.

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> Dados disponíveis em: <u>https://economia.uol.com.br/noticias/redacao/2014/08/29/usina-que-produz-25-da-energia-solar-do-pais-comeca-operacao-comercial.htm</u> Visualizado em 11/09/17 às 15h30.

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> Dados disponíveis em: <u>http://economia.estadao.com.br/noticias/geral.sertao-baiano-ve-energia-solar-virar-realidade,70001981501</u> Visualizado em 11/09/17 às 15h45.

Embora este seja um setor em expansão, atualmente a produção de energia elétrica utilizando essa matriz é de apenas 0,15% da energia produzida no país<sup>12</sup>.

Independente da forma em que a utilização da energia solar possa ser realizada, tanto na criação de usina solares ou na utilização descentralizada, o fato é que a utilização desta forma de energia tende a se expandir e em alguns anos deverá ocupar uma posição de destaque na matriz energética não só do Brasil, mas do mundo todo.

#### 1.2 - A célula fotovoltaica

Para realizar a conversão de energia solar, ou seja, de fótons em energia elétrica, são utilizadas células de silício, um semicondutor amplamente utilizado na eletrônica. A célula fotovoltaica funciona da seguinte maneira: uma junção PN de silício cristalino é exposta a radiação solar, e fótons com energia necessária para que seja gerado um par elétron-buraco são absorvidos; esse processo ocorre dinamicamente e os pares elétrons-buracos fazem com que apareça em eletrodos colocados nas superfícies da junção PN uma diferença de potencial gerando uma corrente elétrica que pode ser aproveitada e/ou armazenada. A figura 5 ilustra esse processo.



Figura 5: Esquema de uma célula solar em funcionamento, mostrando a formação do par elétron-buraco e a migração para os eletrodos.<sup>13</sup>

A energia necessária para formar um par elétron-buraco na junção PN de silício é de aproximadamente 1,1 eV, que corresponde a uma pequena faixa do espectro solar. Fótons com

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup> Dados disponíveis em: <u>http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/capacidadebrasil.cfm</u> visualizado em 11/09/17 às 16h.

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup> Adaptada da fonte: <u>http://cdn.importantmedia.org/planetsave/uploads/2016/02/26044711/pv-cell.jpg</u>

energia maior perdem parte da energia na forma de calor e fótons com energia menor não são absorvidos pela célula.

Em 1961 Shockley e Queisser publicaram um trabalho em que foi calculado o limite teórico de eficiência para uma célula solar de silício com gap de energia (*bandgap*) de 1,1 eV, e o valor obtido nesse estudo foi de 30% [3] para um material com elevada pureza. Porém, na prática, esse valor é bem menor, e atualmente alguns fabricantes conseguem produzir painéis de células solares comerciais com eficiência de 20%,<sup>14</sup> que é um valor considerável, visto que a Empresa Brasileira de Energia utilizou nos seus cálculos uma eficiência de 12%. Em laboratório, o valor máximo já obtido para uma célula solar é de 26,3% [4] de eficiência. O fato é que, mesmo que seja possível construir uma célula fotovoltaica que atinja o valor teórico, a eficiência máxima será de aproximadamente 30%.

Para superar o limite teórico existem dois caminhos a serem tomados: um é procurar melhorias para a célula solar e o outro é melhorar a absorção da célula solar utilizando materiais que possam transferir a energia solar que não é absorvida (ou pouco absorvida) para a região do espectro de maior absorção.

Alterar as células solares com outros tipos de junções ou utilizar outros tipos de impurezas nas junções PN para que a região de absorção aumente tornando essa faixa espectral mais "larga" é um processo complicado e caro, além de que as células já instaladas ficarão obsoletas e precisarão ser trocadas por novas células para assim aumentar a eficiência de produção de energia elétrica.

Já no caso de "mudar" o espectro solar utilizando materiais capazes de transferir a energia para a região onde ocorre absorção é um processo interessante, pois possui custo menor e esses materiais podem ser utilizados em células solares que já estão instaladas, o que é economicamente viável. Para realizar essa mudança, nos últimos anos vários grupos de pesquisa em diferentes países, como a China, que tem investido de maneira incisiva nesse setor visto que energia é um setor estratégico, tem estudado diversos materiais, entre eles fósforos [5–7], cerâmicas [8,9] e vidros [9–11] dopados e co-dopados com elementos terras raras, para realizar essa mudança espectral utilizando os processos de transferência de energia possíveis com a combinação desses elementos. Esses processos serão explorados no capítulo 2.

<sup>&</sup>lt;sup>14</sup> Dados obtidos em <u>http://news.energysage.com/what-are-the-most-efficient-solar-panels-on-the-market/</u> 20/11/17 às 13h20.

No decorrer do texto será apresentado o espectro solar, para que possamos verificar a região de maior e menor eficiência da célula fotovoltaica, e consequentemente as regiões espectrais que podem ser melhor aproveitadas com a mudança espectral.

#### **1.3 - O espectro solar e a conversão de energia**

A radiação emitida pelo sol que atinge a superfície terrestre após interagir com a atmosfera é mostrada na Figura 6, e sobre esse espectro serão feitas as considerações necessárias para a conversão de energia para a região na qual a célula solar absorve.



Figura 6: Comparação entre o espectro de emissão solar que atinge a superfície terrestre e o espectro de absorção da célula de silício. A banda em vermelho corresponde ao espectro solar e a linha roxa à absorção da célula solar de silício. No detalhe é mostrado a eficiência em função do **bandgap** da célula.<sup>15</sup>

A Figura 6 mostra que as regiões de alta energia do espectro solar partindo do ultra violeta até parte do visível (com comprimento de onda de 250 nm à 500 nm), e também na região do infravermelho (com comprimento de onda maiores do que 1200 nm) não são aproveitadas para a conversão em energia elétrica. Sendo assim, desenvolver materiais que possam transferir essa energia que não é utilizada para uma região onde a célula de silício possa absorver e converter em energia elétrica é extremamente interessante do ponto de vista energético e econômico, pois podem aumentar consideravelmente a eficiência e consequentemente o rendimento das células fotovoltaicas.

Os processos que transferem a energia de uma região espectral para outra são conhecidos como conversão descendente (*Downconversion* ou *quantum cutting*), que transfere de uma região de maior para uma de menor energia, e conversão ascendente (*Upconversion*),

<sup>&</sup>lt;sup>15</sup> Adaptada da fonte: <u>http://www.laserfocusworld.com/content/dam/lfw/print-articles/2012/12/1212LFW04f1.jpg</u>

que transfere de uma região de menor para uma de maior energia. Esses processos serão abordados de uma maneira geral no capítulo 2.

A Figura 7 mostra novamente o espectro de emissão solar próximo a superfície terrestre, agora destacando as regiões com potencial para otimizar as células fotovoltaicas utilizando os processos de transferência de energia já citados<sup>16</sup>. Essas áreas quando somadas podem representar um aumento considerável quando comparado com a energia convertida diretamente pela célula.



Figura 7: Espectro solar com as áreas com potencial para conversão de energia. Adaptada da referência [12]

Na literatura existem diversos trabalhos utilizando matrizes vítreas co-dopadas com íons terras raras como Tb<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>[5,13],  $Pr^{3+}-Yb^{3+}[14]$ , Nd<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>[11], onde foram investigados os mecanismos de transferência de energia pelo processo de *quantum cutting* entre os íons terras raras em diferentes matrizes. A Figura 8 mostra alguns processos de transferência de energia entre íons terras raras.

Na Figura 8 (a) é mostrado um diagrama de níveis de energia para os íons Praseodímio  $(Pr^{3+})$  e Itérbio  $(Yb^{3+})$  onde o processo de *quantum cutting* pode ocorrer a partir de elétrons excitados que decaem do nível  ${}^{3}P_{0}$ , produzindo dois fótons com aproximadamente 1000 cm<sup>-1</sup>, cuja energia pode ser transferida para dois íons de Yb<sup>3+</sup>, que emitem fótons com essa mesma energia e podem ser absorvidos pela célula solar. O processo de transferência de energia entre os fótons absorvidos pelo Pr<sup>3+</sup> é muito eficiente, atingindo valores próximos a 200% [15], a desvantagem apresentada por esse sistema é a baixa absorção do Pr<sup>3+</sup> na região próxima a 488

<sup>&</sup>lt;sup>16</sup> Na referência [53] é discutido com detalhes a questão da potência que é incidida na superfície terrestre e pode ser utilizada pela célula fotovoltaica, analisando a posição do sol durante o dia, e desse modo definindo quanto dessa potência pode ser utilizada em conversores espectrais.

nm, cuja energia pode ser transferida utilizando o mecanismo desejado. A Figura 8 (b) mostra o processo de transferência entre os íons  $Tb^{3+}$  e  $Yb^{3+}$ , que podem ocorrer por dois processos diferentes: (1) um o fóton com energia de 20000 cm<sup>-1</sup> excita dois íons de  $Yb^{3+}$  diretamente, e (2) decaindo para um nível virtual e excitando os dois íons de  $Yb^{3+}$ , esse sistema também possui alta eficiência, porém possui a mesma desvantagem do sistema anterior: baixa absorção na região de 488 nm. A Figura 8 (c) mostra o processo de transferência de energia entre os íons  $Nd^{3+}$  e  $Yb^{3+}$  que ocorre por meio de relaxações cruzadas, e quando excitado em 325 nm a eficiência da transferência de energia entre  $Nd^{3+}$  e  $Yb^{3+}$  em duas vezes, e esse processo foi verificado na matriz aluminossilicato de cálcio com baixa concentração de sílica (*Low Silica Calcium Aluminosilicate - LSCAS*).



Figura 8: Processo de transferência de energia entre os íons: (a)  $Pr^{3+}-Yb^{3+}$ , onde as linhas pontilhadas no  $Pr^{3+}$  representa a energia transferida para o  $Yb^{3+}$  (adaptada da referência [15]); (b)  $Tb^{3+}-Yb^{3+}$ , as linhas pontilhadas no  $Tb^{3+}$  representa a energia transferida para o  $Yb^{3+}$  (adaptado da referência [13]) e (c)  $Nd^{3+}-Yb^{3+}$  por meio de relaxações cruzadas (CR) conforme indicado(adaptado da referência [11]).

Vários elementos terras raras são utilizados em diferentes matrizes, como cristais, vidros, filmes finos, vitrocerâmicas entre outras, combinados de diversas maneiras, como as já mostradas anteriormente, para serem utilizados como foto conversores e aumentar a eficiência das células solares utilizando o processo de *quantum cutting*, e esse processo pode ter eficiência próxima a 200% [12]. Esse é processo de transferência de energia que promove a "mudança" mais significativa no espectro solar, sendo interessante para otimizar as células solares conforme será detalhado no próximo capítulo.

#### 1.4 - Objetivos

Neste trabalho o principal objetivo foi investigar o processo de transferência de energia entre os íons  $Ce^{3+}-Yb^{3+}$  incorporados na matriz LSCAS, e verificar qual é o processo predominante, a eficiência de transferência de energia entre esses íons, caso ocorra, e de acordo com os resultados obtidos determinar se o material pode ser utilizado como um foto conversor para otimizar células solares. Como consequência, os objetivos específicos foram produzir as amostras LSCAS co-dopadas com  $Ce^{3+}-Yb^{3+}$  e caracterizá-las utilizando técnicas espectroscópicas e fototérmicas.

## Capítulo 2 – A matriz LSCAS e os íons Ce<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>

Neste capítulo será apresentada a matriz LSCAS, sendo descritas algumas de suas propriedades, os íons terras raras, com destaque para o Yb<sup>3+</sup> e Ce<sup>3+</sup>, assim como a motivação para utilizá-los, e para finalizar como poderá ocorrer transferência de energia entre esses íons.

#### 2.1 - A matriz LSCAS

Os vidros aluminossilicato de cálcio com baixa concentração de sílica (LSCAS) são materiais produzidos no Grupo de Estudos de Fenômenos Fototérmicos (GEFF) da UEM a mais de quinze anos, onde foram realizados vários trabalhos utilizando esta matriz. O diferencial das amostras produzidas pelo GEFF é a utilização de atmosfera redutora (vácuo), fato que elimina a presença de OH<sup>-</sup> nas amostras. Alguns trabalhos se destacam como as emissões laser em 1077 nm nas amostras dopadas com Nd<sup>3+</sup>[16], e em 1037 nm em amostras dopadas com Yb<sup>3+</sup>[17], além do processo de downconversion em amostras co-dopadas com Nd<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>[11].

Dentre suas propriedades podemos destacar a elevada transparência, partindo do infravermelho (~5.5µm) até o ultravioleta (~230 nm). A energia de fônons é da ordem de 800 cm<sup>-1</sup>, a dureza da ordem de 8-10 GPa, a temperatura de transição vítrea em torno de 840° C [18]. Outro fator interessante é a capacidade de incorporar grandes concentrações de dopantes. Na Tabela 2 são apresentadas as propriedades de alguns outros vidros para comparação.

	LSCAS	Silicato	Fosfato	Fluoreto	Calcogeneto
Corte no infravermelho (µm)	5,5	4	4,5	8	15
Energia de Fônon (cm <sup>-1</sup> )	800	1000	1100	500	350
Condutividade Térmica	14,3-8,4	8,3-13	5,8-8,4	7,4-10	3,0
(mW/cm.K)					
Dureza (GPa)	7,7-8,4	5-6,6	1,9-4	1,8-2,1	4,1-4,9

Tabela 2: Propriedades de alguns sistemas vítreos para comparação. Adaptada da referência [19].

A matriz LSCAS também possui uma estrutura singular, comparada a materiais com estrutura granada, como o cristal YAG, isso foi verificado por Novatski em sua tese de doutorado[20], e em artigo publicado por Andrade e colaboradores [21].

#### 2.2 - Absorção e emissão óptica

O processo de absorção óptica ocorre da seguinte maneira: para que o elétron "salte" do estado fundamental para o nível metaestável é necessário que ele "receba" uma quantidade de energia que corresponda à diferença de energia entre o seu estado fundamental e o estado de destino (correspondente ao nível de energia que irá ocupar); geralmente esse processo ocorre pela absorção de energia contida em um fotón com um determinado comprimento de onda correspondente a diferença de energia esses níveis de energia. Este processo de absorver energia e passar do estado fundamental para um outro estado metaestável é o que chamamos de absorção óptica. Quando o elétron absorve energia e é elevado a outro nível de maior energia, é dito que se encontra em um estado excitado. No caso dos íons terras raras que possuem níveis de energia característicos, os espectros de absorção permitem identificá-los em diferentes materiais no qual possam estar incorporados. Tomaremos como exemplo um íon que possui um estado envolvem transições eletrônicas não permitidas pela regra de seleção de Laporte [22], como as transições f $\rightarrow$ f.

A emissão ocorre quando um elétron que se encontra no estado excitado, retorna ao estado fundamental, "liberando" a energia que o levou ao estado excitado na forma de um fóton, com comprimento de onda correspondente a diferença de energia entre o estado excitado e o estado fundamental. Esses processos estão esquematizados na Figura 9.



Figura 9: Esquema representativo dos processos de absorção e emissão de radiação eletromagnética,  $E_0$  representa o estado fundamental e  $E_1$  o primeiro estado excitado.

<sup>&</sup>lt;sup>17</sup> Lembrando que o tempo vida é o tempo no qual um elétron permanece em um determinado nível de energia que não é o seu nível de origem, o estado fundamental.

Tomaremos como exemplo um íon contendo 3 níveis (na prática, os íons podem ter mais níveis), sendo um o estado fundamental e os outros dois níveis com maior energia, próximos um do outro. Neste caso o processo de emissão pode ocorrer de duas maneiras: o elétron pode voltar diretamente ao estado fundamental como mostrado anteriormente, ou o elétron pode decair por fônon para o nível de menor energia mais próximo, e, a partir deste nível decair para o estado fundamental emitindo um fóton. A Figura 10 ilustra como esse processo ocorre.



Figura 10: A figura mostra o esquema de um íon de 3 níveis sendo  $E_0$  o estado fundamental,  $E_1$  o primeiro estado excitado e  $E_2$  o segundo estado excitado, onde um elétron excitado se encontra no nível  $E_2$  (a), decai para um nível de menor energia  $E_1$  por fônon (b) e por último para o estado fundamental  $E_0$  emitindo um fóton (c).

Em um íon com muitos níveis próximos entre si, a energia de fônon do material é extremamente importante para determinar se esse decaimento por fônons será ou não favorecido e quais níveis de energia irão apresentar emissão.

A energia emitida por um íon pode ser absorvida por outros íons, e esse processo é conhecido como transferência de energia e será abordada na próxima seção.

#### 2.3 - Processos de transferência de energia entre íons

O processo de transferência de energia entre dois íons pode ocorrer das seguintes maneiras: (a) *transferência ressonante por meio de radiação eletromagnética:* o íon emite radiação em determinado comprimento de onda que é totalmente absorvida por outro íon; (b) *transferência ressonante não-radiativa:* os íons estão próximos e a energia é transferida diretamente, sem envolver a emissão de radiação; (c) *transferência não radiativa assistida por fônons:* a energia é transferida de um íon para outro porem parte da energia é perdida por meio de fônons; e (d) *relaxação cruzada entre íons idênticos:* o íon transfere parte da sua energia

para outro íon e o elétron excitado decai para um nível de menor energia, a energia liberada por essa transferência é totalmente transferida para outro íon na vizinhança, excitando um elétron do estado fundamental para um nível de maior energia, energia correspondente a "perdida" pelo íon doador [6]. Esses processos de transferência de energia estão esquematizados na Figura 11.



Figura 11: Ilustração dos processos de transferência de energia:(a) transferência ressonante de energia por meio de radiação eletromagnética; (b) transferência de energia ressonante não radiativa; (c) transferência não radiativa assistida por fônons e (d) transferência por relaxação cruzada [6].

O processo de transferência por relaxação cruzada não ocorre necessariamente entre íons idênticos, um exemplo é mostrado na Figura 8 entre Nd<sup>3+</sup>-Yb<sup>3</sup>.

Além desses processos já citados, existem outros que envolvem a combinação de fótons (conversão ascendente de energia) e a divisão de fótons (conversão descendente de energia). O processo de conversão ascendente (*upconversion*) ocorre quando dois fótons de iguais energia se combinam gerando um fóton com o dobro de energia. Esses fótons podem partir de dois íons iguais e a energia ser transferida para um íon diferente, como na Figura 12 (a), ou pode partir de um íon doador e ser combinado com um fóton excitado no próprio íon receptor, como mostra a Figura 12 (b).



Figura 12: Esquema representativo para o processo de conversão ascendente. (a) Dois fótons combinados de íons iguais transferidos para um íon diferente; (b) combinação de um fóton excitado de um íon doador com um elétron excitado do íon receptor.

Dentro dos processos de conversão descendente existem dois principais: o *quantum cutting* e *down-shifting*. O *down-shifting* é um processo que envolve a transformação de um

único fóton de alta energia em um único fóton de menor energia. Este processo geralmente obedece a lei de Stokes, e essa mudança no comprimento de onda é conhecida como deslocamento Stokes. Esse deslocamento é semelhante ao *quantum cutting*, a diferença é que a eficiência de conversão não excede 100 %. Mas, apesar disso, o *down-shifting* (deslocamento Stokes) ainda pode ser muito útil, pois pode mudar comprimento de ondas menores (próximos ao violeta e azul) para comprimentos de onda maiores onde a célula possui melhor eficiência de conversão [12]. O processo de *quantum cutting* será discutido na próxima seção.

#### 2.4 - O processo de quantum cutting

O processo de *quantum cutting* é um processo no qual um fóton de alta energia é "cortado" em dois ou mais fótons e transferidos para outros íons. Para que esse processo ocorra, é necessário que o fóton que será dividido possua o dobro da energia necessária para excitar os elétrons do íon receptor até o estado excitado (considerando que será convertido em dois fótons, no caso de ser convertido em três, consequentemente a energia teria de ser três vezes maior). Um esquema representativo é apresentado na Figura 13.



Figura 13: Esquema do processo de conversão descendente de energia (quantum cutting). Neste caso o elétron do íon A está em um estado excitado com energia correspondente ao dobro da energia necessária para excitar os elétrons dos íons receptores, e, quando volta ao estado fundamental, a energia é dividida em duas partes iguais e excitam dois íons (B e C).

Esse processo tem despertado muito interesse, pois a conversão de um fóton de alta energia em dois ou mais fótons de menor energia, gera uma eficiência que pode ultrapassar 100% [1]. E um foto conversor com eficiência maior que 100% é capaz de aumentar significativamente a eficiência da célula fotovoltaica.

Neste sentido, existem muitos trabalhos voltados a desenvolver materiais dopados e codopados com íons terras raras para atuar como foto conversores utilizando o processo de *quantum cutting*. As propriedades que fazem dos terras raras promissores para esta aplicação são descritas na próxima seção.

#### 2.5 - Elementos terras raras

Os elementos terras raras são compostos por 17 elementos, com massa atômica entre 57 e 71 acrescidos do Ítrio e do Escândio, também conhecidos como lantanídeos na tabela periódica mostrada na Figura 14. Segundo o sumário mineral de 2014<sup>18</sup>, o Brasil possui cerca de 16% das reservas minerais de terra rara do planeta, ficando apenas atrás da China, que possui cerca de 40%. De acordo com o Centro de Gestão e Estudos Estratégicos existe a possibilidade de se ter autossuficiência na produção nacional de terras raras no ano de 2030, com inserção significativa no mercado global [23].



Figura 14: Tabela periódica dos elementos. Fonte: <u>https://www.todamateria.com.br/tabela-periodica/</u>

Esses elementos receberam o nome de terra rara, não porque são difíceis de serem encontrados na natureza, na realidade eles são considerados abundantes, o problema existe na exploração, já que não são encontradas jazidas com grandes concentrações para serem exploradas, e isso faz com que o custo seja da ordem de materiais muito mais raros.

<sup>&</sup>lt;sup>18</sup> Dados disponíveis em:<u>http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/terras-raras-sumario-mineral-2014/view</u> 30/01/18 ás 18h30

O interesse na exploração dos elementos terras raras tem como motivação à crescente aplicação em diversos setores estratégicos e tecnológicos. Eles são componentes essenciais na fabricação de imãs permanentes, que são utilizados em turbinas eólicas, em veículos elétricos, em discos rígidos; em baterias avançadas, que podem ser utilizadas em carros elétricos; em semicondutores e filmes finos utilizados em sistemas fotovoltaicos, em fósforos que são utilizados em sistema de iluminação mais eficientes (LED's), entre outras.

Os terras raras possuem propriedades ímpares devido a sua distribuição eletrônica, pois possuem a camada 4f incompleta (com exceção dos elementos Ítrio (Y), Escândio (Sc), Itérbio (Yb), Lantânio (La) e Lutécio (Lu)). Essa é uma camada mais interna, e esse fato tem algumas implicações. Uma dessas implicações é um efeito conhecido como contração lantanídica, que é a diminuição do raio atômico com o aumento do número atômico. Esse efeito ocorre devido ao preenchimento dos orbitais 4f decorrente do aumento do número atômico, e, esses elétrons que estão numa região mais interna possuem menor capacidade de blindagem do que elétrons em orbitais s, p ou d. Neste caso, o aumento da repulsão intereletrônica é menor do que o aumento da carga nuclear, e consequentemente os elétrons mais externos em relação à camada 4f, como os pertencentes aos orbitais 5p e 5s (e até 6s no caso de átomos neutros) sofram uma atração mais intensa, diminuindo os raios iônicos/atômicos. Logo, esses elementos possuem uma grande similaridade química, em função da proximidade de seus raios atômicos [24].

Além da contração lantanídea, eles possuem uma blindagem, que é consequência advinda da localização interna dos orbitais 4f, gerada pelas camadas mais externas, o que tornam os elétrons que ocupam esses orbitais pouco afetados pelo campo ligante, ou seja, pela matriz onde estão inseridos. O resultado são linhas estreitas de absorção e emissão relacionadas às transições  $f \rightarrow f$ , o que faz com que possuam absorções e emissões características de fácil identificação em diferentes matrizes.

Todos os elementos terras raras possuem estado de valência 3+, sendo exceções o Cério que também pode ter valência 4+, o Itérbio, o Samário e o Európio com valência 2+. A configuração eletrônica desses elementos é mostrada na Tabela 3.

Elemento	Configuração Eletrônica	Número atômico	Estado de valência
Sc	$[Ar]3d^{1}4s^{2}$	21	3
Y	$[Kr]4d^{1}5s^{2}$	39	3
La	$[Xe]5d^{1}5s^{2}$	57	3
Ce	$[Xe]4f^{1}5d^{1}6s^{2}$	58	3,4
Pr	$[Xe]4f^{3}6s^{2}$	59	3

Tabela 3: Elementos terras raras e suas respectivas distribuições eletrônicas.

Elemento	Configuração Eletrônica	Número atômico	Estado de valência
Nd	$[Xe]4f^{3}6s^{2}$	60	3
Pm	$[Xe]4f^{5}6s^{2}$	61	3
Sm	$[Xe]4f^{6}6s^{2}$	62	2,3
Eu	$[Xe]4f^{7}6s^{2}$	63	2,3
Gd	$[Xe]4f^{7}5d^{1}6s^{2}$	64	3
Tb	$[Xe]4f^{9}6s^{2}$	65	3
Dy	$[Xe]4f^{10}6s^2$	66	3
Но	$[Xe]4f^{11}6s^2$	67	3
Er	$[Xe]4f^{12}6s^2$	68	3
Tm	$[Xe]4f^{13}6s^2$	69	3
Yb	$[Xe]4f^{14}6s^2$	70	2,3
Lu	$[Xe]4f^{14}5d^{1}6s^{2}$	71	3

Esses íons possuem uma grande quantidade de níveis de energia com emissões que vão desde o ultravioleta até o infravermelho, e são utilizados para várias aplicações ópticas, como lasers [25,26], led's [20,27], entre outras. E por ter essa característica, vários desses elementos possuem potencial para serem utilizados em materiais capazes de atuar como foto-conversores.

Analisando os níveis de energia desses íons através do diagrama de Dieke, mostrado na Figura 15, é possível ver que o Itérbio (Yb<sup>3+</sup>) possui apenas dois níveis, e esses níveis possuem emissão com energia de aproximadamente 10 000 cm<sup>-1</sup> (~980 nm), região onde ocorre maior absorção na célula de silício. Essa informação o torna ideal para o desenvolvimento de materiais foto conversores.



Figura 15: Diagrama de Dieke, mostrando os níveis de energia para alguns dos elementos terras raras em vidros silicatos.

Desse modo, é necessário inserir junto com o Yb<sup>3+</sup> na matriz outro elemento que possa absorver energia no ultravioleta e no visível (partindo do ultravioleta até por volta de 500 nm) e transferir para o Yb<sup>3+</sup>. Olhando o diagrama de Dieke (Figura 15), é possível ver que muitos elementos possuem níveis com energia próxima a 20 000 cm<sup>-1</sup>, como o Tb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> que podem ser candidatos a íon absorvedor e doador em um sistema com Yb<sup>3+</sup>. Na literatura a transferência de energia ocorreu à partir de íons como o Nd<sup>3+</sup> na matriz LSCAS [11], Tb<sup>3+</sup> [5,9,28], Eu<sup>3+</sup>[29] e Er<sup>3+</sup>[30]. O que esses elementos tem em comum são níveis com aproximadamente o dobro da energia do nível do Yb<sup>3+</sup> (~10 000 cm<sup>-1</sup>), como no caso do Tb<sup>3+</sup> ou muitos níveis que proporcionam a transferência por relaxação cruzada entre eles, no caso o Nd<sup>3+</sup> (como mostrado na Figura 8). Embora o processo de transferência de energia entre esses íons sejam eficientes, nos pares Tb<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> e Nd<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> é próxima a 200% [referencias], um problema comum é que o coeficiente de absorção desses íons é baixo na região de interesse, do ultravioleta até próximo a 500 nm, para o processo de quantum cutting, como mostrado na Figura 16. Em (a) é mostrado o espectro de absorção de amostras LSCAS e CAS co-dopadas com Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>, todas dopadas com 0,5% em massa de Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [31], (b) mostra o espectro de absorção de uma amostra LSCAS dopada com 5% em massa de Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [32] e (c) mostra espectros de absorção em amostras LSCAS e CAS dopadas com 2% em massa de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [18].



Figura 16: (a) mostra o espectro de absorção de amostras LSCAS e CAS co-dopadas com  $Er^{3+}$  e  $Yb^{3+}$ , (b) uma amostra LSCAS dopada com  $Tb^{3+}$  e (c) amostras LSCAS e CAS co-dopadas com  $Nd^{3+}-Yb^{3+}$ .

Neste trabalho utilizaremos o Ce<sup>3+</sup> como íon doador. Quando comparado com os elementos citados anteriormente, seu coeficiente de absorção é dezenas de vezes maior, como mostra a Figura 17. Nas próximas seções serão exploradas as características desses íons na matriz LSCAS.



Figura 17: Coeficiente de absorção de uma amostra LSCAS dopada com 1% de CeO2.

#### 2.6 - O elemento terra rara Itérbio

Entre os terras raras, o elemento que tem despertado interesse para o processo de *quantum cutting* é o Itérbio (Yb). O Itérbio na forma Yb<sup>3+</sup> possui apenas dois níveis possíveis para que ocorra a transição eletrônica, o nível  ${}^{2}F_{7/2}$  e  ${}^{2}F_{5/2}$ . Esses níveis absorvem fótons na região de 980 nm, e emitem nessa mesma região. Os espectros de absorção e emissão desse íon na matriz LSCAS é apresentado na Figura 18.



Figura 18: Espectros de absorção e emissão do  $Yb^{3+}$  na matriz LSCAS, no detalhe os níveis de energia e as transições.
## 2.7 - O elemento terra rara Cério

O Cério foi um dos primeiros elementos terras raras a serem descoberto na natureza, e é um dos mais abundantes. Sua incidência se compara ao cobre. Atualmente é utilizado na produção de materiais utilizados para polimento (na forma de pó), conversores catalíticos, aditivos para combustíveis, telas LCD, vidros anti-UV, entre outras aplicações [23].

Uma característica do Ce<sup>3+</sup> é alta absorção no ultravioleta, causada por transição eletrônica entre os níveis 5d  $\rightarrow$  <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> e 5d  $\rightarrow$  <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>. Na matriz LSCAS essa absorção se estende até próximo de 400 nm.



Figura 19: Bandas de absorção (a) e emissão (b) do Ce<sup>3+</sup> na matriz LSCAS.

A banda de absorção mostrada na Figura 19 (a) é uma banda muito intensa e larga, com coeficiente de absorção da ordem de 100 cm<sup>-1</sup> e devido ao fato de corresponder a uma transição permitida (5d→4f). A banda de emissão do Ce<sup>3+</sup> no LSCAS é deslocada em relação a sua banda de absorção, mostrada na Figura 19 (b), como ocorre no cristal YAG, fato atribuído a sua estrutura ser parecida com a estrutura deste, conhecida como granada [20]. Esse deslocamento (deslocamento Stokes) faz com que a emissão ocorra na região próxima a 520 nm, o tornando um íon extremamente interessante, caso esta energia seja transferida para o Yb<sup>3+</sup>. Em termos de energia, essa banda de emissão possui energia próxima a 20 000 cm<sup>-1</sup>, e esses fótons tem potencial para *quantum cutting:* Ce<sup>3+</sup>: 20 000 cm<sup>-1</sup> → Yb<sup>3+</sup>:10 000 cm<sup>-1</sup> + Yb<sup>3+</sup>:10 000 cm<sup>-1</sup>, como no esquema da Figura 20.



Figura 20: Esquema do processo de quantum cutting entre os íons  $Ce^{3+} e Yb^{3+}$ .

# Capítulo 3 - Produção das amostras, Técnicas espectroscópicas e fototérmicas utilizadas

Nesta seção será detalhado o processo de produção das amostras LSCAS dopadas e codopadas utilizadas no desenvolvimento desse trabalho e descritas de forma resumida as técnicas espectroscópicas e fototérmicas que foram utilizadas para caracterizá-las, focando nos objetivos pré-determinados.

## 3.1 - Produção de amostras

As amostras de vidros aluminossilicato de cálcio com baixa concentração de sílica (LSCAS) foram preparadas no forno disponível no Grupo de Espectroscopia Óptica e Propriedades Termo físicas da matéria (GEOPT) da UEM. Foram utilizados reagentes da marca Alfa Aesar com mais de 99,99% de pureza. Esses reagentes foram pesados em uma balança com precisão de 1.10<sup>-4</sup> g.

O forno utilizado possui uma resistência de grafite, podendo chegar até aproximadamente 1700 °C. No processo de produção foi utilizada atmosfera redutora, proporcionada por uma bomba de vácuo acoplada ao mesmo. O sistema é refrigerado utilizando água sob pressão e é composto por duas câmaras: a câmara de fusão e a câmara de choque térmico. O vácuo é monitorado por um sensor de pressão instalado na câmara de choque térmico.

O fato de se utilizar esse tipo de atmosfera reduz significativamente o íon OH<sup>-</sup> nas amostras, proporcionando maior transparência na região do infravermelho. A resistência está conectada à uma fonte de tensão trifásica de 30 VCA capaz de fornecer até 400 A.

Para a produção das amostras foram utilizados cadinhos de grafite, que são conectados a uma haste que se encontra posicionada na câmara de choque térmico, conforme pode ser visto na Figura 21, e é capaz de deslizar até o centro da resistência, que possui formato cilíndrico, de modo que, quando a amostra é fundida, a haste é puxada para cima e a amostra sofre o choque térmico, assim, vitrificando. Depois do choque ela é baixada novamente para que seja realizado o tratamento térmico para eliminar o stress mecânico. Um esquema mais detalhado do forno é mostrado na Figura 21.



Figura 21: Foto do forno utilizado para a produção das amostras e o esquema interno [20].

A estequiometria utilizada na produção das amostras é dada pela equação 1 em % de massa.

$$(47,4-z)\% CaO + (41,5-z)\% Al_2O_3 + 7\% SiO_2 + 4,1\% MgO$$
(1)

Sendo z = x + y, com x representando a massa do dopante cuja concentração não irá variar e y a massa do segundo dopante. Neste caso x foi fixado em 1% de  $Ce_2O_3$  e y = 0, 1, 2, 4, 6 e 8 % de  $Yb_2O_3$ .

Depois de pesados, os reagentes foram misturados e deixados em um moinho para homogeneizar durante 12 horas, colocados em um cadinho de grafite e levado ao forno, que foi aquecido até aproximadamente 1600 ° C, permanecendo nessa temperatura por 1,5 horas. Após esse tempo, foi realizado o processo de "choque térmico" e tratamento térmico em uma temperatura próxima de 800 ° C por cerca de 3,5 horas.

Depois de prontas as amostras foram cortadas em fatias com aproximadamente 1,5 mm e polidas. Foram produzidas uma série de 6 amostras LSCAS que serão nomeadas conforme a concentração de dopantes: LSCAS:1%Ce, LSCAS:1%Ce-1%Yb, LSCAS:1%Ce-2%Yb, LSCAS:1%Ce-4%Yb, LSCAS:1%Ce-6%Yb e LSCAS:1%Ce-8%Yb. A Figura 22 mostra as amostras após serem cortadas e polidas.



Figura 22: Fotografia das amostras LSCAS produzidas após o corte e polimento.

#### 3.2 - Absorção óptica

Para medir a absorção das amostras foi utilizado um espectrofotômetro Perkin-Elmer Lambda 1050 disponível no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) da UEM. Este equipamento possui um sistema de detecção composto por 3 sensores diferentes (PbS, InGaAs e uma fotomultiplicadora), um par de lâmpadas de Deutério-Tungstênio, sendo possível obter espectros partindo de 3000 à 175 nm com resolução de até 2 nm.

Medir o coeficiente de absorção óptica é importante para verificar se a dopagem do material com um determinado íon realmente foi eficaz. Como já descrito na seção 2.5 os íons terras raras possuem transições bem definidas em função de sua distribuição eletrônica. Sendo assim, para amostras finas (onde pode-se desprezar possíveis processos de reabsorção) é esperado que com o aumento linear da concentração do dopante exista um aumento linear no coeficiente de absorção óptica referente às suas transições características, garantindo que o dopante entrou na estrutura da matriz.

## 3.3 - Densidade

A medidas de densidade foram realizadas por meio do método de Arquimedes utilizando uma balança analítica Shimadzu AX200 com precisão de 0,1 mg, água destilada como líquido de imersão em temperatura ambiente, sendo que a temperatura da água foi monitorada utilizando um termômetro de imersão com precisão de 1°C. A Densidade da amostra é dada pela equação:

$$\rho_{am} = \frac{M_{am}}{M_{am} - M_{ap}} \rho_{\dot{a}gua} \tag{2}$$

Com  $\rho_{am}$  sendo a densidade da amostra,  $M_{am}$  a massa da amostra no ar,  $M_{ap}$  a massa aparente da amostra quando imersa na água e  $\rho_{água}$  a densidade da água em função de sua temperatura.

Um esquema de como foi montado o sistema é mostrado na Figura 23.



Figura 23: Esquema representativo do sistema utilizado para determinar a massa aparente das amostras.

A massa aparente  $M_{ap}$  é a massa indicada pela balança quando a amostra está imersa na água. Medir a densidade das amostras utilizadas também é importante para determinar se a adição dos dopantes ocorreu de maneira satisfatória, pois a massa molar dos dopantes é muito maior do que a dos elementos que compõe a matriz, isso pode ser verificado com as medidas de densidade.

## 3.4 - Índice de refração

Para as medidas de índice de refração foi utilizado um interferômetro de Michelson modificado no laboratório do Grupo de Espectroscopia Óptica e Fototérmica (GEOF) da Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul (UEMS). O índice de refração é importante para determinar algumas propriedades do material. Quando ocorre mudança na densidade, consequentemente o índice de refração também deve sofrer alteração. Outra característica que é aferida pelo índice de refração é a alteração na polarizabilidade eletrônica, que pode ocorrer quando substitui-se alguns componentes da matriz e o número de oxigênios ligados é alterado[18].

Neste interferômetro ao invés de utilizar um laser para se medir o índice de refração do material é utilizada uma fonte de luz branca. A vantagem dessa técnica é que com uma única medida se obtém uma curva contendo o índice de refração espectral, ou seja, para todos os comprimentos de onda. A montagem do experimento é esquematizada na Figura 24. A fonte de luz utilizada para gerar interferência é uma lâmpada halogênica, com potência de 35 W, no qual um feixe é colimado por uma lente com distância focal de 5 cm, passando por uma íris ajustável, que é utilizada para ajustar o diâmetro desse feixe. Esse feixe incide em um divisor de feixes

cúbico de BK7, e após ser dividido, um dos novos feixes segue em direção a um espelho fixo passando por uma fenda de aproximadamente 3 mm e é refletido, e o outro segue em direção a um espelho móvel, passando por uma outra fenda idêntica ao do espelho fixo, com aproximadamente 3 mm, passa pela amostra e é refletido. Esse espelho móvel está instalado sobre um trasladador que pode se deslocar em passos de 1  $\mu$ m. Após serem refletidos, os dois feixes são recombinados no divisor de feixes, e o feixe resultante passa por uma lente com distancia focal de 10 cm incidindo sobre uma fibra óptica ligada a um espectrômetro OceanOptics HR4000, gerando um interferograma. O esquema experimental é mostrado na Figura 24:



Figura 24: Esquema da montagem do experimento de Michelson adaptado para utilizar luz branca.

O interferograma registrado no espectrômetro, no domínio dos comprimentos de onda, é dado pela expressão:

$$I_{M}(\lambda) = I_{M}^{(0)}(\lambda) \left\{ 1 + V_{1}(\lambda) \cos\left[\left(\frac{2\pi}{\lambda}\Delta_{M}(\lambda)\right)\right] \right\}$$
(3)

Sendo  $I_M^{(0)}$  o espectro de referência da lâmpada,  $V_1(\lambda)$  é o padrão de visibilidade da interferência que dependente do comprimento de onda e  $\Delta_M(\lambda)$  é a diferença de caminho óptico entre os braços do interferômetro (em função do comprimento de onda), e o argumento da função cosseno é a fase espectral ( $\phi(\lambda)$ ). Normalizando esta expressão pelo comportamento da fonte de luz, é obtido apenas o sinal de interferência ( $S_M(\lambda)$ , e essa normalização é dada por:

$$S_M(\lambda) = \frac{I_M(\lambda)}{I_M^{(0)}(\lambda)} - 1 \tag{4}$$

Desse modo, a equação 3 pode ser reescrita como:

$$S_M(\lambda) = V_1(\lambda) cos[(\phi(\lambda))]$$
(5)

 $\Delta_M(\lambda)$  apresenta uma dependência direta com a diferença espacial entre os braços do interferômetro ( $\Delta L$ ), a espessura da amostra (d), e o índice de refração ( $n(\lambda)$ ) da amostra, que é dada pela seguinte equação:

$$\Delta_M(\lambda) = 2\Delta L - 2d(n(\lambda) - 1) \tag{6}$$

Como a fase  $\phi(\lambda)$  está inserida em uma função cosseno, ela será apresentada junto com um termo de ambiguidade dado por  $2\pi m$ , sendo *m* um número inteiro. Logo a fase pode ser reescrita como:

$$\phi(\lambda) = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta_M + 2\pi m \tag{7}$$

O índice de refração  $(n(\lambda))$  fora da região de ressonância do material pode ser descrito pela equação de Cauchy, que aproximada para os dois primeiros termos é dada por:

$$n(\lambda) = A_1 + \frac{A_2}{\lambda^2} \tag{8}$$

Em que  $A_1$  e  $A_2$  são os parâmetros de Cauchy. Deste modo a equação de fase pode ser escrita em torno da diferença espacial entre os braços do interferômetro ( $\Delta L$ ), da espessura da amostra (d), dos parâmetros de Cauchy ( $A_1 e A_2$ ) e do comprimento de onda ( $\lambda$ ). Sendo assim, a equação 5 se torna:

$$S_M(\lambda) = V_1 \cos\left\{\frac{2\pi}{\lambda} \left[2\Delta L - 2d\left(A_1 + \frac{A_2}{\lambda^2} - 1\right)\right] + 2\pi m\right\}$$
(9)

Esta equação é utilizada para realizar o ajuste dos interferogramas obtidos no experimento.

O procedimento para se obter os interferogramas ocorre da seguinte maneira: Inicialmente é encontrado a posição de máxima interferência sem a amostra e essa posição é anotada. Na Figura 25 é mostrado o espectro da lâmpada e o interferograma obtido, onde o  $\lambda_0$ representa uma posição próxima a de máxima interferência.



Figura 25: Comparação entre o espectro da lâmpada e o interferograma obtido. Figura adaptada da referência [33].

Olhando para a Figura 25 (a) vê-se que a máxima intensidade da lâmpada é na região próxima a 700 nm, bem perto do centro da sua banda de emissão. Quando o braço móvel do interferômetro fica com um "tamanho" próximo ao do braço fixo surge um padrão de interferência, como mostrado na Figura 25 (b). A posição desejada é aquela na qual a região de maior intensidade de emissão da lâmpada sofra máxima interferência. Essa posição é detectada por meio de uma região onde a crista das ondas sofrem interferência construtiva se torna mais larga, devido ao fato de possuírem frequências próximas, o que causa o efeito de "batimento", alargando a crista. A Figura 26 mostra quando a região de máxima interferência é sintonizada na região de máxima emissão da lâmpada utilizada.



Figura 26: Interferograma na posição de máxima interferência.

Após esse procedimento, a amostra é inserida no braço móvel do interferômetro, e o espelho móvel é deslocado até encontrar a nova posição de interferência. Nesse caso o interferograma obtido é semelhante ao mostrado na Figura 25. Essa posição também é anotada

e utilizada para determinar o  $\Delta L$ . Depois de anotados esses parâmetros, o feixe que passa até o braço móvel é obstruído e é registrado o sinal que depende somente da lâmpada  $(I_M^{(0)}(\lambda))$  para normalizar o interferograma obtido. Os dados são ajustados utilizando a equação 9 em um software desenvolvido pelo Prof<sup>o</sup> Luis Humberto da Cunha Andrade. Os padrões de interferograma das amostras estão dispostos na seção 4.2 onde estão apresentados os resultados.

## 3.5 - Luminescência e mapas de Excitação/Emissão

A configuração experimental utilizada para obter o espectro de luminescência das amostras e os mapas de excitação/emissão é a mesma, mudando somente a fonte de excitação. Os mapas de excitação/emissão são ferramentas poderosas para caracterizar amostras luminescentes, pois nos dá uma informação completa, mostrando a como a amostra responde a uma faixa espectral, diferente de uma medida de luminescência, onde se obtém a resposta somente para um comprimento de onda. A diferença é que nos mapas a fonte de excitação é uma lâmpada, que possui uma intensidade menor do que um laser. Para se medir a luminescência em um determinado comprimento de onda foi utilizando um laser incidindo na amostra com o comprimento de onda desejado e verificado o espectro de emissão da amostra com um espectrômetro portátil.

No GEOF há um laser de argônio Coherent Inova 308C (o laser possui emissões em 351, 364, 457, 488 e 514 nm), além de lasers de diodo com vários comprimentos de onda, sendo que o utilizado para o estudo das amostras dopadas com Ce<sup>3+</sup> foi o laser de diodo que emite em 405 nm, e, dois espectrômetros portáteis: Um OceanOptics HR4000 e um Maya 2000Pro.

Para gerar os mapas de excitação-emissão foi utilizado uma lâmpada mercúrio-xenônio Newport 66901 de 150W acoplada a um monocromador Oriel 74125, e como detector um espectrofotômetro OceanOptics Maya 2000Pro (este espectrômetro foi utilizado por ter uma sensibilidade altíssima e um tempo de resposta muito curto, sendo mais adequado para experimentos onde se tem baixa intensidade, como este, que utiliza uma lâmpada como fonte de excitação), configurado conforme mostra a Figura 27. Os espectros foram coletados em um microcomputador utilizando o software OceanOptics OceanView© que acompanha o espectrofotômetro, e os mapas foram montados no Origin ®.



Figura 27: Esquema da montagem experimental utilizada para realizar as medidas de luminescência para compor o mapa de excitação/emissão.

## 3.6 - Luminescência resolvida no tempo

A luminescência resolvida no tempo é uma técnica fundamental na análise de materiais luminescentes, porque por meio dela é possível medir/determinar quanto tempo um determinado nível fica populado antes de voltar ao estado fundamental, e desse modo aferir o tempo de vida do íon inserido na amostra.

Para realizar as medidas de luminescência resolvida no tempo foi utilizado um laser pulsado Opotek Vibrant 355 LD (com emissão sintonizável de 225 a 2400 nm, os pulsos podem se repetir a uma taxa de 10 Hz e com duração de até 5 ns), um monocromador Horiba-Yvon iHR-550 e como detector uma iCCD Andor iStar 320T (com intervalo de detecção de 180 a 850 nm e tempo de resposta < 2 ns).

Os espectros foram coletados com o software do próprio equipamento e exportados para que pudessem ser tratados no Origin ®. Para sincronizar o pulso de laser com a iCCD, foi utilizado a própria referência interna do laser, que envia o sinal para a iCCD coletar o espectro, sendo que o atraso pode ser determinado pelo software, e, de acordo com esse atraso, se obtém os espectros resolvidos no tempo.

No software é possível selecionar o intervalo total do tempo que se deseja obter os espectros e o intervalo entre cada registro. Os valores utilizados para esses parâmetros serão especificados junto aos resultados. Um esquema da montagem experimental é mostrado na Figura 28.



Figura 28: Montagem experimental para realizar medidas de luminescência resolvida no tempo. As lentes utilizadas possuem foco curto, cerca de 10 cm, e, dependendo do comprimento de onda de excitação é necessário colocar um filtro antes da lente que está focalizando-o na amostra.

## 3.7 - Lente térmica

A interação entre a luz e matéria geralmente produz aquecimento, causado pela absorção óptica. O aquecimento está relacionado a mudanças de temperatura e nos parâmetros termodinâmicos ligados à temperatura. Medidas de mudança de temperatura, pressão ou densidade que ocorrem devido a absorção óptica são a base das técnicas fototérmicas.

O aquecimento é uma consequência direta da absorção óptica, logo o sinal fototérmico depende diretamente da absorção da luz. Isso faz com que as técnicas fototérmicas tornem-se mais precisas do que técnicas baseadas em transmissão, pois tanto a reflexão quanto o espalhamento não geram nenhum tipo de interferência no sinal fototérmico.

No caso da lente térmica (LT), a energia do laser de excitação ao ser absorvida e convertida em calor, provoca um aumento local de temperatura na amostra com um perfil radial gaussiano e com formato espacial de uma lente (efeito de lente térmica). Esta deformação espacial causada pelo aquecimento gera um gradiente espacial de índice de refração. Logo a luz que passa através desse material termicamente "perturbado" sofre um desvio proporcional ao efeito de lente causado pela variação espacial do índice de refração.

A configuração utilizada neste trabalho é a conhecido como modo descasado, cuja teoria foi proposta por Shen [34], e é bastante utilizada na literatura. Esta configuração utiliza dois feixes de lasers: um para gerar o efeito de lente térmica, chamado de feixe de excitação, e outro para provar a lente, chamado feixe de prova.

O experimento consiste em um laser de excitação, um laser de prova, um obturador com tempo de abertura configurável, uma lente utilizada para alterar a distância confocal do feixe de excitação, dois fotodiodos, sendo um utilizado para medir a intensidade do sinal de lente térmica e outro utilizado com gatilho para iniciar a coleta de dados, um osciloscópio armazena os transientes e um microcomputador onde os dados são ajustados. Desse modo, assim que o obturador é acionado e a amostra excitada, o osciloscópio faz a aquisição do sinal proporcional ao efeito de lente térmica gerada no material.

Um esquema representando a montagem utilizada está exposto na Figura 29. Os parâmetros utilizados no experimento estão dispostos junto aos resultados.



Figura 29: Esquema representativo da configuração experimental de lente térmica.

Para o desenvolvimento do modelo, a referência tomada é a primeira face da amostra, onde os feixes irão incidir. O feixe de prova é um laser gaussiano, de modo contínuo (cw), com baixa potência, que atravessa a amostra e percorre uma certa distância até um fotodetector; o feixe de excitação, com potência maior, é focado no interior da amostra, onde irá gerar o efeito de lente térmica. É importante ressaltar que na posição onde a lente é gerada, os feixes são concêntricos.

O efeito de lente térmica então irá fazer o feixe convergir ou divergir, dependendo das propriedades da amostra. A teoria de difração de Fresnel é utilizada para descrever a intensidade do centro do feixe de prova no plano do detector. A intensidade do centro do feixe é monitorada

em função do tempo, e ajustada com o modelo proposto por Shen, fornece informações sobre as propriedades da amostra.

O modelo de LT proposto por Shen e colaboradores considera a dependência temporal do efeito de LT para uma amostra de baixa absorção óptica, sem fluxo de calor para o meio e induzido por laser de onda contínua (cw). No desenvolvimento do modelo, são considerados os parâmetros geométricos do sistema, conforme mostrado na Figura 30.



Figura 30: Esquema ilustrativo do efeito de lente térmica em um material, mostrando os parâmetros geométricos. Em (a) é mostrado o modo descasado (de modo extrapolado, o ângulo entre os feixes é da ordem de alguns graus) e em (b) os parâmetros que serão utilizados no modelo, sendo ω<sub>0</sub>ρ o raio da cintura do feixe de prova no seu foco, ω<sub>1</sub>ρ o raio da cintura do feixe de prova na amostra, ω<sub>0</sub>ε o raio da cintura do feixe de excitação no seu foco, que está no interior da amostra para gerar o efeito de lente. La espessura da amostra, Z<sub>1</sub> a distância entre o foco do feixe de prova e a posição Z<sub>0</sub> tomada como referência na amostra e Z<sub>2</sub> a distância entre Z<sub>0</sub> e o detector.

Resolvendo as equações de difusão de calor Shen chegou uma equação que relaciona a intensidade do sinal com os parâmetros geométricos do sistema e as propriedades físicas da amostra [35]. O resultado é mostrado na equação 10.

$$I(t) = I(0) \left[ 1 - \frac{\theta}{2} tan^{-1} \left( \frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2](\frac{t_c}{2}) + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2$$
(10)

Sendo  $m = \left(\frac{\omega_{1p}}{\omega_{0e}}\right)^2$ ;  $V = \frac{Z_1}{Z_c}$  quando  $Z_c << Z_2$ ;  $t_c = \frac{\omega_{0e}^2}{4D}$ ;  $Z_c$  é a distância confocal do laser de prova, dada por  $Z_c = \pi \omega_{0p}/\lambda_p$ ,  $P_{abs} = P_e A_e L_{eff}$ ,  $P_e$  é a potência do laser de excitação,  $A_e$  é o coeficiente de absorção em  $cm^{-1}$  no comprimento de onda de excitação,  $L_{eff}$ é a espessura

efetiva da amostra $\left(L_{eff} = \frac{1 - e^{-LA_e}}{A_e}\right)$ , k é a condutividade térmica da amostra,  $\lambda_p$  é o comprimento de onda do feixe de prova,  $\phi$  é a fração de energia absorvida convertida em calor, L a espessura da amostra e  $\frac{dS}{dt}$  é o coeficiente térmico da variação do comprimento óptico.

Para materiais fluorescentes,  $\phi$  pode ser escrito como:

$$\phi = 1 - \eta_F \frac{\lambda_{ex}}{\langle \lambda_{em} \rangle} \tag{11}$$

Sendo  $\eta_F$  a eficiência quântica de fluorescência,  $\lambda_{ex}$  o comprimento de onda de excitação e  $<\lambda_{em}>$  o comprimento de onda médio de emissão. Os valores de  $\theta$  e da difusividade térmica (*D*) são obtidos pelo ajuste da curva de intensidade temporal, obtida experimentalmente, utilizando a equação 10. Um exemplo de transiente obtido utilizando a técnica de lente térmica é mostrado na



Figura 31: Transiente obtido utilizando a lente térmica em uma amostra LSCAS co-dopada com 1%Ce-6%Yb com excitação em 405 nm.

Para determinar o calor gerado na amostra, a equação 10 pode ser escrita como:

$$\frac{\theta}{P_{abs}} = -\frac{1}{k\lambda_p}\phi\frac{dS}{dT}$$
(12)

Denominando o lado esquerdo da equação 12 de  $\Theta$ , ela torna-se:

$$\Theta = -\frac{1}{k\lambda_p}\phi \frac{dS}{dT}$$
(13)

Para determinar o calor das amostras será utilizado o método denominado de amostra de referência [36,37]. Inicialmente, é determinado o parâmetro  $\Theta$  para a matriz, ou seja, o vidro não dopado, que não apresenta luminescência. Esse parâmetro será renomeado para  $\Theta_r$ (amostra

referência), que é calculado utilizando os valores de k e  $\frac{dS}{dT}$ . Desta maneira, utilizando a razão  $\Theta/\Theta_r$  é possível determinar os valores de  $\phi$  para as amostras co-dopadas. O valor de  $\Theta_r$  para a matriz LSCAS na literatura é de 11,5  $\pm$  0,6  $W^{-1}$ [37]. Maiores detalhes a respeito da técnica e do desenvolvimento teórico são descritos com riqueza de detalhes nas referências [34–39].

## Capítulo 4 - Resultados e Discussão

Neste capítulo estão dispostos os resultados obtidos para as amostras LSCAS codopadas com  $Ce^{3+}-Yb^{3+}$  e a discussão dos resultados.

## 4.1 - Densidade

Os resultados obtidos para a densidade do conjunto de amostras LSCAS estão dispostos na Figura 32.



Figura 32: Densidade das amostras LSCAS co-dopadas com Ce-Yb em função da concentração de Yb (% em massa).

Analisando o resultado, vê-se um aumento na densidade em função do aumento da concentração de co-dopante, o que é esperado, pois o dopante possui uma massa molar maior do que os elementos utilizados na produção da matriz. Na produção das amostras co-dopadas, são retirados os óxidos CaO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que possuem respectivamente massa molar de 56,08 g/mol e 101,96 g/mol, e inserido o óxido Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que possui massa molar de 394,08 g/mol<sup>19</sup>, portanto, quando se aumenta a quantidade de átomos no material é esperado um aumento na densidade, o que foi verificado. Dentro do erro pode-se considerar que o aumento foi linear, o que era desejado, pois acompanhou o aumento da concentração de Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

<sup>&</sup>lt;sup>19</sup> Dado disponível no site da Alfa Aesar, empresa fornecedora dos reagentes utilizados, acesso em: 10/04/18 às 18h. Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- <u>https://www.alfa.com/pt/prodspec/036252</u>; CaO - <u>https://www.alfa.com/pt/prodspec/010923</u> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- <u>https://www.alfa.com/pt/prodspec/042572</u>.

## 4.2 - Índice de refração

O índice de refração foi medido utilizando o interferômetro de Michelson modificado conforme mostrado na seção 3.4. Como padrão foram coletadas 10 médias de cada interferograma, para cada medida. Como as amostras não são perfeitamente paralelas, geralmente ficam com partes em forma de cunha após o polimento, como representado na Figura 33 (a), foi tomado o cuidado de obter os interferogramas em 4 posições diferentes como mostrado na Figura 33 (b).



Figura 33: Esquema da amostra após o polimento, em (a) 1, 2 e 3 representam diferentes ângulos da mesma amostra evidenciando a forma de cunha, e em (b) os números 1, 2, 3 e 4 representam as regiões utilizadas na realização das medidas.

Medir nessas 4 posições diferentes é uma alternativa para minimizar o erro na medida do índice de refração, dessa maneira são utilizados valores médios, como a espessura média da amostra para se calcular o índice de refração para cada medida, também é considerado o valor médio dos parâmetros de Cauchy ( $A_1$  e  $A_2$ ). A Figura 34 (a) mostra uma primeira medida realizada numa amostra não paralela e a Figura 34 (b) a medida numa mesma amostra após girá-la 180°.



Figura 34: Esquema do desvio de caminho óptico devido ao não paralelismo da amostra, a linha pontilhada representa o caminho caso as amostras fossem paralelas.

Assim o deslocamento do braço móvel do interferômetro utilizado para o cálculo do índice de refração que é considerado é o valor médio desse deslocamento.

A Figura 35 mostra o conjunto de interferogramas obtido para um dos lados da amostra LSCAS:1%Ce. O primeiro interferograma, apresentado na Figura 35 (a), corresponde ao interferograma obtido com a amostra já no braço do interferômetro, sendo que antes de colocála no braço do interferômetro foi necessário encontrar a posição de máxima interferência sem a amostra (como exposto na Figura 26) e deslocar o braço do interferômetro até a posição onde há interferência. O sinal de referência da luz utilizada para normalizar o interferograma é apresentado na Figura 35 (b), e o interferograma normalizado pronto para o ajuste está na Figura 35 (c).



Figura 35: Medida de índice de refração; (a) mostra o interferograma obtido com a amostra no braço do interferômetro, (b) é o sinal de referência da lâmpada e (c) é o interferograma que será ajustado com a equação 8.

A Figura 36 mostra o ajuste dos dados experimentais que foram exibidos na Figura 35 (c). É importante ressaltar que o mais importante na realização dos ajustes não é a amplitude do sinal, mas sim a posição dos pontos de máximos e mínimos, que são consequência da interferência, esses sim, devem estar nas mesmas posições, como mostrado na Figura 36. Devido ao fato das amostras utilizadas nesse trabalho possuírem absorção em regiões que se encontram próximos aos extremos do sistema, sendo a do  $Ce^{3+}$  em 360 nm, onde a lâmpada praticamente não emite, e o  $Yb^{3+}$  na região de 980 nm próximo ao limite de detecção do espectrômetro HR4000, os interferogramas obtidos na maioria das amostras possuem um perfil e qualidade muito próximo ao mostrado na Figura 35 (c).



#### Figura 36: Interferograma ajustado utilizando a equação 8.

A Tabela 4 mostra os parâmetros de Cauchy obtidos por meio do ajuste para todas as amostras. Os valores apresentados são a média entre os valores obtidos nas medidas realizadas nos quatro lados, conforme já citado, para cada uma das amostras. Os desvios mostrados para cada parâmetro corresponde ao erro considerando o desvio padrão da média.

Amostra	$A_{1}\pm 0,005$	$A_2\pm 20$
1%Ce	1,636	6942
1%Ce-1%Yb	1,595	6059
1%Ce-2%Yb	1,643	6430
1%Ce-4%Yb	1,646	6822
1%Ce-6%Yb	1,661	7003
1%Ce-8%Yb	1,668	5213

Tabela 4: Parâmetros de Cauchy para as amostras LSCAS co-dopadas com Ce-Yb.

Os valores obtidos para a amostra LSCAS:1%Ce-1%Yb estão muito abaixo dos valores encontrados para as demais amostras, e o motivo provavelmente se deve ao corte e polimento da amostra, pois durante as medidas não foi possível evitar que parte da luz refletida por suas faces retornasse junto com a luz que foi transmitida, e consequentemente os interferogramas não apresentaram boa qualidade, o que indica que provavelmente os valores dos parâmetros obtidos não representam os valores reais. Na Figura 37 é possível ver que na região de 550 nm

o interferograma parece ser modulado por outro sinal, o que pode indicar a interferência da reflexão.



Figura 37: Interferograma obtido para a amostra LSCAS:1%Ce-1%Yb.

Com os parâmetros obtidos é possível determinar o índice de refração para qualquer comprimento de onda, utilizando a equação de Cauchy (equação 8):

$$n(\lambda) = A_1 + \frac{A_2}{\lambda^2}$$

O parâmetro  $A_1$  é muito próximo ao valor do índice de refração no infravermelho, para valores grandes de  $\lambda$ . A Figura 38 mostra a curva do índice de refração para a amostra LSCAS 1%Ce, onde é possível verificar o comportamento do índice de refração em função do comprimento de onda, onde vê-se que para menores comprimentos de onda o índice de refração é maior e que até o visível varia de forma significativa, já próximo ao infravermelho é quase que constante.



Figura 38: Curva do índice de refração para a amostra LSCAS 1%Ce.

Na Figura 39 é possível ver o comportamento do parâmetro  $A_1$ , e os valores obtidos para o índice de refração das amostras nos comprimentos de onda de 632 nm e 405 nm. Os pontos semitransparentes indicam os valores que eram esperados para o índice de refração da amostra LSCAS:1%Ce-1%Yb.



Figura 39: Parâmetro A1 em função da concentração de Yb nas amostras LSCAS, junto com os valores obtidos para o índice de refração para os comprimentos de onda 632 nm e 405 nm, as esferas semitransparentes mostram os valores esperados para o valor do parâmetro e do índice de refração para a amostra LSCAS:1%Ce-1%Yb.

Exceto pelos resultados da amostra LSCAS:1%Ce-1%Yb, os demais estão dentro do esperado, pois com a adição de uma maior quantidade de dopantes é esperado um aumento no índice de refração. Esse fato é esperado devido a equação de Lorentz-Lorentz[40]:

$$R\frac{\rho}{M} = \frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} \tag{14}$$

Sendo *R* a refratividade molar,  $\rho$  a densidade da amostra, *M* a massa molar e *n* o índice de refração.

Logo é esperado um comportamento para o índice de refração similar ao comportamento da densidade, e, como ocorreu um aumento linear para a densidade (vide Figura 32) era esperado um aumento linear no índice de refração, o que foi verificado, conforme mostra a Figura 39.

#### 4.3 - Absorção óptica

Os resultados obtidos para a absorção óptica estão expostos na Figura 40, sendo dividido em duas partes, uma (a) correspondente a absorção do Ce<sup>3+</sup> e outra (b) a do Yb<sup>3+</sup>. Isso se fez

necessário devido ao fato de que a intensidade de absorção do  $Ce^{3+}$  é muito maior do que a do  $Yb^{3+}$ , pois se trata de uma transição permitida (4f $\rightarrow$ 5d), e não seria possível visualizar a absorção do  $Yb^{3+}(4f\rightarrow 4f)$ .



Figura 40: Espectros de absorção das amostras LSCAS co-dopadas com Ce<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>, sendo (a) referente a região de absorção do Ce<sup>3+</sup> e (b) do Yb<sup>3+</sup>.

Observando a Figura 40 (a) é notável que o coeficiente de absorção referente à transição  $Ce^{3+} \cdot {}^{2}F_{5/2} \rightarrow {}^{5}d$  não se mostrou constante conforme o aumento da concentração de Yb nas amostras, e isso pode ocorrer pelo fato de que parte do CeO<sub>2</sub> está sendo convertido em Ce<sup>4+</sup> e/ou parte do Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> está sendo convertido em Yb<sup>2+</sup>. Ainda observando a Figura 40 (a), é possível ver um deslocamento em torno de 250 nm conforme se aumenta a concentração de Yb. Na literatura, para vidros boratos, esse deslocamento se deve à presença de  $Yb^{3+} + e^- \rightarrow Yb^{2+}$  ocorrendo um estado de transferência de carga (CTS) [41]. Também é possível devido à alta concentração de dopantes a formação de pares Ce<sup>4+</sup>-Yb<sup>2+</sup>, como relatado por Yu em fósforos YAG [42] via CTS. Logo é possível que esse tipo de "defeito" também ocorra na matriz LSCAS, pois a síntese ocorre em atmosfera redutora, o que pode induzir a presença desses "defeitos" na matriz.

Para verificar a existência de  $Yb^{2+}$ , foi integrada a área do espectro correspondente à absorção  $Yb^{3+}$  e analisado qual é o seu comportamento em função da concentração de  $Yb_2O_3$  adicionado nas amostras durante a síntese.

Sabendo que a absorção está diretamente ligada à seção de choque ( $\sigma$ ) e ao número de íons (N) [43] como mostra a equação 14:

$$\alpha(\nu) = \sigma(\nu)N \tag{14}$$

Como os íons estão incorporados na mesma matriz, é esperado que a seção de choque do íon não se altere, logo, o que poderá influenciar na intensidade da banda de absorção é a quantidade de íons. O resultado mostrou que este comportamento não é linear, ao contrário do esperado, conforme indica a Figura 41.



Figura 41: Área integrada dos espectros de absorção das amostras co-dopadas com Ce-Yb na região de absorção do Yb<sup>3+</sup>.

Essa não-linearidade é um forte indício que existem íons de Yb<sup>2+</sup>. Em amostras codopadas com Er<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup> também foi verificado a presença de Yb<sup>2+</sup>, porém de maneira mais explicita pois o Er<sup>3+</sup> não apresenta uma banda larga como o Ce<sup>3+</sup> na região do UV-VIS (Figura 42). A presença dessa banda de absorção de Yb<sup>2+</sup>na região de 400 nm também foi verificada por Barbosa em amostras de vidros Aluminossilicato de Cálcio (CAS) na sua tese [44]. Essa absorção em torno de 400 nm também é verificada em cristais fluoretos [45]. Para a matriz LSCAS não há emissão atribuída ao Yb<sup>2+</sup> (não só para a matriz LSCAS, mas para qualquer outra matriz vítrea), embora quando incorporado na matriz, a absorção deste íon é observada.



Figura 42: (a) Espectros de absorção de amostras LSCAS co-dopadas com Er<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup> e (b) mostra a área da banda de absorção do Yb<sup>3+</sup> integrada em função da concentração de Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nas amostras.

Além da presença desse íon, é bastante provável que também existam íons  $Ce^{4+}$ . Analisando novamente a banda de absorção do  $Ce^{3+}$  é possível ver que não ocorre apenas um aumento nessa banda (Figura 43), mas ocorrem mudanças, o que pode ser causado tanto pela presença de Yb<sup>2+</sup> quanto por íons  $Ce^{4+}$  em quantidades diferentes, já que não são conhecidos completamente todos os fatores que contribuem para o aumento da presença desse íon. Esse tema já foi bastante discutido em teses anteriores como de Novatski [20] e Belançon[46].



Figura 43: Pico de absorção na região de 350 nm das amostras co-dopadas com Ce-Yb.

Uma alternativa para tentar diminuir os "defeitos" causados pela falta de elétrons, que contribuem para a formação tanto de Yb<sup>2+</sup> quanto para a formação de Ce<sup>4+</sup>, seja refundir as amostras com atmosfera de hidrogênio, para incorporar elétrons na matriz preenchendo esses "defeitos". Belançon mostrou em sua tese[46] uma redução significativa na absorção na região do ultravioleta após um tratamento térmico com atmosfera de hidrogênio, atribuído à redução de Ce<sup>4+</sup> para Ce<sup>3+</sup>.

## 4.4 - Mapas de excitação/emissão e luminescência

Depois de verificar que houve a incorporação dos íons na matriz por meio dos espectros de absorção, foi investigado o comportamento da luminescência dos íons Ce<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>, visando obter-se um indicativo do processo de transferência de energia entre esses íons. Nesse sentido, foram produzidos mapas de excitação/emissão varrendo a região de absorção do Ce<sup>3+</sup> e monitorando todo o espectro, com foco na região de emissão do Yb<sup>3+</sup>, próximo a 980 nm. Os mapas foram construídos com intervalo de excitação de 2 nm, com excitação de 320 nm a 440 nm. O resultado obtido é mostrado na Figura 44.



Figura 44: Mapas de excitação/emissão das amostras co-dopadas com Ce<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> dispostos em função da concentração de dopantes.

Com base nos mapas, é possível verificar que existe um aumento na intensidade de luminescência em torno de 980 nm, que corresponde a emissão do  $Yb^{3+}$  ao mesmo tempo em que a intensidade de luminescência do  $Ce^{3+}$  em tono de 520 nm diminui, o que pode indicar a transferência de energia entre esses íons.

A primeira impressão que se tem é de que há transferência de energia entre o  $Ce^{3+}$  e o  $Yb^{3+}$ . O processo desejado seria o *quantum cutting*, onde um fóton emitido pelo  $Ce^{3+}$  é "cortado" e transferido para dois íons de  $Yb^{3+}$  que emitem, esquematizado na Figura 45.



Figura 45: Esquema do processo de quantum cutting entre os íons  $Ce^{3+} e Yb^{3+}$ .

Olhando especificamente para a excitação em 405 nm, é possível estimar de modo qualitativo o quanto a emissão do  $Ce^{3+}$  diminui e a do Yb<sup>3+</sup> aumenta. Para isso, foram separados

somente os espectros de luminescência com excitação em 405 nm e as áreas correspondentes a emissão de cada íon foi integrada conforme mostra a Figura 46.



Figura 46: Luminescência das amostras LSCAS co-dopadas com Ce<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> com excitação em 405 nm. Em (a) estão os espectros e em (b) as áreas integradas.

De fato existe uma diminuição significativa da luminescência do  $Ce^{3+}$  e um aumento na emissão de Yb<sup>3+</sup>, porém, caso o mecanismo responsável por esse aumento fosse o *quantum cutting*, seria esperado uma diminuição ainda mais acentuada na emissão em torno de 520 nm e um aumento ainda maior na emissão em torno de 980 nm. Na literatura é visto que a emissão do  $Ce^{3+}$  cai de uma maneira abrupta, como mostra a Figura 47 (b) retirada da referência [47], que mostra o processo de transferência de energia entre o  $Ce^{3+}$  e Yb<sup>3+</sup> em cerâmicas YAG. É visível como a emissão do  $Ce^{3+}$  diminui de maneira muito acentuada em função do aumento de Yb<sup>3+</sup>, o que não é visto nas amostras LSCAS aqui estudadas (Figura 46).



Figura 47: (a) Espectros de excitação e (b) espectros de emissão de cerâmicas YAG co-dopadas com Ce<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>[47], S0 é dopada com 0,003 % de CeO<sub>2</sub>, S1 é co-dopada com 0,003 % de CeO<sub>2</sub>e 0,3 % de Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, S2 é co-dopada com 0,003% de CeO<sub>2</sub> e 0,75 % de Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e S3 com 0,003% de CeO<sub>2</sub> e 1,5 % de Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, todas em % de massa.

A Figura 48 mostra a razão entre as áreas de emissão de  $Ce^{3+}$  e  $Yb^{3+}$ . Para o processo de quantum cutting era esperado que o aumento entre a razão entre a área das bandas de emissão  $Yb^{3+}/Ce^{3+}$ apresentasse um aumento exponencial, entretanto o que foi visto foi um aumento praticamente linear.



Figura 48: Razão entre as áreas de emissão do Ce<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>.

O que pode estar acontecendo nesse caso é a existência de outros mecanismos de transferência de energia, que podem estar ocorrendo simultaneamente, ou não, já que existem fortes indícios da presença de outros íons, no caso  $Ce^{4+}$  e Yb<sup>2+</sup>.

O mais provável é que a transferência de energia esteja ocorrendo entre  $Yb^{2+} e Yb^{3+}$ . A queda da emissão do  $Ce^{3+}$  pode ter sido causada por uma competição de absorção entre esses íons, já que ambos possuem uma banda larga de absorção que se sobrepõe na região de 400 nm. Como o  $Ce^{3+}$  passa a absorver menos com o aumento de  $Yb_2O_3$ , e consequentemente com um aumento na quantidade de  $Yb^{2+}$ , sua emissão diminui, o que é verificado nos mapas de excitação/emissão, um esquema de como esse processo pode ocorrer é mostrado na Figura 49. Mas para afirmar qual é a rota de transferência de energia que está ocorrendo, primeiro é necessário verificar se existe ou não transferência de energia entre o  $Ce^{3+}$  e o  $Yb^{3+}$ .



Figura 49: Esquema do processo de transferência de energia entre  $Yb^{2+} e Yb^{3+}$ .

## 4.5 - Luminescência resolvida no tempo

Para verificar se existe transferência de energia entre os íons Ce<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup> foi investigado o comportamento do tempo de vida de emissão do Ce<sup>3+</sup>. Para estimar o tempo de vida, foram realizadas medidas de luminescência resolvida no tempo como descrito no capítulo 3.

Os espectros de luminescência utilizados foram obtidos com excitação em 360 nm e verificada a emissão entre 300 e 750 nm. Cada espectro era armazenado com intervalo de 2,5 ns, durante 250ns. Os espectros obtidos para a amostra LSCAS:1%Ce são mostrados na Figura 50.



Figura 50: Espectros de luminescência da amostra LSCAS:1%Ce em função do tempo. Na figura estão somente alguns dos espectros, para uma melhor visualização.

Desse modo é possível obter o decaimento de luminescência para toda a banda ou para um determinado comprimento de onda. O tempo de vida obtido para quando se considera toda a banda ou em 490 nm foram praticamente idênticos, logo para facilitar o processo serão utilizados o tempo de vida para este comprimento de onda da banda de emissão, obtido traçando um perfil exatamente neste ponto. Esse procedimento foi repetido para todas as amostras, e o resultado é mostrado na Figura 51.



Figura 51:Decaimento de luminescência em função do tempo para as amostras co-dopadas com Ce<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>.

O tempo de vida é a quantidade média de tempo que um íon permanece no estado excitado após a excitação. Isto pode ser visto calculando o tempo médio no estado excitado <t>. Este valor é obtido pela média de t sobre o decaimento da intensidade de luminescência do íon [48]:

$$< t >= \frac{\int_0^\infty t I(t) dt}{\int_0^\infty I(t) dt}$$
(13)

 $E < t >= \tau$ , sendo  $\tau$  o tempo de vida médio, quando o decaimento de luminescência é simples, ou seja, corresponde a um decaimento exponencial. Para decaimentos mais complexos, como soma de exponenciais ou não exponenciais, essa igualdade não é válida, logo é necessário ter cautela na interpretação do tempo de vida médio para não cometer erros, no caso do decaimento ter a forma de uma soma de exponenciais deve-se usar o modelo adequado.

No caso das amostras LSCAS co-dopadas com Ce<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>, o perfil de tempo devida apresentou comportamento de uma exponencial simples, logo essa aproximação é válida. Os valores de tempo de vida, obtidos utilizando a equação 13, para cada amostra estão expostos na Figura 52.



Figura 52: Tempo de vida das amostras co-dopadas com  $Ce^{3+}-Yb^{3+}$  em função da concentração de Yb.

Quando há transferência de energia, é esperado que o tempo de vida do nível doador diminua de maneira considerável, e o que os resultados apresentam é que não há diminuição no tempo de vida.

Na literatura, como já citado anteriormente, quando foi visto transferência de energia entre os íons  $Ce^{3+}-Yb^{3+}$  na cerâmica YAG o tempo de vida de emissão do  $Ce^{3+}$  caiu significativamente em função do aumento de Yb<sup>3+</sup>, como mostrado na Figura 53.



Figura 53: Tempo de vida obtidos para a cerâmica YAG co-dopada com Ce<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup> [23]. S0 é dopada com 0,003 % de CeO2, S1 é co-dopada com 0,003 % de CeO2 e 0,3 % de Yb2O3, S2 é co-dopada com 0,003 % de CeO2 e 0,75 % de Yb2O3 e S3 com 0,003% de CeO2 e 1,5 % de Yb2O3, todas em % de massa.

Nas amostras LSCAS co-dopadas com Ce<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> o tempo de vida praticamente não se alterou. Diferente do trabalho publicado por Z. Liu e colaboradores[49], que afirmou a existência de transferência de energia entre os íons Ce<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> na matriz LSCAS, neste caso pode-se afirmar que não há transferência Ce<sup>3+</sup> $\rightarrow$ Yb<sup>3+</sup>. O que se vê é a inexistência de mudança no tempo de vida, sugerindo que o processo de transferência de energia ocorre por outra rota, não envolvendo o Ce<sup>3+</sup>, o que torna mais plausível que a transferência ocorra entre Yb<sup>2+</sup> $\rightarrow$ Yb<sup>3+</sup>.

Na literatura, foi verificado em fósforos aluminato de cálcio o processo de transferência de energia entre  $Yb^{2+} \rightarrow Yb^{3+}$  de maneira eficiente [50], por meio de *quantum cutting*, envolvendo dois ou três fótons.



Figura 54: Esquema do processo de quantum cutting envolvendo dois ou três fótons. Adaptada da referência [50].

Nestes fósforos, a energia é transferida do  $Yb^{2+}$  para no mínimo dois  $Yb^{3+}$ , sendo possível que se transfira para dois e três íons simultaneamente. Essa informação é interessante, pois a intensidade de luminescência do  $Yb^{3+}$  observada nos mapas de excitação/emissão (Figura 44) é significativa e aumenta consideravelmente com o aumento de  $Yb^{3+}$ . Assim sendo, o que

pode estar ocorrendo nestas amostras é o processo de conversão descendente de energia entre os íons  $Yb^{2+} \rightarrow Yb^{3+}$ , e não entre  $Ce^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$ , que era o processo desejado.

## 4.6 - Lente térmica

Para concluir a análise das amostras foi investigado quanto de radiação absorvida foi convertida em calor, de modo que se possa ter uma ideia de como o processo de transferência de energia ocorre, se envolve transições não radiativas ou não. Para isso, foi utilizada a técnica de lente térmica, excitando as amostras com um laser de diodo que emite em 405 nm. Os parâmetros utilizados para realizar as medidas estão na Tabela 5.

Parâmetros	Valores
Wp	$346,5 \pm 0,1 \ \mu m$
We	$31,5\pm0,1~\mu m$
m	$121 \pm 1$
V	$3,02 \pm 0,01$

Tabela 5: Parâmetros geométricos utilizados nas medidas de LT.

Para variar a potência do laser, foi utilizado um polarizador, e a potência aferida com um medidor de potência térmico da Thorlabs PM310. Para cada potência foram realizas médias de 20 transientes. Para cada amostra foram utilizadas diferentes potencias para o laser de excitação. Os valores estão dispostos na Tabela 6.

Amostra	Potências ± 0,1 (mW)					
LSCAS:	1ª medida	2 <sup>a</sup> medida	3 <sup>a</sup> medida	4 <sup>a</sup> medida	5 <sup>a</sup> medida	6ª medida
1%Ce	10,3	12,9	17,0	22,4	25,4	-
1%Ce-1%Yb	-	10,8	15,4	19,3	21,8	-
1%Ce-2%Yb	-	4,7	6,6	12,5	17,1	-
1%Ce-4%Yb	-	7,7	12,4	16,3	20,2	-
1%Ce-6%Yb	-	7,1	10,6	14,6	17,6	20,6
1%Ce-8%Yb	-	9,0	11,9	15,4	18,8	21,2

Tabela 6: Potências utilizadas nas medidas de LT.

A Figura 55 mostra os transientes obtidos para a amostra LSCAS:1%Ce utilizando diferentes potências.



Figura 55: Transientes obtidos para a amostra LSCAS:1%Ce com diferentes potências, a linha vermelha representa o ajuste feito utilizando o modelo de Shen (equação 10).

O ajuste permitiu obter o valor de  $t_c$ , e consequentemente determinar o valor da difusividade térmica dessas amostras, e os valores obtidos estão dispostos na Tabela 7.

Amostra LSCAS:	Difusividade térmica
	$(cm^{2}/s)$
1%Ce	$4,578 \pm 0,001$
1%Ce-1%Yb	$4,234 \pm 0,005$
1%Ce-2%Yb	$4,347 \pm 0,002$
1%Ce-4%Yb	$4,491 \pm 0,003$
1%Ce-6%Yb	$4,273 \pm 0,001$
1%Ce-8%Yb	$4,266 \pm 0,001$

Tabela 7: Valores obtidos para a difusividade térmica das amostras LSCAS.

Também pelo mesmo ajuste é possível determinar o valor de  $\theta$ para cada amostra. Conhecendo o valor de  $AL_{eff}$  para as amostras e a razão  $\frac{\theta}{P_e}$  é possível determinar o  $\Theta$  de cada amostra e obter o calor gerado em cada amostra causada pela absorção, utilizando a técnica de amostra padrão, já que o valor de  $\Theta_r$  (da amostra referência é 11,5 ± 0,6  $W^{-1}$  [37]). A Figura 56 mostra a razão  $\frac{\theta}{P_e}$  para cada amostra.



Figura 56:Razão entre o parâmetro theta (θ) e a potência de excitação (P) para cada amostra LSCAS co-dopada com Ce<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>. A inclinação dessas retas fornece uma informação proporcional ao calor gerado nas amostras. Como o coeficiente angular aumenta em função da concentração, o calor será proporcional a esse aumento.

Os valores calculados de $AL_{eff}$ , junto com os valores obtidos de $\theta/P_e$  e o valor de Opara cada amostra são dispostos na Tabela 8.

Amostra	$\theta/P_e$	AL <sub>eff</sub>	Θ
LSCAS:	$\pm$ 0,01	± 0,0003	$\pm 0,0002$
1%Ce	7.39	0.7841	9.4241
1%Ce-1%Yb	8.74	0.7680	11.3806
1%Ce-2%Yb	8.97	0.8039	11.1586
1%Ce-4%Yb	8.82	0.8661	10.1837
1%Ce-6%Yb	10.23	0.8450	12.1069
1%Ce-8%Yb	9.58	0.8748	10.9513

Tabela 8: Parâmetros utilizados para determinar o calor nas amostras LSCAS co-dopadas com Ce<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>.

A informação desejada com esta técnica é o calor gerado pela amostra. Utilizando os resultados obtidos para  $\Theta$  e o valor de  $\Theta_r$ , foi possível estimar quanto da energia absorvida foi convertida em calor. O resultado é mostrado na Figura 57.



Figura 57: Quantidade de calor gerada pelas amostras em função da concentração de Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Conforme se vê na Figura 57, com o aumento de Yb nas amostras o calor gerado também aumenta. Isso ocorre devido ao aumento de transições não radiativas, o que indica que provavelmente não está ocorrendo o processo de *quantum cutting* a partir do Ce<sup>3+</sup> nessas amostras, pois se esta fosse a principal rota de transferência de energia, o calor gerado iria diminuir.

Sendo assim, a hipótese de que o que ocorre é a transferência de energia ocorre entre os íons  $Yb^{2+}$  e  $Yb^{3+}$  se torna muito provável. O aumento no calor indica que processos não radiativos passaram a ocorrer com a adição de Yb na amostra dopada com Ce<sup>3+</sup>. Isso reforça a ideia de que o processo de transferência entre  $Yb^{2+}-Yb^{3+}é$  predominante, já que como mostram os mapas de luminescência, de algum modo a energia está sendo transferida para o  $Yb^{3+}$ , que emite, e a emissão aumenta com o aumento da concentração de Yb.

Infelizmente como não foi possível quantificar o Yb<sup>2+</sup> existente nas amostras, não é possível afirmar exatamente como essa transferência de energia ocorre, pois o calor aumenta rapidamente e depois se mantem constante. O que pode ocorrer é a energia absorvida pelo Yb<sup>2+</sup> decair por relaxação multi-fônon, fazendo que um fóton absorvido acabe resultando em um único fóton emitido, mas, para que esse processo ocorra seria necessário dez fônons, e pela "*lei do gap de energia*" [50–52] a relaxação multi-fônon só passa a competir com o processo de transferência de energia para níveis de energia com até cinco vezes a energia de fônon do material (no caso do LSCAS ~ 5 x 1000 cm<sup>-1</sup>), sendo assim, o mais provável é que esteja ocorrendo *quantum cutting* entre Yb<sup>2+</sup>-Yb<sup>3+</sup>, e como mostrado na Figura 54, a energia de um

fóton absorvido seja transferida para dois íons de  $Yb^{3+}$  e parte decai por multi-fônons, seja no processo de transferência ou por um terceiro íons de  $Yb^{3+}$  que não emite. Esse processo explicaria mais satisfatoriamente o fato do calor aumentar nas amostras co-dopadas.
## 5 - Conclusão

Com base nos resultados obtidos é possível concluir que: existe um processo de transferência de energia que faz com que o  $Yb^{3+}$  emita, porém esse processo não é devido a transferência de energia a partir do  $Ce^{3+}$ , já que não há mudanças significativas no tempo de vida.

O aumento do índice de refração em função do aumento da concentração de dopante era um resultado esperado que se confirmou, acompanhando o aumento na densidade das amostras. Os mapas de luminescência mostraram diminuição na emissão do Ce<sup>3+</sup>e o aumento da emissão doYb<sup>3+</sup>.

O calor medido pela técnica de lente térmica afirma que quando se aumenta a concentração de Yb<sup>3+</sup> nas amostras, o calor aumenta, sugerindo um aumento no número de transições não radiativas. Nas amostras aqui estudadas foi visto que parte do Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não foi totalmente incorporado na forma de Yb<sup>3+</sup> como mostra os espectros de absorção, seja na não linearidade mostrada nas áreas referentes às bandas de absorção do Yb<sup>3+</sup>, em torno de 980 nm, em função da concentração, ou nas mudanças visualizadas em 400 nm, região de absorção atribuída ao Ce<sup>3+</sup>, onde para cada amostra a absorção se comportou de uma maneira diferente, não apresentando um padrão bem definido como por exemplo, um aumento linear.

O fato dessa banda de absorção apresentar essa desordem pode ter as seguintes causas: um é a formação de  $Ce^{4+}$ , e/ou a formação de  $Yb^{2+}$ . A presença de  $Ce^{4+}$  em amostras LSCAS já foi debatida anteriormente em outras teses [20,46], porém, a presença desse íon não deve interferir no processo de transferência de energia, já que seus níveis de energia estão em regiões mais energéticas do espectro eletromagnético, o único inconveniente esperado seria uma diminuição na absorção e emissão do  $Ce^{3+}$ , caso sua formação fosse muito mais favorecida, o que não ocorreu.

Logo a transferência de energia só pode estar ocorrendo entre os íons  $Yb^{2+}-Yb^{3+}$ . A incorporação de íons  $Yb^{2+}$  na matriz LSCAS foi mostrada tanto por Barboza em sua tese [44] em amostras CAS (Alumino Silicato de Cálcio), co-dopadas com Érbio e Itérbio, quanto na Figura 42 em amostras LSCAS co-dopadas com Er-Yb, esta última com as mesmas concentrações de Yb que as amostras utilizadas neste trabalho. Por meio dos espectros de absorção foi verificado que a quantidade de Yb<sup>3+</sup> não se mostrou proporcional a quantidade de Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> colocadas na produção das amostras, indicando claramente a presença de Yb<sup>2+</sup>.

Embora não existam registros de emissão do Yb<sup>2+</sup> na matriz LSCAS, o fato do Yb<sup>2+</sup> absorver na região de 400 nm, evidencia a presença de níveis de energia nessa região, e mesmo não emitindo, esses elétrons podem decair por meio de fônons e ser absorvidos pelos íons de Yb<sup>3+</sup> que então emitem em 980 nm, ou também pode ocorrer o processo de *quantum cutting* envolvendo dois fótons e parte da energia dissipada por relaxação de multi-fônons, e ambos os processos justificariam o aumento que foi observado no calor. Pela "lei do gap de energia" o processo mais provável é o *quantum cutting*. Para determinar com exatidão como ocorre o processo de transferência de energia seria necessário quantificar quanto de Yb<sup>2+</sup> há nas amostras, o que não foi possível durante este trabalho, mas, duas amostras (LSCAS:1%Ce-1%Yb e LSCAS:1%Ce-6%Yb) foram enviadas para o Prof<sup>®</sup> Boulon, que se propôs a realizar medidas de XPS (espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X) para tentar confirmar a presença e quantificar os íons de Ce<sup>4+</sup> e Yb<sup>2+</sup>.

Mesmo não sendo possível determinar quantitativamente a energia transferida e a maneira exata pelo qual esse processo ocorre, por meio deste estudo foi possível verificar que ocorre transferência de energia nas amostras, e ocorre entre Yb<sup>2+</sup>-Yb<sup>3+</sup>, não envolvendo o Ce<sup>3+</sup>, como era desejado.

Dessa maneira, conseguimos alcançar os objetivos específicos propostos, produzindo as amostras e caracterizando-as com técnicas espectroscópicas e fototérmicas. Quanto à aplicação desejada, para otimizar células solares, vimos que não ocorre transferência de energia entre o Ce<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>, ao menos nas concentrações utilizadas neste trabalho, visto que na literatura existe um trabalho que utiliza a mesma matriz com esses elementos em concentrações menores que afirma a existência de *quantum cutting* [49], desse modo para utilizar esses íons nesta matriz seria interessante diminuir a concentração e verificar se realmente há transferência de energia.

## 6 - Perspectivas futuras

Para trabalhos envolvendo  $Ce^{3+} e Yb^{3+}$  talvez seja interessante realizar testes com concentrações de dopantes menores, próximas das utilizadas por Liu e colaboradores [49], e verificar se realmente existe *quantum cutting* entre  $Ce^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$ .

Outro estudo que seria interessante é a produção de amostras dopadas somente com Yb, induzindo o aumento de íons de Yb<sup>2+</sup>, para investigar de maneira efetiva o processo de transferência de energia entre Yb<sup>2+</sup> e Yb<sup>3+</sup>. Uma das maneiras seria refundindo as amostras várias vezes, para gerar cada vez mais defeitos na matriz, visto que quando foram produzidas amostras co-dopadas com Er-Yb o processo de refusão colaborou significativamente para o aumento da concentração de Yb<sup>2+</sup>.

## 7 - Referências Bibliográficas

- Q.Y. Zhang, X.Y. Huang, Recent progress in quantum cutting phosphors, Prog. Mater. Sci. 55 (2010) 353–427. doi:10.1016/j.pmatsci.2009.10.001.
- [2] Inserção da Geração Fotovoltaica Distribuída no Brasil Condicionantes e Impactos, NOTA TÉCNICA DEA 19/14, Empres. Pesqui. Energética. (2014).
- W. Shockley, H.J. Queisser, Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells, J. Appl. Phys. 32 (1961) 510–519. doi:10.1063/1.1736034.
- [4] K. Yoshikawa, H. Kawasaki, W. Yoshida, T. Irie, K. Konishi, K. Nakano, T. Uto, D. Adachi, M. Kanematsu, H. Uzu, K. Yamamoto, Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%, Nat. Energy. 2 (2017) 17032. doi:10.1038/nenergy.2017.32.
- [5] X.Y. Huang, D.C. Yu, Q.Y. Zhang, Enhanced near-infrared quantum cutting in GdBO3: Tb 3+, Yb3+ phosphors by Ce3+ codoping, J. Appl. Phys. 106 (2009) 2–8. doi:10.1063/1.3267484.
- [6] M. Mondal, V. Kumar Rai, C. Srivastava, S. Sarkar, R. Akash, Enhanced frequency upconversion in Ho3+/Yb3+/Li+:YMoO4nanophosphors for photonic and security ink applications, J. Appl. Phys. 120 (2016). doi:10.1063/1.4971966.
- [7] A. Shalav, B.S. Richards, T. Trupke, K.W. Krämer, H.U. Güdel, Application of NaYF4:
  Er3+ up-converting phosphors for enhanced near-infrared silicon solar cell response,
  Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 1–4. doi:10.1063/1.1844592.
- [8] J. Ueda, S. Tanabe, Visible to near infrared conversion in Ce3+-Yb3+ Co-doped YAG ceramics, Pacific Rim Conf. Lasers Electro-Optics, CLEO Tech. Dig. (2009). doi:10.1109/CLEOPR.2009.5292374.
- [9] S. Ye, B. Zhu, J. Chen, J. Luo, J.R. Qiu, Infrared quantum cutting in Tb3+, Yb3+ codoped transparent glass ceramics containing Ca F2 nanocrystals, Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 2011–2014. doi:10.1063/1.2907496.
- [10] Q. Duan, F. Qin, D. Wang, W. Xu, J. Cheng, Z. Zhang, W. Cao, Quantum cutting mechanism in Tb 3+-Yb 3+ co-doped oxyfluoride glass, J. Appl. Phys. 110 (2011) 1–6.

doi:10.1063/1.3662916.

- [11] L.J. Borrero-González, L.A.O. Nunes, G.S. Bianchi, F.B.G. Astrath, M.L. Baesso, Nearinfrared quantum cutting in OH- free Nd3+- Yb3+ co-doped low-silica calcium aluminosilicate glasses, J. Appl. Phys. 114 (2013) 0–6. doi:10.1063/1.4812373.
- [12] X. Huang, S. Han, W. Huang, X. Liu, Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters, Chem. Soc. Rev. 42 (2013) 173–201. doi:10.1039/c2cs35288e.
- [13] I.A.A. Terra, L.J. Borrero-González, J.M. Carvalho, M.C. Terrile, M.C.F.C. Felinto, H.F. Brito, L.A.O. Nunes, Spectroscopic properties and quantum cutting in Tb <sup>3+</sup> –Yb <sup>3+</sup> co-doped ZrO <sub>2</sub> nanocrystals, J. Appl. Phys. 113 (2013) 073105. doi:10.1063/1.4792743.
- G. Lakshminarayana, H. Yang, S. Ye, Y. Liu, J. Qiu, Cooperative downconversion luminescence in Pr3+/Yb3+:SiO2–Al2O3–BaF2–GdF3 glasses, J. Mater. Res. 23 (2008) 3090–3095. doi:10.1557/JMR.2008.0372.
- [15] B.M. Van Der Ende, L. Aarts, A. Meijerink, Near-infrared quantum cutting for photovoltaics, Adv. Mater. 21 (2009) 3073–3077. doi:10.1002/adma.200802220.
- [16] D.F. de Sousa, L.A.O. Nunes, J.H. Rohling, M.L. Baesso, Laser emission at 1077 nm in Nd3+-doped calcium aluminosilicate glass, Appl. Phys. B. 77 (2003) 59–63. doi:10.1007/s00340-003-1247-y.
- [17] Y. Guyot, A. Steimacher, M.P. Belançon, A.N. Medina, M.L. Baesso, S.M. Lima, L.H.C. Andrade, A. Brenier, A.-M. Jurdyc, G. Boulon, Spectroscopic properties, concentration quenching, and laser investigations of Yb3+-doped calcium aluminosilicate glasses, J. Opt. Soc. Am. B. 28 (2011) 2510. doi:10.1364/JOSAB.28.002510.
- [18] A. Steimacher, Desenvolvimento e caracterização de vidros aluminosilicato de cálcio dopados com Nd3+, Univ. Estadual Mar. (2008) 135.
- [19] J.H. Rolhling, M.L. Baesso, Preparação e caracterização do vidro aluminosilicato de cálcio dopado com terras raras para emissão laser no infravermelho próximo e médio, Dep. Física. Doutorado (2004) 164.
- [20] A. Novatski, Vidro aluminosilicato de cálcio dopado com Ti3+ ou Ce3+ para geração de alta taxa de luminescência e de luz branca inteligente, Universidade Estadual de Maringá,

2013.

- [21] L.H.C. Andrade, S.M. Lima, M.L. Baesso, A. Novatski, J.H. Rohling, Y. Guyot, G. Boulon, Tunable light emission and similarities with garnet structure of Ce-doped LSCAS glass for white-light devices, J. Alloys Compd. 510 (2011) 54–59. doi:10.1016/j.jallcom.2011.08.053.
- [22] B.M. Walsh, Judd-Ofelt theory: principles and practices, in: Adv. Spectrosc. Lasers Sens., Springer Netherlands, Dordrecht, 2006: pp. 403–433. doi:10.1007/1-4020-4789-4\_21.
- [23] F.C.R. Assunção, M.F.L. de Almeida, T. de M. Arraes, F.A.F. Lins, R.L.C. dos Santos, P.S.M. Soares, M. Nascimento, I.O. de C. Masson, C.F.C. Silva, C.A.C. de M. (coordenador), F.M. Pitta, R. Nomeline, E.A. Guerra, D.A. de Lima, E.F. Sousa-Aguiar, F.M.Z. Zotin, F.J. Landgraf, L.G. Appel, M. Cremona, P.A.P. Wendhausen, Usos e aplicações de Terras Raras no Brasil: 2012-2030, 2013. http://www.cgee.org.br/publicacoes/terras\_raras.php.
- [24] P.C. de Sousa Filho, O.A. Serra, RARE EARTHS IN BRAZIL: HISTORICAL ASPECTS, PRODUCTION, AND PERSPECTIVES, Quim. Nova. 37 (2014) 1401– 1406. doi:10.5935/0100-4042.20140121.
- [25] G. Huber, A. Richter, E. Heumann, Continuous wave Praseodymium solid-state lasers, 6451 (2007) 645102. doi:10.1117/12.708561.
- [26] D.F. de Sousa, L.F.C. Zonetti, M.J. V. Bell, J.A. Sampaio, L.A.O. Nunes, M.L. Baesso, A.C. Bento, L.C.M. Miranda, On the observation of 2.8 μm emission from diode-pumped Er3+- and Yb3+-doped low silica calcium aluminate glasses, Appl. Phys. Lett. 74 (1999) 908–910. doi:10.1063/1.123406.
- [27] R. Yongfeng, Z. Shouchao, Growth and Spectrum Properties of Ce: YV04 Single Crystal, (2007) 122–124.
- [28] Z. Wang, Y. Wang, Y. Li, H. Zhang, Near-infrared quantum cutting in Tb3+, Yb3+codoped calcium tungstate via second-order downconversion, J. Mater. Res. 26 (2011) 693–696. doi:10.1557/jmr.2011.6.
- [29] R. V. Yadav, R.S. Yadav, A. Bahadur, S.B. Rai, Down shifting and quantum cutting from Eu 3+, Yb 3+ co-doped Ca 12 Al 14 O 33 phosphor: a dual mode emitting material,

RSC Adv. 6 (2016) 9049–9056. doi:10.1039/C5RA23117E.

- [30] M.S. Figueiredo, F.A. Santos, K. Yukimitu, J.C.S. Moraes, L.A.O. Nunes, L.H.C. Andrade, S.M. Lima, On observation of the downconversion mechanism in Er3+/Yb3+ co-doped tellurite glass using thermal and optical parameters, J. Lumin. 157 (2015) 365– 370. doi:10.1016/j.jlumin.2014.09.010.
- [31] J.R. Viana, Influência da composição e condições de preparo de vidros aluminosilicato de cálcio na formação de diferentes valências do európio e na transferência de energia entre érbio e itérbio, Universidade Estadual de Maringá, 2015.
- [32] I.A.A. Terra, Investigação espectrocópia e estudo dos processos de conversão de energia em vidros e nano-cristais co-dopados com iões Tb3+ e Yb3+, (2013) 218.
- [33] A.C.P. Rocha, INTERFEROMETRIA DE BAIXA COERÊNCIA ÓPTICA APLICADA NA CARACTERIZAÇÃO ÓPTICAS DE MATERIAIS, Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, 2017.
- [34] J. Shen, R.D. Lowe, R.D. Snook, A model for cw laser induced mode-mismatched dualbeam thermal lens spectrometry, Chem. Phys. 165 (1992) 385–396. doi:10.1016/0301-0104(92)87053-C.
- [35] M.L. Baesso, J. Shen, R.D. Snook, Mode-mismatched thermal lens determination of temperature coefficient of optical path length in soda lime glass at different wavelengths, J. Appl. Phys. 75 (1994) 3732–3737. doi:10.1063/1.356045.
- [36] M. Baesso, A. Bento, A. Andrade, J. Sampaio, E. Pecoraro, L. Nunes, T. Catunda, Absolute thermal lens method to determine fluorescence quantum efficiency and concentration quenching of solids, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 57 (1998) 10545–10549. doi:10.1103/PhysRevB.57.10545.
- [37] A.A. Andrade, S.M. Lima, V. Pilla, J.A. Sampaio, T. Catunda, M.L. Baesso, Fluorescence quantum efficiency measurements using the thermal lens technique, Rev. Sci. Instrum. 74 (2003) 857–859. doi:10.1063/1.1512989.
- [38] A.R. Nunes, Avaliação quantitativa das propriedades ópticas e térmicas do monocristal Nd:YAG em função da temperatura, UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ, 2003.

- [39] S.M. Lima, J. a. Sampaio, T. Catunda, A.C. Bento, L.C.M. Miranda, M.L. Baesso, Modemismatched thermal lens spectrometry for thermo-optical properties measurement in optical glasses: a review, J. Non. Cryst. Solids. 273 (2000) 215–227. doi:10.1016/S0022-3093(00)00169-1.
- [40] M. Sandrini, Síntese e caracterização de vidros aluminosilicato de cálcio dopados com európio, com concentração de sílica entre 7 e 30%., Universidade Estadual de Maringá, 2012.
- [41] A.D. Sontakke, J. Ueda, Y. Katayama, Y. Zhuang, P. Dorenbos, S. Tanabe, Role of electron transfer in Ce<sup>3+</sup> sensitized Yb<sup>3+</sup> luminescence in borate glass, J. Appl. Phys. 117 (2015) 013105. doi:10.1063/1.4905317.
- [42] D.C. Yu, F.T. Rabouw, W.Q. Boon, T. Kieboom, S. Ye, Q.Y. Zhang, A. Meijerink, Insights into the energy transfer mechanism in Ce3+-Yb3+ codoped YAG phosphors, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 90 (2014). doi:10.1103/PhysRevB.90.165126.
- [43] J.G. Solé, L.E. Bausá, D. Jaque, An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2005. doi:10.1002/0470016043.
- [44] M.J. Barboza, Propriedades termo-ópticas e transferência de energia nos vidros aluminosilicatos de cálcio co-dopados com Er e Yb., Universidade Estadual de Maringá Marcio, 2010.
- [45] B. Moine, B. Courtois, C. Pedrini, Luminescence and photoionization processes of Yb2+
  in CaF 2, SrF2 and BaF2, J. Phys. 50 (1989) 2105–2119.
  doi:10.1051/jphys:0198900500150210500.
- [46] M.P. Belançon, Vidros aluminosilicatos de cálcio dopados com Yb3+ e Ce3+:Produção, caracterização e aplicações, Universidade Estadual de Maringá, 2012.
- [47] H. Lin, S. Zhou, H. Teng, Y. Li, W. Li, X. Hou, T. Jia, Near infrared quantum cutting in heavy Yb doped Ce0.03Yb3xY(2.97–3x)Al5O12 transparent ceramics for crystalline silicon solar cells, J. Appl. Phys. 107 (2010) 043107. doi:10.1063/1.3298907.
- [48] J.R. Lakowicz, Principles of Fluorescence Spectroscopy Principles of Fluorescence Spectroscopy, 2006. doi:10.1007/978-0-387-46312-4.

- [49] Z. Liu, J. Li, L. Yang, Q. Chen, Y. Chu, N. Dai, Efficient near-infrared quantum cutting in Ce3+-Yb3+ codoped glass for solar photovoltaic, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 122 (2014) 46–50. doi:10.1016/j.solmat.2013.10.030.
- [50] Y. Teng, J. Zhou, X. Liu, S. Ye, J. Qiu, Efficient broadband near-infrared quantum cutting for solar cells., Opt. Express. 18 (2010) 9671–9676. doi:10.1364/OE.18.009671.
- [51] L. Aarts, B.M. Van Der Ende, A. Meijerink, Downconversion for solar cells in NaYF4:Er,Yb, J. Appl. Phys. 106 (2009). doi:10.1063/1.3177257.
- [52] J.F. Suyver, A. Aebischer, D. Biner, P. Gerner, J. Grimm, S. Heer, K.W. Krämer, C. Reinhard, H.U. Güdel, Novel materials doped with trivalent lanthanides and transition metal ions showing near-infrared to visible photon upconversion, Opt. Mater. (Amst). 27 (2005) 1111–1130. doi:10.1016/j.optmat.2004.10.021.
- [53] B.S. Richards, Enhancing the performance of silicon solar cells via the application of passive luminescence conversion layers, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 90 (2006) 2329–2337. doi:10.1016/j.solmat.2006.03.035.