

---

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MATO GROSSO DO SUL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM RECURSOS NATURAIS**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS TELURITOS  
DOPADOS COM  $\text{Yb}^{3+}$  PARA DISPOSITIVO CONVERSOR DE LUZ  
VISÍVEL EM INFRAVERMELHA: APLICAÇÃO EM CÉLULAS  
SOLARES**

Ana Kely Rufino Souza

**DOURADOS – MS  
FEVEREIRO/2017**

---

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MATO GROSSO DO SUL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM RECURSOS NATURAIS**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS TELURITOS  
DOPADOS COM  $\text{Yb}^{3+}$  PARA DISPOSITIVO CONVERSOR DE LUZ  
VISÍVEL EM INFRAVERMELHA: APLICAÇÃO EM CÉLULAS  
SOLARES**

Mestranda: Ana Kely Rufino Souza

Orientador: Prof. Dr. Sandro Marcio Lima

“Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Recursos Naturais, área de concentração em Recursos Naturais, da Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Recursos Naturais.”

**DOURADOS – MS  
FEVEREIRO/2017**

S713s Souza, Ana Kely Rufino

Síntese e caracterização de vidros teluritos dopados com  $\text{Yb}^{3+}$  para dispositivo conversor de luz visível em infravermelha: aplicação em células solares / Ana Kely Rufino Souza. Dourados, MS: UEMS, 2017.

114p.; 30cm.

Dissertação (Mestrado) – Recursos Naturais – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, Unidade Universitária de Dourados, 2017.

Orientador: Prof. Dr. Sandro Marcio Lima.

1. Vidros teluritos. 2. Eficiência quântica de fluorescência. 3. Emissão do  $\text{Te}^{4+}$ . I. Título.

CDD 23.ed. 666.1

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MATO GROSSO DO SUL  
UNIDADE UNIVERSITÁRIA DE DOURADOS  
PÓS-GRADUAÇÃO EM RECURSOS NATURAIS

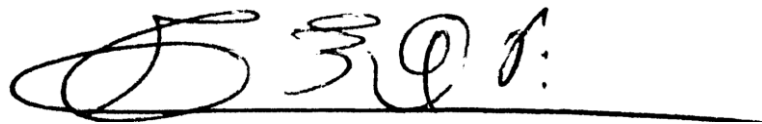
Acadêmica: Ana Kely Rufino Souza

Orientador: Prof. Dr. Sandro Marcio Lima



Prof. Dr. Sandro Marcio Lima

(Orientador)



Prof. Dr. Juraci Aparecido Sampaio (UENF)



Prof. Dra. Francine Bettio Costa (UEMS)

*O coração do sábio instrui a boca, e aumenta o saber nos seus sábios.*

*(Provérbios 25:8)*

*Dedico este trabalho à Deus, e a meus pais Laqueu Costa de  
Souza e Cleonice Rufino.*

## AGRADECIMENTOS

Graças te dou primeiramente, Jesus meu Deus e Senhor, por ser sempre o suporte que necessito e que esteve sempre presente durante a realização deste trabalho. A ti, e somente a ti, a honra, a glória e o poder para sempre.

Aos meus pais Zaqueu Costa de Souza e Cleonice Rufino, por todo apoio que me deram em todos os momentos, amo-os grandemente.

Sou grata às minhas irmãs, Gláucia Rufino de Souza e Ana Carolina Rufino de Souza que me motivaram sempre a perseverar nos estudos.

Agradeço ao meu eterno amigo, atual namorado e futuramente esposo, Claudio Yamamoto Morassuti pelo companheirismo, carinho, paciência e ajuda. Amo vc, muito.

Aos professores Sandro Marcio Lima e Luis Humberto da Cunha Andrade pela dedicação de seus tempos e esforços em minha formação profissional, desde o meu ingresso no grupo de pesquisa. Em especial ao professor Sandro, que aceitou me orientar e que acreditou em mim desde antes do mestrado, me concedendo a bolsa de apoio técnico e agora no doutorado. Agradeço à Deus pela tua vida.

Agradeço imensamente, aos meus amigos (as), Ana Paula Langaro, Claudio Yamamoto, Cristiane Àvila, Francine Bettio, Maryleide, Warley Batista, Alex Rocha, Dinorah Vaz de Lima, Francilayne, Simone, Thaís Izida, do Grupo de Espectroscopia Óptica e Fototérmica da Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul (GEOF-UEMS) pelo companheirismo e ajuda na execução deste estudo, meu muito obrigada à todos.

Aos professores Junior Reis, Márcio Figueiredo e Fábio Alencar pelo auxílio e suporte durante a realização deste trabalho, agradeço-os grandemente. Esta conquista também é de vocês.

Aos professores membros da banca examinadora, Juraci Aparecido Sampaio, Francine Bettio Costa, Thomas Catunda e Junior Reis Silva, obrigada à todos por aceitar o convite para participar da banca.

Ao Programa de Pós-graduação em Recursos Naturais (PGRN) pela oportunidade do mestrado oferecido junto à UEMS. Também aos professores do Programa que contribuíram para a minha formação multidisciplinar.

Agradeço aos órgãos de fomento, CAPES e CNPq pela concessão da bolsa de mestrado nestes dois anos de formação, bem como a UEMS pela bolsa do Programa PIBAP.

A todas as pessoas que passaram por mim e que contribuíram para minha formação profissional e social nesta universidade.

Agradeço à UEMS pela oportunidade de ser me tornar uma profissional formada por esta instituição, tanto em minha graduação como no mestrado.



## SUMÁRIO

RESUMO.....	xi
ABSTRACT .....	xii
CAPÍTULO 1 .....	1
CONSIDERAÇÕES GERAIS .....	1
1.1. Referências .....	6
CAPÍTULO 2 .....	8
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	8
2.1. Vidros Teluritos .....	8
2.1.1. Estruturas constituinte dos vidros Teluritos.....	10
2.2. Materiais luminescentes .....	13
2.3.1. Íons terras-raras .....	14
2.3. Eficiência quântica de luminescência .....	15
2.4. Processos de conversão de energia .....	16
2.4.1. Conversão ascendente de energia (CAE) .....	16
2.4.2. Conversão descendente de energia (CDE) .....	17
2.5. Referências .....	19
CAPÍTULO 3 .....	22
METODOLOGIA.....	22
3.1. Preparação das amostras .....	22
3.2. Absorção óptica no UV-Vis-NIR .....	26
3.3. Espalhamento Raman .....	27
3.4. Espectroscopia de luminescência .....	28
3.5. Espectroscopia de excitação-emissão .....	28
3.6. Luminescência resolvida no tempo e tempo de vida .....	29
3.7. Espectrometria de lente térmica .....	30
3.8. Referências .....	35
CAPÍTULO 4 .....	36
RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	36
4.1. Caracterização óptica do íon de Yb <sup>3+</sup> na matriz 80Te-20Li.....	36
4.2. Caracterização óptica e estrutural da matriz vítrea Te-Li.....	48
4.2.1. Espectroscopia de absorção UV-Vis-NIR.....	48
4.2.2. Espectroscopia de excitação no vidro 80Te-20Li.....	49
4.2.3. Espectroscopia de luminescência resolvida no tempo e tempo de vida do vidro 80Te-20Li.....	55

<b>4.2.4. Espectroscopia de excitação: diferentes matrizes teluritos.....</b>	<b>57</b>
<b>4.2.5. Espectroscopia Raman .....</b>	<b>60</b>
<b>4.2.6. Tempo de vida das diferentes matrizes teluritos .....</b>	<b>63</b>
<b>4.2.7. Espectroscopia de absorção UV-Vis-NIR nas diferentes matrizes teluritos .....</b>	<b>64</b>
<b>4.2.8. Espectroscopia de Lente Térmica: determinação da eficiência quântica de fluorescência.....</b>	<b>65</b>
<b>4.2.9. Caracterização do vidro 80Te-20Li para aplicação óptica como fósforo luminescente na região do vermelho .....</b>	<b>66</b>
<b>4.3. Estudo da interação matriz 80Te-20Li - íon Yb<sup>3+</sup> .....</b>	<b>69</b>
<b>4.4. Referências .....</b>	<b>88</b>
<b>CAPÍTULO 5 .....</b>	<b>93</b>
<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>93</b>
<b>APÊNDICE: ARTIGO.....</b>	<b>95</b>

## RESUMO

A energia solar é considerada inesgotável para os padrões humanos de utilização, e pode ser convertida em energia elétrica de forma limpa e sustentável por meio de células fotovoltaicas (CFs). No entanto, perdas de energia devido à incompatibilidade espectral entre a radiação solar que atinge a Terra e a absorvida pela placa semicondutora utilizada nas CFs, resultam em uma baixa e limitada eficiência de conversão de energia. Com isto surge a necessidade de materiais conversores que melhorem seu desempenho e que possam ser acoplados às células semicondutoras para contribuir com uma maior eficiência. Nos últimos anos os materiais luminescentes que apresentam efeitos de conversão descendente ou ascendente de energia têm sido investigados com esse propósito. Estes materiais são capazes de converter a fração visível ou a parte infravermelha da radiação solar em comprimentos de onda adequados para tais CFs. Com o intuito de investigar um novo material com estas características, neste trabalho foi proposto a síntese e a caracterização de vidros telurito-lítio (TL) dopados com diferentes concentrações de íons de itérbio trivalente ( $\text{Yb}^{3+}$ ). Dentre as metodologias utilizadas para o estudo destacam-se a absorção no UV-Vis-IV<sub>próx</sub>, espectrometria de lente térmica (ELT), mapas de cor obtidos através de medidas de excitação-emissão, espectroscopia Raman, tempo de vida e luminescência resolvida no tempo. Os resultados mostraram que o vidro telurito puro, quando excitado no UV-Vis (região do azul), apresenta uma banda larga de emissão centrada na região do vermelho (~ 650 nm) que nunca fora reportado na literatura. Esta emissão se apresenta com eficiência quântica de fluorescência em torno de 64%, o que é relativamente alta se tratando de um vidro telurito. A hipótese apresentada para a origem dessa emissão é de que no processo de síntese do vidro telurito o  $\text{TeO}_2$  entra na rede vítrea como átomos formadores e também na forma iônica  $\text{Te}^{4+}$ . Quando encontrado nesta configuração eletrônica, o Te pode emitir no visível. Com o conjunto de análises espectroscópica e fototérmica foi possível investigar o mecanismo de transferência entre os íons absorvedor  $\text{Te}^{4+}$  e emissor  $\text{Yb}^{3+}$ . A absorção em forma de banda da matriz vítrea, bem como sua larga banda de emissão na região do visível e sua eficiente transferência de energia para o íon  $\text{Yb}^{3+}$  permite apresentar o sistema como dispositivo óptico para acoplar às CFs e contribuir com o aumento da eficiência de conversão da energia solar.

**Palavras-chave:** Vidros teluritos. Eficiência quântica de fluorescência. Emissão do  $\text{Te}^{4+}$ .

## ABSTRACT

Solar energy is considered inexhaustible by human usage standards, and can be converted to clean and sustainable electricity by photovoltaic cells (CFs). However, energy losses due to the spectral incompatibility between solar radiation reaching Earth and that absorbed by the semiconductor plate used in CFs, result in a low and limited energy conversion efficiency. This leads to the need for converter materials that improve their performance and that can be coupled to the semiconductor cells to provide greater efficiency. In recent years, luminescent materials that have downconversion or upconversion effects have been investigated for this purpose. These materials are capable of converting the visible fraction or the infrared portion of the solar radiation into wavelengths suitable for such CFs. In order to investigate a new material with these characteristics, in this work the synthesis and characterization of lithium tellurium (TL) glasses doped with different concentrations of trivalent ytterbium ( $\text{Yb}^{3+}$ ) ions were proposed. Among the methodologies used for the study are the absorption in UV-Vis-IVnear, thermal lens spectrometry (ELT), color maps obtained by excitation-emission measurements, Raman spectroscopy, lifetime and time-resolved luminescence. The results show that the pure telurite glass, when excited in the UV-Vis (blue region), has a broad emission band centered in the region of red ( $\sim 650$  nm) that has never been reported in the literature. This emission has a quantum fluorescence efficiency of around 64%, which is relatively high if it is a telurite glass. The hypothesis presented for the origin of this emission is that in the process of synthesis of the telurite glass the  $\text{TeO}_2$  enters the glassy network as forming atoms and also in the ionic form  $\text{Te}^{4+}$ . When found in this electronic configuration, the Te can emit in the visible. With the set of spectroscopic and photothermal analyzes it was possible to investigate the transfer mechanism between the absorbed ions  $\text{Te}^{4+}$  and the  $\text{Yb}^{3+}$  emitter. The bandwidth absorption of the glassy matrix, as well as its wide emission band in the visible region and its efficient transfer of energy to the  $\text{Yb}^{3+}$  ion, allows to present the system as an optical device to couple to the CFs and contribute to the increase of the efficiency of conversion of solar energy.

**Keywords:** Tellurium glass. Fluorescence quantum efficiency.  $\text{Te}^{4+}$  Emission.

# CAPÍTULO 1

## CONSIDERAÇÕES GERAIS

A luz solar é uma fonte de energia inesgotável, de graça e em muitas partes do mundo abundante, podendo ser transformada em eletricidade através do uso de células fotovoltaicas. (SCHOLLES, *et al.*, 2011; AGUAS, *et al.*, 2007). Estima-se que a luz solar que chega à superfície terrestre oferece 10000 vezes mais energia do que o que se consome atualmente (AGUAS, *et al.*, 2007), porém muito pouco dessa energia é aproveitada. O uso de energia solar anual atual está abaixo de 1% do total da energia consumida, enquanto que os combustíveis fósseis representam mais de 90% (HUNG, *et al.*, 2013).

O Brasil, por ser um país tropical, torna a exploração da energia solar muito vantajosa quando comparada a outros países, como Alemanha, Estados Unidos, Japão, China e Espanha, que são considerados os principais consumidores de energia solar do planeta (SPITZER, *et al.*, 2013). Este, possui uma irradiação solar aproximadamente 30% maior que estas nações, reforçando a importância de se utilizar mais a energia solar disponível.

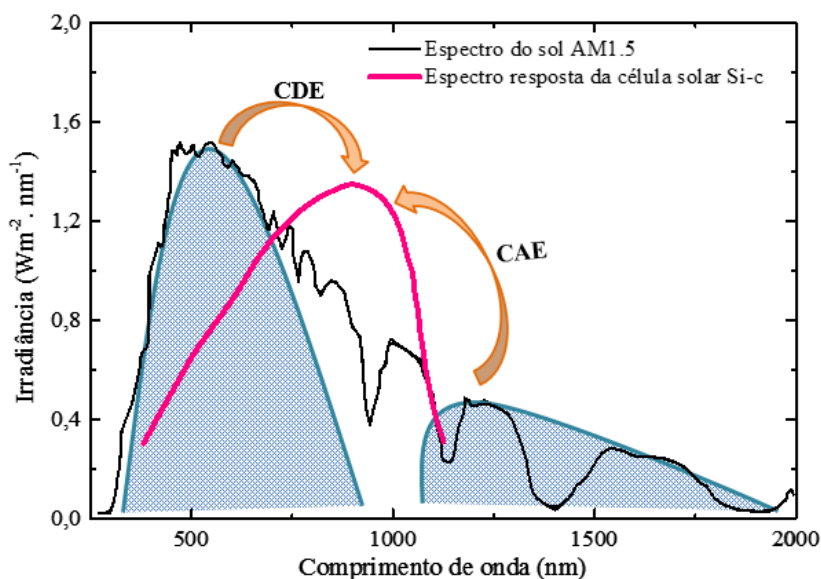
A conversão de energia solar em elétrica é realizada via célula solar ou fotovoltaicas (CFs), que convertem a energia luminosa recebida do sol em energia elétrica, através do chamado efeito fotovoltaico. Em todo o mundo, vários pesquisadores têm desenvolvido CFs com diferentes materiais a base de semicondutores inorgânicos e orgânicos, os quais alcançam eficiências de conversão da energia luminosa em energia elétrica relativamente baixas, aproximadamente 34%, e possuem custo muito elevado. A CF de Si-c (silício cristalino) ainda é a mais viável comercialmente, devido à disponibilidade de matéria prima para sua fabricação e ao seu custo de produção relativo baixo, mesmo tendo um custo de produção do KWh cinco vezes maior do que o KWh hidroelétrico (ZAWAAN, *et al.*, 2003). Mesmo com um desenvolvimento significativo na indústria fotovoltaica ao longo da última

década, a conversão da energia solar em eletricidade de forma eficiente e com baixo custo continua a ser o maior objetivo.

Dessa maneira, o grande desafio para ampliar o uso das CFs, tem sido aumentar a sua eficiência de conversão e reduzir o custo de produção, tornando-a viável comercialmente. As perdas por termalização para a rede e transparência são perdas decorrentes da incompatibilidade espectral (LIAN, *et al.*, 2013; GREEN, *et al.* 2004; SHALAV, *et al.*, 2005; SHALAV, *et al.*, 2005), a qual é a principal limitadora do aproveitamento da energia solar, representando ~70% das perdas totais. Vale lembrar que o sol apresenta uma maior irradiância na região do visível, enquanto a curva típica de resposta de uma CF de Si-c é em torno de 900 nm (VAN DER, *et al.*, 2009).

A radiação solar que chega até a Terra diariamente é constituída de fótons abrangendo uma ampla faixa de comprimentos de onda que variam do ultravioleta ao infravermelho (280-2500 nm, 0,5-4,4 eV) como mostrado na Figura 1. No entanto, as CFs aproveitam apenas uma pequena fração destes fótons (RICHARDS, 2006). Isto é devido a cada material apresentar resposta a diferentes faixas espectrais em decorrência do *bandgap* específico para cada material. Em princípio, apenas os fótons com energia maior que o *bandgap* são absorvidos, mas o excesso de energia não é efetivamente usado para produzir energia elétrica, culminando na geração de calor e conseqüentemente em perdas no sistema. Já fótons de menor energia não são absorvidos pela célula, ou seja, ela passa a ser transparente a estes fótons e, portanto, são desprezadas (HUANG, 2013).

Para reduzir as perdas pelo descasamento espectral, ambos processos de conversão ascendente e descendente de energia tem sido considerado. No caso do processo de conversão ascendente de energia (CAE) dois fótons de baixa energia no infravermelho que não são absorvidos pela célula solar, podem gerar um único fóton com alta energia, atingindo a região de absorção da célula. No processo de conversão descendente de energia (CDE), um fóton de alta energia é dividido em dois fótons de menor energia em que ambos podem ser absorvidos pela célula solar, proporcionando assim uma diminuição das perdas e conseqüentemente, o aumento da eficiência de conversão de energia solar para energia elétrica. Embora ambos processos são exemplificados na Figura 1. (VAN DER, *et al.*, 2009), vale lembrar que no presente estudo será dada principal atenção ao processo CDE.



**Figura 1.** Espectro solar (AM 1.5G) mostrando a fração de energia absorvida por uma célula fotovoltaica típica baseada em silício (linha em rosa). As regiões destacadas em azul indicam as partes do espectro solar que podem ser utilizadas através dos processos de conversão descendente (CDE) e ascendente (CAE) de energia, modificada de Richards, (2006).

Sendo assim, as pesquisas têm buscado alternativas para melhorar a eficiência de conversão de energia das CFs, procurando materiais que sejam capazes de absorver a radiação UV-Vis e converter em  $\text{IV}_{\text{próx}}$ , por meio da associação ou deposição de materiais luminescentes. Dentre os fósforos destacam-se os íons lantanídeos trivalentes, que são considerados os principais candidatos para conseguir uma conversão espectral eficiente devido à sua estrutura rica em nível de energia, que permite o fácil gerenciamento de fótons através dos processos citados (ELISSERA, *et al.*, 2010; CHEN, *et al.*, 2012; VAN DER, *et al.*, 2009). No processo de dopagem, os íons terra-raras têm sido extensivamente estudados, especialmente na forma iônica trivalente (3+). Nesta condição, a camada  $4f$  é blindada pelas camadas mais externas  $5s$  e  $5p$ , que são totalmente preenchidas, resultando em baixa interação entre a matriz hospedeira e o íon ativo. Dentre os elementos terras-raras usados como dopantes em hospedeiros óxidos, o íon  $\text{Yb}^{3+}$  é interessante por apresentar um sistema com apenas dois níveis de energia: o fundamental e o excitado na região do infravermelho próximo (900-1100 nm, correspondendo à transição  $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ ), o qual coincide com a máxima resposta da célula solar.

Neste âmbito, a escolha da matriz hospedeira também é importante, e dentre as diversas famílias de vidros, os sistemas à base de  $\text{TeO}_2$  tem recebido especial atenção nos

últimos anos. Quando comparados a vidros óxidos tradicionais os vidros a base de  $\text{TeO}_2$  apresentam propriedades promissoras para aplicações em óptica e fotônica, como por exemplo, alto índice de refração linear (1,9 a 2,3 na região do visível) e não-linear ( ~20 vezes maior que em vidros silicatos) (YOUSEF, 2004), que favorece um aumento na correção do campo local no sítio de íons terras-raras e conduz a um aumento das taxas de transições radiativas (ROLLI, *et al.*, 2003), ampla janela de transparência óptica (0,3-5 $\mu\text{m}$ ), baixa energia de fônons (~ 700  $\text{cm}^{-1}$ ) e baixa temperatura de fusão comparados à vidros fosfatos e boratos (EL-MALLAWANY, 2002).

Outro ponto positivo dos materiais vítreos do sistema à base de  $\text{TeO}_2$  é sua relativa facilidade na preparação, tornando a sua produção de baixo custo. Nos últimos anos o Grupo de Espectroscopia Óptica e Fototérmica (GEOF) da Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul (UEMS) tem explorado as características espectroscópicas de diferentes matrizes teluritos dopadas com Nd, Er e Yb (COSTA, *et al.*, 2016; FIGUEIREDO, *et al.*, 2013; LIMA, *et al.*, 2016) e também co-dopadas na forma Nd/Yb e Er/Yb a fim de testar seu uso em placas de CFs (COSTA, *et al.*, 2016; FIGUEIREDO, *et al.*, 2013). Os resultados indicam que o sistema é promissor e por isso merece a continuidade das pesquisas.

Neste contexto, este trabalho de dissertação teve como motivação sintetizar e caracterizar o vidro do sistema  $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O}$  dopado com  $\text{Yb}^{3+}$ , relacionando a possibilidade de sua aplicação em CFs para melhorar seu desempenho no processo de conversão de energia. A escolha do sistema vítreo  $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O}$  se deu ao fato das suas muitas vantagens em comparação a outros sistemas, principalmente maior janela de transparência e menor energia de fônons. Assim, este estudo procurou determinar a eficiência quântica dos íons de  $\text{Yb}^{3+}$  na matriz telurito pela técnica de lente térmica no método dos múltiplos comprimentos de onda. Ademais, como será reportado, também foi investigada a origem da inesperada luminescência que a matriz vítrea apresentou, bem como o seu comportamento com a variação de telúrio e de Yb no vidro. Tendo um material vítreo com características de absorção no UV-Vis e emissão no visível, objetivou-se também a caracterização do processo de interação matriz-íon dopante, juntamente com a investigação da transferência de energia da matriz para os íons de  $\text{Yb}^{3+}$ .

Para melhor entendimento do conjunto pesquisado, a dissertação está dividida em capítulos, sendo que no Capítulo 2 é feita uma descrição conceitual teórica sobre os temas centrais do trabalho, como as propriedades dos vidros teluritos, sua constituição e



características, sobre as propriedades dos íons terras-raras, com ênfase no íon de  $\text{Yb}^{3+}$  e sua interação no vidro telurito, bem como uma apresentação dos processos de transferência de energia atualmente conhecidos. No Capítulo 3 é apresentada a síntese dos vidros estudados e as técnicas de caracterização utilizadas. No Capítulo 4 são apresentados os resultados e discussão do trabalho, o qual está dividido em três seções: 4.1. Caracterização óptica do íon de  $\text{Yb}^{3+}$  na matriz 80Te-20Li; 4.2. Caracterização óptica e estrutural da matriz vítrea TL; e 4.3. Caracterização óptica e estrutural da matriz vítrea 80Te-20Li dopada com  $\text{Yb}^{3+}$ . Por fim, no Capítulo 5 é apresentada a conclusão juntamente com as perspectivas de trabalhos futuros. No Apêndice I segue uma cópia do artigo publicado no Optical Material com o título: “Fluorescence quantum yield of  $\text{Yb}^{3+}$ -doped tellurite glasses determined by thermal lens spectroscopy”.

### 1.1. Referências

ÁGUAS, H.; SANJAY, K.R.; ARAÚJO, A.; GASPAR, D.; VICENTE, A.; FILONOVICH, S.A.; FORTUNATO, E.; MARTINS R.; FERREIRA, I. Silicon thin film solar cells on commercial tiles. *Energy Environ. Sci.* Vol. 4, p. 4620–4632, 2011.

COSTA, F.B.; YUKIMITU, K.; NUNES, L.A.O.; FIGUEIREDO, M.S.; ANDRADE, L.H.C.; S.M. LIMA, S.M.; MORAES, J.C.S. Spectroscopic properties of Nd<sup>3+</sup>-doped tungstentellurite glasses. *Journal of Physical and Chemistry of Solids.* Vol. 88, p. 54–59, 2016.

CHEN, D.; WANG, Y.; HONG, M. *Nano Energy.* Vol. 1, p. 73–90, 2012.

ELISEEVA, S.V.; BUNZLI, J.C.G. *Chem. Soc. Rev.* Vol. 39, p. 189–227, 2010.

EL-MALLAWANY, R. A. H. Tellurite glasses handbook: physical properties and data. Boca Raton: CRC Press, 2002.

FIGUEIREDO, M.S.; SANTOS, F.A.; YUKIMITU, K.; MORAES, J.C.S.; SILVA, J.R.; BAESSO, M.L.; NUNES, L.A.O.; ANDRADE, L.H.C.; LIMA, S.M. Luminescence quantum efficiency at 1.5  $\mu\text{m}$  of Er<sup>3+</sup>-doped tellurite glass determined by thermal lens spectroscopy. *Optical Materials.* Vol. 35, p. 2400–2404, 2013.

GREEN, M.A. Third generation photovoltaics: ultra-high efficiency at low cost. Spring, Berlin, Germany 2004.

HUANG, X.; HAN, S.; HUANG, W.; LIU, X. Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters. *Chem. Soc. Rev.* Vol. 42, p. 173- 201, 2013.

KURTZ, S. et al. Using MOVPE growth to generate tomorrow's solar electricity. *Journal of Crystal Growth.* Vol. 298, p.748-753, 2007.

LIAN, H.; HOU, Z.; SHANG, M.; GENG, D.; ZHANG, Y.; LIN, J. Rare earth ions doped phosphors for improving efficiencies of solar cells. *Energy.* Vol. 57, p. 270-283, 2013.

LIMA, S.M.; SOUZA, A.K.R.; LANGARO, A.P.; SILVA, J.R.; COSTA, F.B.; MORAES, J.C.S.; FIGUEIREDO, M.S.; SANTOS, F.A.; BAESSO, M.L; NUNES, L.A.O.; ANDRADE, L.H.C. Fluorescence quantum yield of Yb<sup>3+</sup>-doped tellurite glasses determined by thermal lens spectroscopy. *Optical Materials.* P. 1-7, 2016.

RICHARDS, B.S. Enhancing the performance of silicon solar cells via the application of passive luminescence conversion layers. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* Vol. 90, p. 2329–2337, 2006.

ROLLI, R.; MONTAGNA, M.; CHAUSSEMENT, S.; MONTEIL, A.; TIKHOMIROV, V. K.; FERRARI, M. Erbium-doped tellurite glasses with high quantum efficiency and broadband stimulated emission cross section at 1.5  $\mu\text{m}$ . *Optical materials*. Vol. 21, p. 743-748, 2003.

SCHOLES, G.D.; FLEMING, G. R.; OLAYA-CASTRO, A.; VAN GRONDELLE, R. Lessons from nature about solar light harvesting. *Nat. Chem.* Vol. 3, P. 763–774, 2011.

SHALAV, A.; RICHARDS, B.S.; Trupke, T.; KRAMER, K.W.; GUDEL, H.U. Application of NaYF<sub>4</sub>: Er<sup>3+</sup> up-converting phosphors for enhanced near-infrared silicon solar cell response. *Appl. Phys. Lett.* Vol. 86, 2005.

SHALAV, A.; RICHARDS, B.S.; KRAMER, K.W.; H.U. Gudel, in: Proceedings of the 31st IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 3–7 January 2005, Florida, USA, 114–117.

SPITZER, M. B.; JENSSEN, H. P.; CASSANHO, A. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 108, p. 241-245, 2013.

VAN DER E.; AARTS, B.M.; MEIJERINK, L.A. Lanthanide ions as spectral converters for solar cells. *Advanced Materials*. Vol. 21, p. 3073-3077, 2009.

ZWAAN, V. D.; B.; RABI, A. Prospects for PV: a learning curve analysis. *Solar Energy*. Vol.74, p.19-31, 2003.

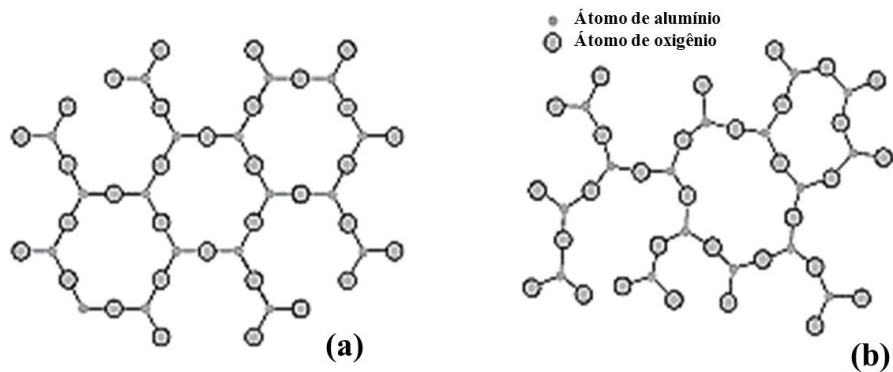
## CAPÍTULO 2

### FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo é apresentada uma revisão da literatura sobre os vidros teluritos, sua constituição e propriedades, além de apresentar materiais com características luminescentes, uma abordagem a respeito do parâmetro de eficiência quântica de fluorescência de alguns íons terras-raras, com ênfase no íon de  $\text{Yb}^{3+}$ , bem como apresentar os processos de conversão de energia e processos de transferência de energia entre íons terras-raras.

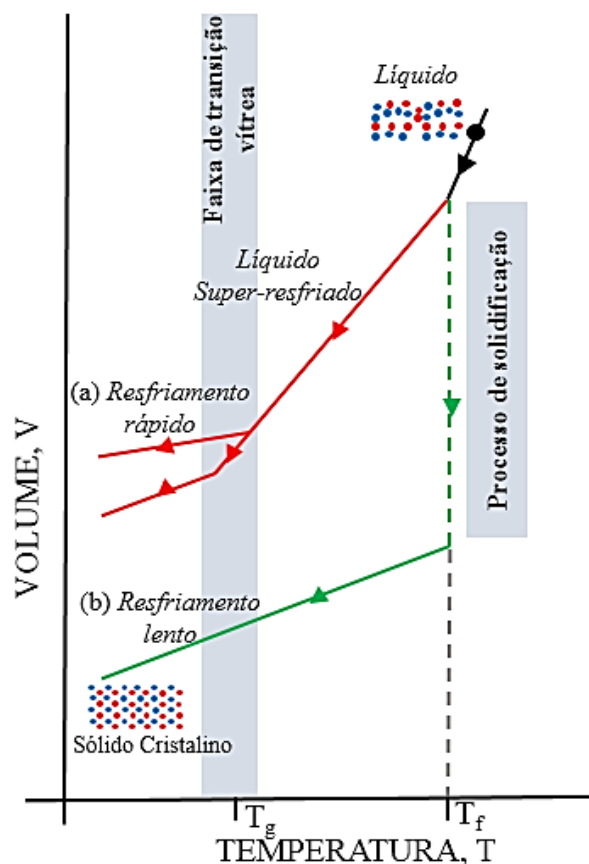
#### 2.1. Vidros Teluritos

Os materiais vítreos apresentam, em seus arranjos atômicos desordem e ausência de periodicidade a longo alcance, e são denominados por sólidos não-cristalinos (DOREMUS, 1994; SHELBY, 1997). Por outro lado, materiais cristalinos são perfeitamente ordenados e periódicos tanto a curto, quanto a longo alcance. A Figura 2 traz a representação bidimensional para o arranjo atômico de um cristal (a) e de um vidro (b) com a mesma composição de  $\text{AlO}_n$ .



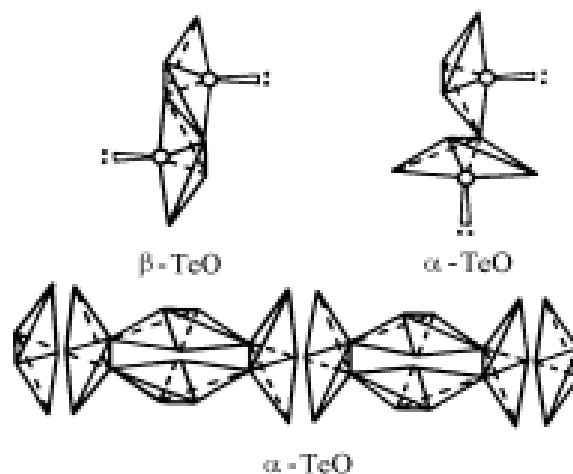
**Figura 2.** Representação bidimensional para o arranjo atômico de um cristal (a) e de um vidro (b) de mesma composição  $\text{AlO}_n$ . Zachariasen, (1932).

A síntese de vidros produzidos pelo método tradicional de fusão/resfriamento envolve a obtenção de um sólido não cristalino pela fusão de materiais de partida em altas temperaturas, seguido de um rápido resfriamento do mesmo. Na preparação de um vidro deve-se considerar o termo denominado temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), pois, partindo do material fundido na temperatura de fusão ( $T_f$ ), pode ocorrer um dos seguintes processos ilustrados na Figura 3: o material pode cristalizar, provocando uma contração no volume específico da amostra, em temperaturas bem abaixo da  $T_g$  ou pode passar para um estado de líquido super-resfriado, mantendo a mesma taxa de contração no volume do líquido inicial. Conforme diminui a temperatura, a viscosidade aumenta e o líquido super-resfriado relaxa estruturalmente possibilitando uma mudança de fase, chegando ao ponto em que a viscosidade é tão grande que a mobilidade atômica passa a ser muito pequena, e o material passa a adquirir o comportamento de um sólido, ocorrendo assim a formação do vidro. Por esta razão, esta temperatura é definida como  $T_g$ , e a chamada relaxação estrutural se inicia neste intervalo de temperatura (GIEHL, 2011; SANTOS, 2013).



**Figura 3.** Diagrama V-T, variação do volume específico em função da temperatura para (a) um vidro e (b) um sólido cristalino.

A  $T_g$  pode variar com a taxa de resfriamento que é sofrida pela amostra, sendo deslocada para altas temperaturas quando o resfriamento é rápido e deslocada para baixas temperaturas, quando o resfriamento é lento, tendo maior tempo disponível para as reacomodações estruturais (ARAUJO, 1997). O  $\text{TeO}_2$  fundi-se à temperatura de  $733^\circ\text{C}$  e sua estrutura básica é constituída pela bipirâmide trigonal (bpt  $\text{TeO}_4$ ), ligada por vértices no  $\alpha\text{-TeO}_2$  (paratelerito) e por aresta no  $\beta\text{-TeO}_2$ (telurito). A Figura 4 traz o arranjo para as duas estruturas (CASSANJES, 2003).



**Figura 4.** Arranjo estrutural para as duas estruturas básicas do  $\text{TeO}_2$ . Neov, (1979).

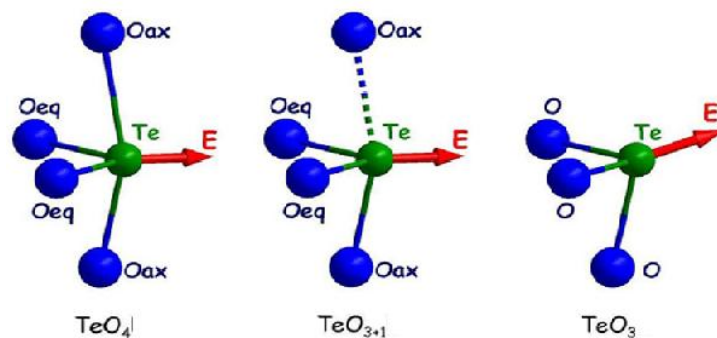
Com o objetivo de explicar a formação de vidros, Zachariasen (1932) formulou algumas regras empíricas, como em primeira instância a necessidade da existência de cadeias assimétricas e não-periódicas, na forma de conjuntos de poliedros com no mínimo, três vértices compartilhados com outros poliedros (ZACHARIASEN, 1932). Estas cadeias não devem apresentar nenhum átomo de oxigênio ligado a mais de dois cátions. Os termos formadores e modificadores de estrutura, ou de rede, que são utilizados para identificar os óxidos que formam e que modificam, respectivamente, as estruturas vítreas, foram instituídos por Zachariasen.

### 2.1.1. Estruturas constituinte dos vidros Teluritos

Os vidros, cujo o formador de rede é o  $\text{TeO}_2$ , são estáveis em altas temperaturas ( $\sim 850^\circ\text{C}$ ) sendo decomposto de  $\text{TeO}_3$  para  $\text{TeO}_2$  e oxigênio, por isso é que os vidros teluritos geralmente contêm telúrio na forma de  $\text{TeO}_2$ . Este é capaz de formar vidro puro em condições especiais de alta taxa de resfriamento (MANTOVANI, 2009), porém a adição de óxidos alcalinos e óxidos de metais transição como  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,

ZnO e outros, favorece o aumento da habilidade da formação vítrea dos sistemas a base de  $\text{TeO}_2$ . A estrutura básica do  $\text{TeO}_2$  em sua forma mais estável é uma bi-pirâmide trigonal (bpt)  $\text{TeO}_4$  porém conforme o óxido modificador é inserido ao vidro esta estrutura pode modificar dando lugar ao telúrio nas coordenações 4, 3 e/ou um intermediário entre 3 e 4 (descrito como 3+1) (NARDI, 2010). Várias técnicas experimentais (raios x, espectroscopia Raman, difração de nêutrons) têm sido usadas para investigar a estrutura local dos teluritos (CASSANJES, 2003).

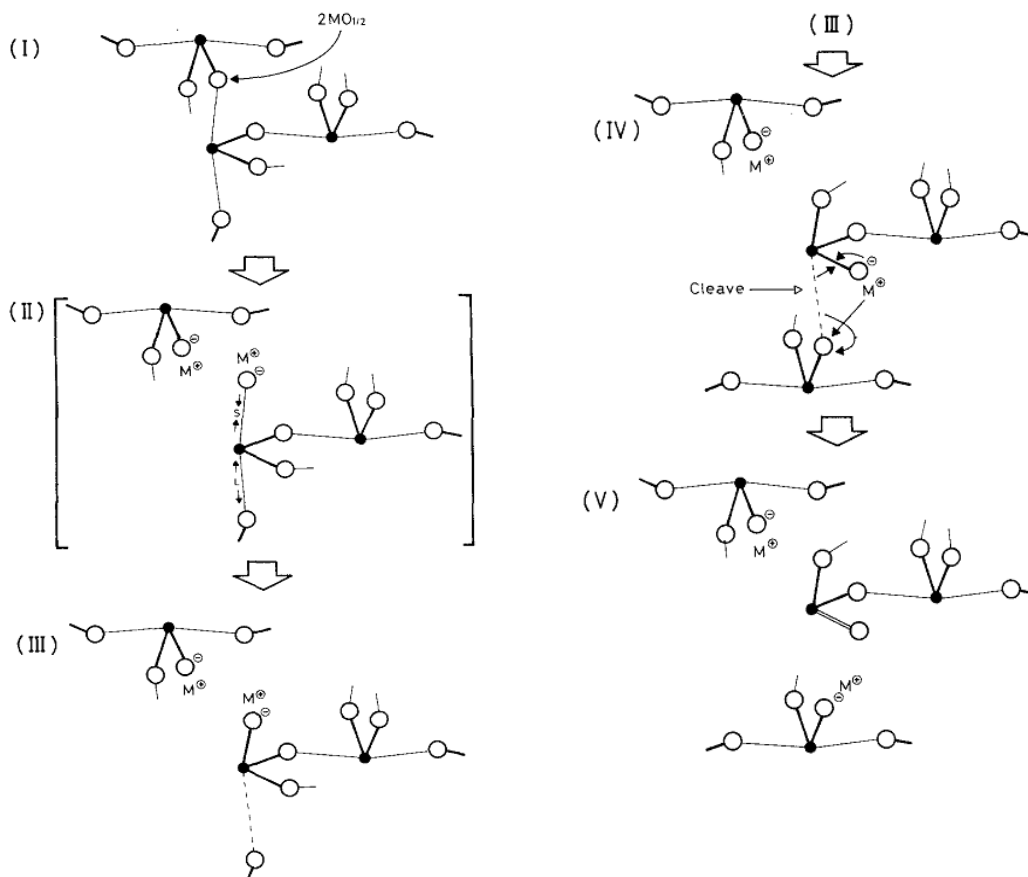
A Figura 5 mostra as unidades estruturais dos vidros à base de  $\text{TeO}_2$ . Na coordenação 4 o telúrio está no centro de uma bipirâmide trigonal ( $\text{TeO}_4$ ), apresentando 2 átomos de oxigênio axiais e equatoriais e a terceira posição equatorial é ocupada por um par de elétrons isolado. A distância da ligação Te-O é maior na ligação axial e menor na ligação equatorial. Para a coordenação 3+1 o telúrio está no centro de um poliedro ( $\text{TeO}_{3+1}$ ) assimétrico com uma das ligações axiais do Te-O sendo mais alongada, ou seja, possui ligações com 3 átomos de oxigênio, sendo com o quarto à uma distância superior à 2,2 Å. A coordenação 3+ é constituída quando o oxigênio da coordenação 3+1 ( $\text{TeO}_3$ ) que possui maior distância de ligação com o telúrio, passa a ampliar ainda mais sua distância, sendo superior a 2,58Å. Então considera-se que sua interação com o telúrio é negligenciável, e o agrupamento se descreve então como uma pirâmide trigonal  $\text{TeO}_3$ , onde no topo temos o átomo de telúrio e a base contém os átomos de oxigênio (GORVENIA, 2004). De acordo com o trabalho de Sekiya *et al.* (1992) nos vidros  $\text{TeO}_2$  com altas concentrações de óxidos alcalinos, a rede vítrea é formada por unidades estruturais isoladas de íons  $\text{Te}_2\text{O}_5^{2-}$  e  $\text{TeO}_3^{2-}$ .



**Figura 5.** Unidade estruturais dos vidros teluritos, em que  $\text{O}_{\text{eq}}$  e  $\text{O}_{\text{ax}}$  representam os oxigênios em coordenada equatorial e axial, respectivamente. Durand, 2006.

O mecanismo que se dá a formação destas estruturas de coordenação é mostrado pela Figura 6, demonstrando o modelo proposto por Sekiya *et al.*, (1992), em que é

assumido que o oxigênio na região equatorial de uma estrutura bipiramidal está ligado a um oxigênio axial da outra estrutura. Assim, todos os oxigênios são interligantes entre si (*bridging oxygen-BO*). Com a adição do óxido modificador de rede, como exemplo o  $\text{Li}_2\text{O}$  que foi utilizado neste trabalho, ocorre a quebra de uma ligação na estrutura (I), com a formação de oxigênio não ligante (*non bridging oxygen-NBO*) em uma extremidade da cadeia rompida e uma vacância de oxigênio na outra que recebe o oxigênio proveniente do óxido modificador adicionado. Portanto haverá duas extremidades contendo NBO, cada uma delas possuindo excesso de uma carga negativa compensada pelo íon de lítio situado na região intermediária (II). Observa-se que devido a presença do par de elétrons do orbital não ligante que exerce uma força de repulsão sobre os elétrons dos íons  $\text{O}^{2-}$  (III), haverá o enfraquecimento da ligação covalente mais fraca do oxigênio mais distante que acaba se separando da bipirâmide (IV) e acaba se tornando uma pirâmide  $\text{TeO}_3$  (V) a qual possui dois NBOs.



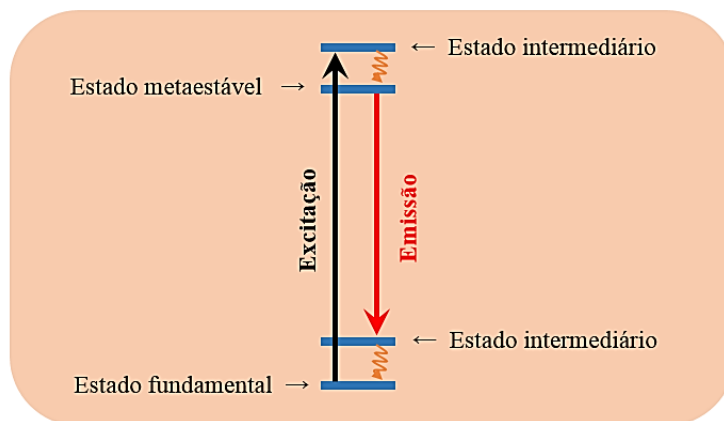
**Figura 6.** Mecanismo para a mudança estrutural induzida pela adição do óxido modificador  $\text{Li}_2\text{O}$  (representado como  $\text{MO}_{1/2}$ ) na rede composta por estruturas bpt's  $\text{TeO}_4$  (bolinhas brancas representam átomos de oxigênios e pretas, átomos de telúrio). Sekiya, *et al.* 1992.



## 2.2. Materiais luminescentes

Os materiais luminescentes, também chamados fósforos ou luminóforos, que emitem luz resultante da absorção de energia, são em sua maioria, materiais inorgânicos sólidos, constituídos por uma rede hospedeira, normalmente dopada intencionalmente com impurezas, ou seja, íons ativadores que em geral são metais de transição ou íons terra-raras. A luminescência promovida pelos íons ativadores, é devido a presença de defeitos na estrutura, ocasionada pela inserção dos íons na rede hospedeira (AMARAL, 2010). A energia que é utilizada para excitar estes íons, pode ser absorvida diretamente por eles ou pode ser transferida através da rede até o íon ativador. É importante destacar também que os níveis de energia do íon ativador podem sofrer modificações devido à influência da matriz hospedeira (ISSLER, 1995).

A luminescência ocorre quando o íon ativador é excitado do seu estado de menor energia (estado fundamental), por um feixe luminoso, sendo os elétrons promovidos a um estado de energia mais alta (estado excitado). Ao retornarem para o estado fundamental, parte da sua energia é perdida para a matriz hospedeira decaindo por calor até o estado metaestável que possui tempo de vida relativamente longo, e uma outra parte da energia absorvida pela excitação é emitida na forma de radiação eletromagnética, em comprimento de onda maior, alcançando o estado intermediário do íon e estes elétrons passam então a decaírem por calor até o estado de menor energia. (VIEIRA, 2014; BALDASSARE, 1999). A Figura 7 exemplifica este mecanismo.



**Figura 7.** Representação do processo de excitação-emissão de um íon ativador.

Os materiais luminescentes possuem uma ampla gama de aplicações, sendo utilizados em diversos tipos de dispositivos conversores de luz e em tubos de raios catódicos, nos quais são excitados pela alta energia de um campo de elétron. Além disso,

estão presentes em lâmpadas fluorescentes, onde os íons ativadores são usados para converter a luz UV, normalmente gerada por uma descarga de mercúrio na luz visível (BALDASSARE, 1999).

### 2.3.1. Íons terras-raras

Os íons terras-raras, no estado sólido, apresentam-se mais estáveis no estado de oxidação trivalente (3+), tendo três elétrons a menos do que a sua configuração neutra. No entanto, alguns íons como  $Ce^{4+}$ ,  $Pr^{4+}$ ,  $Tb^{4+}$ ,  $Eu^{2+}$  e  $Yb^{2+}$  podem apresentar estados bivalentes (2+) e tetravalente (4+), contudo o estado trivalente é mais estável comparado ao bi e tetravalentes. Os íons terras-raras que não apresentam elétrons na camada  $4f$  ou que a apresentam completa ( $Sc^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $La^{3+}$  e  $Lu^{3+}$ ) não possuem níveis de energia eletrônicos que possam induzir os processos de excitação-emissão de luminescência. Conforme aumenta-se o número ( $n$ ) de elétrons na camada  $4f$ , onde  $n$  pode variar de 0 a 14, o raio destes elementos diminui.

Os íons terras-raras que possuem a camada  $4f$  incompleta recebem destaque, pois esta camada é a mais interna enquanto que as camadas acima dela possuem extensão radial maior ( $6s$  e  $5d$ ). Esta camada  $4f$  fica blindada pelas mais externas, podendo assim apresentar níveis de energia característicos de cada um dos íons trivalentes, exibindo uma variedade de propriedades luminescentes na região do UV-Vis e infravermelho. Portanto, podem assim ser inseridos em matrizes hospedeiras, como redes cristalinas e vítreas, mantendo seus níveis de energia bem definidos, com pequenas modificações devido a matriz hospedeira. Fazendo uma comparação dos espectros de emissão dos íons terras-raras puros e estes em uma rede hospedeira cristalina sua diferença é pouco significativa, e por essa comparação pode-se ainda determinar o nível de influência da estrutura cristalina nos níveis de energia do íon terra-rara (DIEKE, 1963).

Em estudos com os íons terras-raras em matrizes vítreas observou-se linhas alargadas de absorção destes íons, diferentemente do que é observado quando os íons são inseridos em matrizes hospedeiras com rede cristalina, as quais são linhas estreitas (BRANDÃO, 2003). Sendo a matriz hospedeira um material amorfo, devido a este possuir uma estrutura irregular e aperiódica, cada íon terra-rara dopante desta matriz possui átomos vizinhos diferentes. Portanto a perturbação do íon varia de íon para íon,

proporcionando pequenas variações nos seus níveis energéticos resultando em um alargamento espectral das linhas de energia dos íons terras-raras.

Com relação às suas características de absorção, os íons terras-raras absorvem radiação em bandas definidas e bastante estreitas em cristais e mais alargadas em vidros (transições  $f-f$ ), e sua emissão pode ser classificada em detrimento de suas regiões de emissão, em três grupos:

I) Fortes emissores na região do visível, são os íons trivalentes Sm, Eu, Tb e Dy;

II) Emissores fracos na região do infravermelho próximo, são os íons trivalentes Er, Pr, Nd, Hm e Tm. A fraca luminescência desses íons é atribuída ao fato deles possuírem níveis eletrônicos muito próximos uns dos outros, favorecendo assim as transições não radiativas;

III) Não possuem emissão pois seu primeiro nível excitado está muito acima dos níveis do tripleto de qualquer matriz hospedeira ou ligante usado comumente. Este grupo é caracterizado pelos íons trivalentes, La, Gd e Lu (VIEIRA, 2014).

Os íons de  $\text{Yb}^{3+}$  não está enquadrado em nenhum grupo acima, pois possui forte emissão na região do infravermelho próximo tendo um considerável afastamento entre os seus dois níveis de energia constituintes, favorecendo transições radiativas. A utilização dos íons de  $\text{Yb}^{3+}$  como dopante em vidros teluritos tem ganhado destaque devido à sua ampla emissão em cerca de 980 nm, possibilitando uma ampla variedade de aplicações, como: em lasers de alta potência, emissão de laser sintonizável e laser de pulso ultra-curto na faixa do infravermelho próximo, bombeado por lasers de diodo (KASSAB, *et al.* 2007). Além disso, o  $\text{Yb}^{3+}$  tem sido grandemente utilizado como íon ativador (aceitador) juntamente com outro íon terra-rara ou metal de transição chamado de doador (também chamado de sensibilizador) em CFs. Devido a sua emissão coincidir com o máximo de resposta da célula solar, o íon doador quando excitado, transfere sua energia para o íon de  $\text{Yb}^{3+}$  (ativador), devido ao potencial de interação entre ambos (DUARTE & CASTRO, 1994).

### 2.3. Eficiência quântica de luminescência

A eficiência quântica de luminescência ( $\eta$ ) é um dos mais importantes parâmetros ópticos dos íons luminescentes. Ela é a medida direta da eficiência de conversão de fótons absorvidos em fótons emitidos. Além disso, o conhecimento de  $\eta$  é necessário para cálculos de eficiência de processos de transferência de energia sendo interessante para

utilização em diversas áreas como bioanalítica, medicina, bem como para investigadores das áreas de ciências dos materiais (WÜRTH, *et al.*, 2013).

Existem diferentes métodos de determinação da eficiência quântica de fluorescência, como: esfera integradora, espectroscopia optoacústica induzida por laser, calorimetria, fotoacústica, espectroscopia de lente térmica e outras. Porém, cada método possui sua própria restrição para determinação de  $\eta$ , uma vez que, um valor absoluto com erro mínimo é muitas vezes difícil de ser obtido (LIMA, *et al.*, 2016).

Em alguns trabalhos já realizado em sistemas dopados com  $\text{Yb}^{3+}$ , a  $\eta$  foi determinada pela relação entre os tempos de vida experimental ( $\tau_{\text{exp}}$ ) e radiativo ( $\tau_{\text{rad}}$ ), ou seja,  $\eta = \tau_{\text{exp}} / \tau_{\text{rad}}$ . Nesse caso a principal dificuldade é a medição de um tempo de vida correto para os íons de  $\text{Yb}^{3+}$  devido ao efeito de aprisionamento de energia que eles possuem (FENG, *et al.*, 1999).

Esta situação, por exemplo, pode ser evitada usando-se métodos fototérmicos em que a amostra é excitada com um feixe laser e, após absorção da energia de fótons, é realizada a medição do processo dinâmico da fração de energia absorvida convertida em calor na amostra. Em outras palavras, as transições não radiativas são medidas e relacionadas com as radiativas. A avaliação da fração das transições radiativas e das não radiativas em materiais fluorescentes mostrou ser uma alternativa vantajosa para determinação de  $\eta$ . Este foi o método utilizado neste trabalho.

## **2.4. Processos de conversão de energia**

Os terras-raras têm sido bastante aplicados em mecanismos de conversão ascendente e descendente de energia. Embora seja apresentado a seguir uma descrição sobre os dois processos, neste estudo foi dada atenção ao processo de conversão descendente de energia.

### **2.4.1. Conversão ascendente de energia (CAE)**

Este processo pode ser realizado em sistemas dopados com um, dois ou mais tipos de íons. Para o caso de dopagem com somente um íon terra-rara, o processo se dá por absorção do estado excitado. Para a utilização de dois íons, o processo de conversão ascendente de energia ocorre da seguinte forma: um íon atua como sensibilizador absorvendo a energia de excitação em comprimentos de onda baixo e transfere esta sua

energia para o outro íon que atua como aceitador. Sendo que este último, possui estados metaestáveis de energia, ele armazena a energia desta excitação por uma fração de tempo curto e emite fótons de maior energia. Este processo pode ocorrer pelas seguintes relações entre íons (AUZEL, 2004, LIMA, 2015):

I) absorção simultânea de dois fótons: ocorre com a utilização de somente um íon, e possui baixa eficiência.

II) transferência de energia cooperativa: dois íons são sensibilizados e transferem simultaneamente sua energia para um íon aceitador.

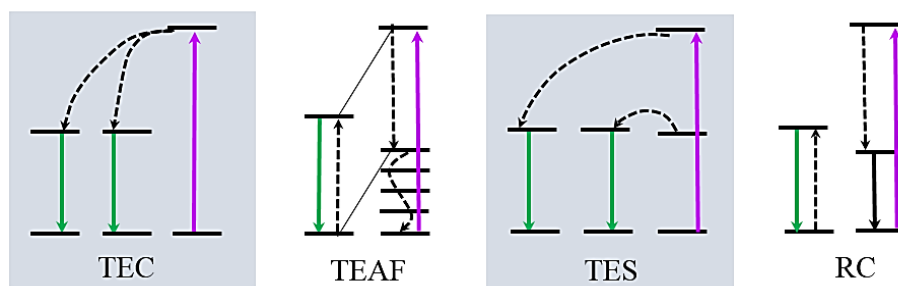
III) transferência de energia sequencial: dois ou mais íons transferem sua energia para somente um íon aceitador.

IV) relaxação cruzada: dois íons são excitados, e em seguida um relaxa para o estado de menor energia excitando o outro íon para um estado de maior energia.

#### **2.4.2. Conversão descendente de energia (CDE)**

O processo de conversão descendente de energia ou *quantum cutting*, é o oposto ao processo de conversão ascendente, pois o fóton absorvido com energia mais alta é "cortado" em dois fótons de energia mais baixa. Este processo pode reduzir a perda de energia devido à termalização dos portadores de aquecimento após a absorção de um fóton de alta energia. Se ambos fótons de baixa energia podem ser absorvidos pela célula solar, é obtida a duplicação de corrente para a região de alta energia do espectro solar, portanto, espera-se que a conversão descendente forneça eficiências superiores a 100% (HUANG, *et al.*, 2013).

Este mecanismo envolve a transferência simultânea de energia de um íon absorvedor/sensibilizador para dois íons aceitadores, cada um aceitando metade da energia do sensibilizador excitado. A Figura 8 mostra uma representação esquemática dos processos de CDE que são possíveis usando pares de íons lantanídeos (HUANG, *et al.*, 2013; VAN DER, 2009).



**Figura 8.** Representação esquemática dos processos de conversão descendente de energia. As setas sólidas representam absorção e emissão e as setas pontilhadas representam decaimento multifônons e excitação por relaxação cruzada. TEC, TEAF, TES e RC significam transferência de energia cooperativa, transferência de energia assistida por fônons, transferência de energia sequencial e relaxação cruzada, respectivamente. Lima, 2015.

A Figura 8 mostra a transferência de energia cooperativa (TEC), na qual um íon sensibilizador é excitado, absorvendo um fóton de maior energia, que então, transfere essa energia para dois íons aceitadores que possuem níveis com metade da energia do nível excitado do íon sensibilizador, seguido pela emissão dos dois íons aceitadores com menor energia (CASSANJES, 2003). Transferência de energia é assistida por fônons (TEAF), em que somente parte da energia absorvida pelo íon sensibilizador é transferida de forma ressonante para um íon aceitador, que passa então a emitir. A outra parcela de energia é dissipada através de calor pelo material. A transferência de energia sequencial (TES), neste caso, o íon sensibilizador possui um nível intermediário ao excitado ressonante com os níveis excitados dos íons aceitadores, e então a energia é transferida em parte e não simultaneamente.

Por fim, em RC o processo de transferência de energia ocorre via relaxação cruzada, na qual o íon sensibilizador possui um nível intermediário ressonante com o nível excitado do íon aceitador e a energia é transferida em parte e não simultaneamente. A energia do nível intermediário é transferida para o íon aceitador que passa então a emitir e o íon sensibilizador passa também a emitir em energia menor. (HUANG, *et al.*, 2013; VAN DER, 2009; LIMA, 2005)

## 2.5. Referências

- AMARAL, D.F. **Uso da luminescência do  $\text{Eu}^{3+}$  no estudo da vizinhança local e da transferência de energia  $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Eu}^{3+}$  em nanocristais óxidos.** Dissertação (Mestrado em Física) Universidade Federal Fluminense. Niterói, RJ, 2010.
- ARAUJO, E.B. Vidro: uma breve história, técnicas de caracterização e aplicações na tecnologia. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, São Paulo. Vol. 19, p. 325- 329, 1997.
- AUZEL, F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids. *Chem. Rev.* n. 104, p.139-173, 2004.
- BALDASSARE, Di B.; XUESHENG, C. **Advances in energy transfer processes.** World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. 1999.
- BRANDÃO, M.J.S. **Transferência e conversão ascendente de energia em vidros tungstato-fluorofosfatos dopados com  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$ .** Dissertação (Mestrado em Física) CCEN-Universidade Federal de Pernambuco Departamento de Física. Recife-PE, 2003.
- CASSANJES, F.C. **Vidros a base de óxido de telúrio para dispositivos fotônicos.** Tese (Doutorado em Química) UNESP-Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” Instituto de Química de Araraquara. Araraquara-SP, 2003.
- DIEKE, G. H.; CROSSWHITE, H. M. The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths. *Applied Opt.* Vol. 2, p. 675-686, 1963.
- DOREMUS, R. H. **Glass science.** 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1994, p. 339.
- DUARTE, J.L.; CASTRO NETO, J.C. Processos de transferência de energia em sólidos. *Semina Ci. Exatas/Tecnol.* Londrina. Vol. 14/16, p. 377-382, 1994.
- DURAND, O. **Propriétés structurales et vibrationnelles des phases désordonnées dans le système  $\text{TeO}_2$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .** Tese (Doutorado em Físico-Química) Université de Limoges, Faculté des Sciences et Techniques de Limoges, Limoges, 2006.
- EL-MALLAWANY, R. A. H. **Tellurite glasses handbook: physical properties and data.** Boca Raton: CRC Press, 2002.
- FENG, X.; QI, C.; LIN, F.; HU, H. Tungsten-tellurite glass: a new candidate médium for  $\text{Yb}^{3+}$ -doping. *J. Non-Cryst. Solids.* Vol. 256&257, p. 372-377, 1999.

GIEHL, J.M. **Estudo das propriedades estruturais e ópticas de vidros teluritos**. Tese (Doutorado em Física)-IFUSP-Universidade de São Paulo, Instituto de Física. São Paulo, 2011.

GORVENIA, C.R.E. **Fibras ópticas de vidros teluritos dopados com érbio e túlio para amplificadores ópticos de grande largura de banda**. UNICAMP-Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin, Campinas-SP, 2004.

HUANG, X.; HAN, S.; HUANG, W.; LIU, X. Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters. *Chem. Soc. Rev.* Vol. 42, p. 173-201, 2013.

ISSLER, S.L.TORARDI, C.C. *J. Alloy Comp.* Vol. 54, p. 229, 1995.

KASSAB, L.R.P.; KOBAYASHI, R.A.; BELL, M.J.V.; CARMO, A.P.; CATUNDA, T. Thermo-optical parameters of tellurite glasses doped with  $\text{Yb}^{3+}$ . *J. Phys. D: Appl. Phys.* Vol. 40 p. 4073–4077, 2007.

LIMA, S.M.; SOUZA, A.K.R.; LANGARO, A.P.; SILVA, J.R.; COSTA, F.B.; MORAES, J.C.S.; FIGUEIREDO, M.S.; SANTOS, F.A.; BAESSO, M.L; NUNES, L.A.O.; ANDRADE, L.H.C. Fluorescence quantum yield of  $\text{Yb}^{3+}$ -doped tellurite glasses determined by thermal lens spectroscopy. *Optical Materials*. P. 1-7, 2016.

LIMA, B.C. **Estudo da conversão descendente de frequência com íons de  $\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  para aplicações fotovoltaicas**. Dissertação (Mestrado em Física) CCEN-Universidade Federal de Pernambuco Departamento de Física, Recife-PE, 2015.

MANTOVANI, B.G. **Caracterização espectroscópica e termo-óptica de vidros teluretos e aluminato de cálcio dopados com praseodímio**. Dissertação (Mestrado em Física) UEM-Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Física, , Maringá, 2009.

NARDI, J.A. **Estudo das propriedades estruturais e ópticas de vidros teluritos do sistema  $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$** . (Tese-Doutorado) UNESP-Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Ilha Solteira–SP, 2010.

NEOV, S.; KOZHUKHAROV, V.; GERASIMOVA, I.; KREZHOV, K.; SIDZHIMOV, B. A model for structural recombination in tellurite glasse. *Journal Physics C: Solid State Physics*. Vol. 12, p. 2475-2485, 1979.



SANTOS, F.A. **Geração de Segundo Harmônico em Vidros Teluritos TeO<sub>2</sub>**. (Tese-Doutorado) UNESP-Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira–SP, 2013

SEKIYA, T.; MOCHIDA, N.; OHTSUKA, A.; TONOKAWA, M. Raman spectra of MO<sub>1/2</sub>-TeO<sub>2</sub> (M= Li, Na, K, Rb, Cs and Tl) glasses. *J. Non-Cryst. Sol.* Vol.144, p. 128-144, 1992.

SHELBY, J.E. Introduction to glass science and technology. Cambridge: *The Royal Society of Chemistry*. p. 291, 1997.

VAN DER, E.B.M.; AARTS, L.; MEIJERINK, A. Lanthanide ions as spectral converters for solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* Vol. 11, p. 11081–11095, 2009.

VIEIRA, S.A. **Estudo do processo de transferência de energia cooperativo entre os íons de terras raras Yb<sup>3+</sup>-Tb<sup>3+</sup> na matriz de Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>**. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) UNIASF-Universidade Federal do Vale do São Francisco. Juazeiro-BA, 2014.

WÜRTH, C.; GRABOLLE, M.; PAULI, J.; SPIELES, M.; RESCH-GENGE, U. Relative and absolute determination of fluorescence quantum yields of transparent samples. *Nature Protocols*. Vol.8, p. 1535, 2013.

YOUSEF, E; HOTZEL, M; RUSSEL, C. Linear and non-linear refractive indices of tellurite glasses in the system TeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>-ZnF<sub>2</sub>. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam. Vol. 342, p. 82-88, 2004.

ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society*. Vol.54, p.3841-3851, 1932.

.

## CAPÍTULO 3

### METODOLOGIA

Neste capítulo serão descritos os detalhes da preparação das amostras estudadas, bem como os detalhes das montagens experimentais utilizadas nas medidas de absorção óptica no UV-Vis-NIR, Raman, excitação-emissão, luminescência, luminescência resolvida no tempo e espectrometria de lente térmica.

#### 3.1. Preparação das amostras

A síntese dos vidros foi feita usando o seguinte percentual molar para as amostras dopadas com  $\text{Yb}^{3+}$ :  $(100-y) (0,8 \text{ TeO}_2 + 0,2 \text{ Li}_2\text{O}) + y\text{Yb}_2\text{O}_3$ , sendo  $y = 0,05; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0$  e  $6,0$  % molar e para as matrizes foi:  $x\text{TeO}_2 - (100-x)\text{Li}_2\text{O}$ , em que  $x = 70, 75, 80, 85, 90$  e  $95$  % molar. Todas as amostras foram preparadas pelo método convencional de fusão-resfriamento em atmosfera ambiente. Os reagentes óxidos utilizados foram os seguintes:  $\text{Li}_2\text{O}$ , obtido após calcinação a  $400^\circ\text{C}$  de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (99%) (Vetec);  $\text{TeO}_2$  ( $\geq 99\%$ ) (Sigma-Aldrich) e  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (99,99%) (Sigma-Aldrich). As densidades das amostras foram determinadas à temperatura ambiente pelo método de Arquimedes, utilizando água destilada como líquido de imersão. As quantidades molares de reagentes utilizados em cada uma das 12 amostras produzidas são mostradas nas Tabelas 1 e 2.

**Tabela 1.** Concentração molar ( % ) dos reagentes usados na síntese e densidade ( $\rho$ ) das amostras vítreas dopadas com  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ .

Amostra	TeO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> O	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Densidade
				( % molar ) ( g/cm <sup>3</sup> )
80Te-20Li	80	20	-	4,94 ± 0,03
80Te-20Li: 0,5Yb	79,60	19,90	0,5	4,98 ± 0,02
80Te-20Li: 1,0Yb	79,20	19,80	1,0	5,01 ± 0,02
80Te-20Li: 2,0Yb	78,40	19,60	2,0	5,06 ± 0,02
80Te-20Li: 3,0Yb	77,30	19,40	3,0	*
80Te-20Li: 4,0Yb	76,80	19,20	4,0	5,18 ± 0,01
80Te-20Li: 6,0Yb	75,20	18,80	6,0	*

\*Valores não obtidos devido aos pequenos tamanhos das amostras.

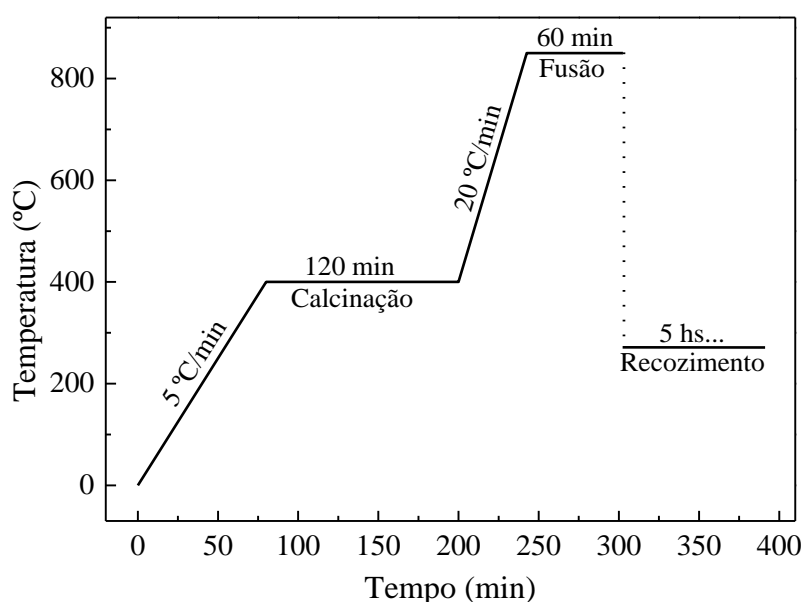
**Tabela 2.** Concentração molar ( % ) de Telúrio e Lítio e densidade ( $\rho$ ) das amostras.

Amostra	TeO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> O	Densidade
			( % molar ) ( g/cm <sup>3</sup> )
70Te-30Li	70	30	4,63 ± 0,03
75Te-25Li	75	25	4,81 ± 0,02
85Te-15Li	85	15	5,16 ± 0,01
90Te-10Li	90	10	5,35 ± 0,02
95Te-5Li	95	05	5,5 ± 0,2

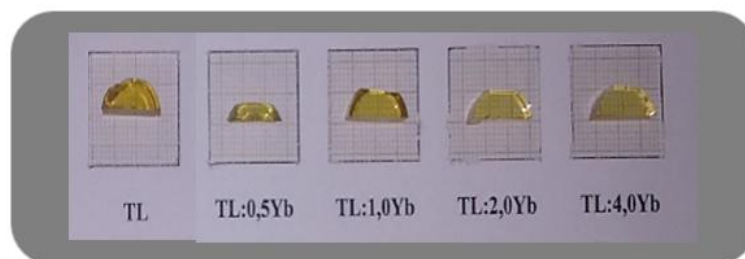
Foram calculadas as quantidades dos reagentes usados na produção dos vidros com o intuito de obter um produto final com massa igual a 5g. Para isso os reagentes foram medidos em uma balança analítica de precisão  $10^{-4}$  g. Após a medição os pós foram misturados e homogeneizados em um almofariz de ágata por 30 minutos e posteriormente levados ao forno em um cadinho de platina, cujo processo de aquecimento é ilustrado na Figura 9. O processo de fusão iniciou-se à temperatura ambiente e, com uma taxa de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , os pós foram aquecidos até  $400^\circ\text{C}$ , onde por 2 horas foi realizada a calcinação do carbonato de lítio, eliminando o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Em seguida, a temperatura foi elevada de 400 a  $850^\circ\text{C}$  à taxa de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ , e mantida neste patamar para a fusão

durante 60 min. O fundido foi vertido em um molde de aço inoxidável pré-aquecido em temperatura próxima da transição vítrea ( $T_g = 270^\circ\text{C}$ ) e o conjunto foi submetido ao processo de recozimento por 5 horas, na mesma temperatura. Com o intuito de eliminar tensões mecânicas provocadas pelo choque térmico se faz necessário este tratamento.

Finalmente, após serem lentamente resfriados até a temperatura ambiente, os vidros produzidos foram cortados e polidos, resultando em amostras com diversas espessuras, variando de 0,5 a 1,0 mm. A Figura 9 mostra a foto de algumas das amostras sintetizadas, dopadas com itérbio.



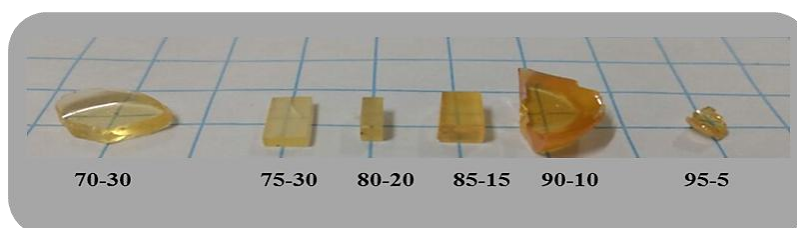
**Figura 9:** Processo de aquecimento usado na produção dos vidros.



**Figura 10:** Foto do conjunto de amostras com diferentes concentrações de  $\text{Yb}^{3+}$ .

É importante salientar que na síntese das amostras com variação na proporção de telúrio-lítio, houve alterações, tanto na quantidade total de amostra, quanto no tempo de

fusão, pois as características do vidro variaram bastante. Para as concentrações 70Te-30Li e 75Te-25Li, por exemplo, o total em massa teve de ser reduzido para 3g, pois a taxa de cristalização tornou-se maior, e a temperatura de fusão passou a ser de 880°C. A Figura 11 mostra a foto das diferentes matrizes obtidas.



**Figura 11:** Foto do conjunto de matrizes vítreas Te-Li com diferentes concentrações de Telúrio-Lítio.

A espectroscopia por dispersão de energia (EDS) foi realizada usando um microscópio eletrônico de varredura (MEV), ZEISS EVO LS-15, equipado com um detector X-act Oxford Inca (Oxford Instruments, Abingdon, Oxfordshire, U.K.). Com esse estudo foi possível determinar o número de íons presentes em cada amostra vítrea, os quais estão dispostos na Tabela 3.

**Tabela 3.** Concentração molar (%) e número de íons de  $\text{Yb}^{3+}$  na matriz vítrea TL.

Amostra	$\text{Yb}_2\text{O}_3$	Nº de íons $\text{Yb}^{3+}$ ( $10^{20}$ íons/ $\text{cm}^3$ )
80Te-20Li: 0,5Yb	0,5	1,8
80Te-20Li: 1,0Yb	1,0	3,6
80Te-20Li: 2,0Yb	2,0	7,4
80Te-20Li: 3,0Yb	3,0	*
80Te-20Li: 4,0Yb	4,0	14,6
80Te-20Li: 6,0Yb	6,0	*

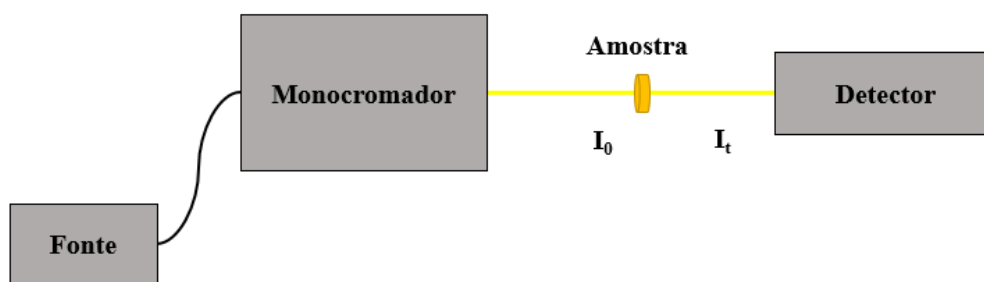
\*Valores não obtidos devido as amostras serem sintetizadas posteriormente às análises com a EDS.



Reescrevendo a Equação (3) em termos das potências transmitida ( $P_t$ ) e incidente ( $P_{in}$ ) tem-se, portanto, que o coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) é dado por:

$$\alpha = -\frac{1}{L} \ln \left[ \frac{P_t}{P_{in}(1-R)^2} \right] \quad (4)$$

Para as medidas do coeficiente de absorção óptica realizadas neste trabalho utilizou-se um espectrofotômetro de absorção óptica composto basicamente por uma fonte de emissão policromática, um monocromador, que seleciona o comprimento de onda que irá incidir na amostra e um detector (Figura 13).

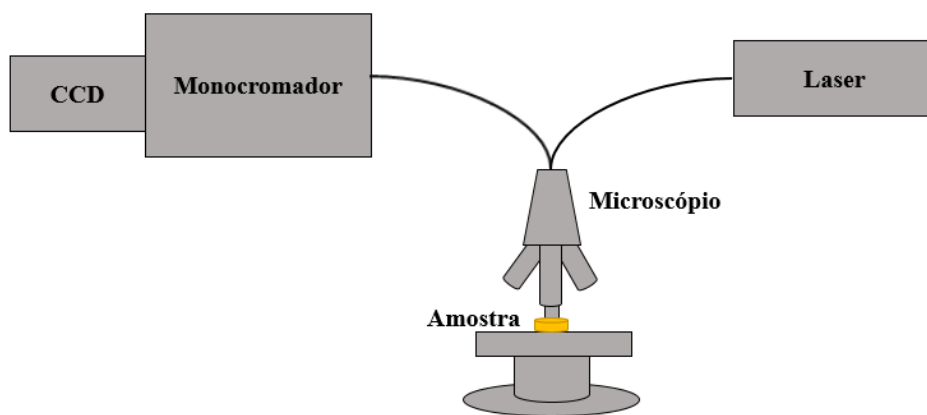


**Figura 13.** Representação do funcionamento de um espectrômetro de absorção óptica.

Para a determinação da energia média do nível metaestável do íon terra-rara  $\text{Yb}^{3+}$  e a posição da banda de absorção do vidro foi utilizada a técnica de absorção óptica desde o ultravioleta ao infravermelho próximo (entre ~280 a 1100nm). O equipamento utilizado para este fim, foi um espectrofotômetro Varian CARY 50, operando com velocidade de 600 nm/min, intervalo de dados de 1 nm e tempo médio de 0,1s.

### 3.3. Espalhamento Raman

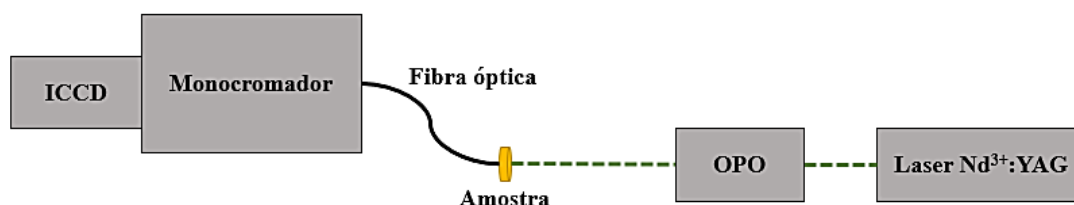
Os espectros Raman foram obtidos excitando a amostra por microscópio confocal BX51-Voyage, acoplado à um laser de diodo em 785nm. Foram obtidos a média de 3 espectros com tempo de exposição de 60 s cada e resolução de  $3,0 \text{ cm}^{-1}$ . O sinal Raman foi coletado e transferido através de uma fibra óptica até um monocromador, que selecionou a região de resposta de  $550\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$  e direcionou o sinal ao detector (*Charge-Coupled Device* – CCD). A Figura 13 mostra o esquema do aparato experimental.



**Figura 14.** Representação do aparato experimental de Raman.

### 3.4. Espectroscopia de luminescência

A Figura 15 mostra a arranjo experimental utilizado nas medidas de luminescência. Nesse experimento foi utilizado um monocromador da marca Jobin Yvon modelo iHR-550. Para bombear as amostras foi utilizado um laser (OPO) operando em 405 e 360 nm. O laser foi incidido em uma das superfícies da amostra e a emissão coletada lateralmente. O detector utilizado nessas medidas foi uma ICCD (*Intencified Charge-Coupled Device* – ICCD). O intervalo de observação foi de 500-900 nm e 900-1060 nm.



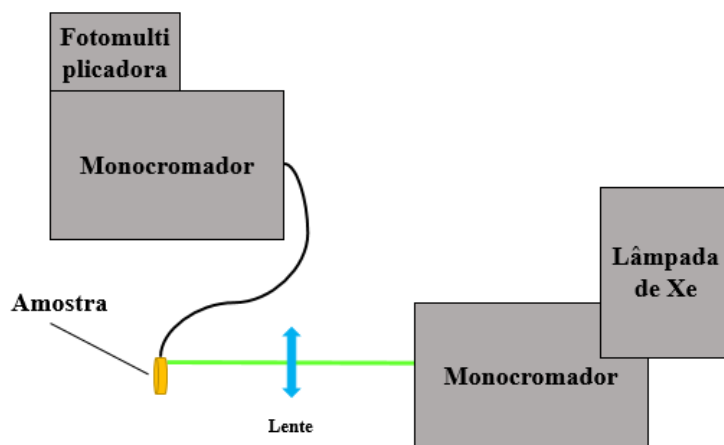
**Figura 15.** Representação do aparato experimental de luminescência.

### 3.5. Espectroscopia de excitação-emissão

A fim de se determinar os melhores comprimentos de onda de excitação-emissão das amostras vítreas foi feito um estudo espectroscópico de excitação-emissão, utilizando como fonte de bombeio uma lâmpada de xenônio acoplada a um monocromador (Newport Cornerstone 260<sup>TM</sup>), montado com uma rede de difração de 300 linhas e blaze em 500 nm. A luminescência foi direcionada por uma fibra óptica a um segundo monocromador (Horiba Jobin Yvon iHR-320) operando com uma rede de difração de



600 linhas e blaze em 600 nm, montado com um detector tipo fotomultiplicadora. A Figura 16 apresenta a montagem do experimento.



**Figura 16.** Montagem do experimento de excitação-emissão.

A lâmpada de xenônio é ligada e ajustada para operar em 150 watts de potência. Ela apresenta uma emissão de banda larga de radiação eletromagnética, cujas emissões são selecionadas com o monocromador Newport para excitar a amostra de acordo com o comprimento de onda selecionado. A amostra vítrea é fixada no suporte de amostras e a fluorescência é coletada pela fibra óptica do monocromador Horiba iHR – 320, o qual separa os comprimentos de onda da banda de emissão espectral e direciona para a fotomultiplicadora. A faixa espectral de excitação na amostra foi de 300 a 500 nm e 250 a 400nm com passo de 5 nm, observando a emissão de 500 a 800 nm e 400 a 700 nm, respectivamente, com abertura de 2 mm da fenda de entrada do monocromador (Horiba iHR – 320) e 1mm de entrada da fenda da fotomultiplicadora.

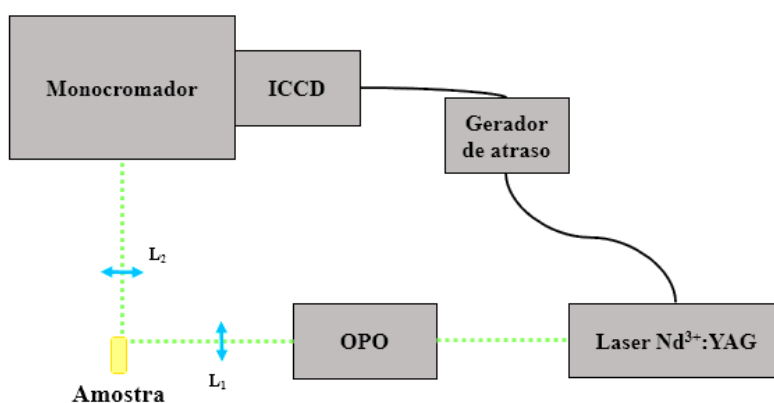
### 3.6. Luminescência resolvida no tempo e tempo de vida

Os dois experimentos de luminescência resolvida no tempo e tempo de vida constituem do mesmo aparato experimental: um laser de OPO bombeado pelo terceiro harmônico de um laser pulsado de  $\text{Nd}^{3+}$ :YAG, com uma frequência de 10 Hz e 10 ns de largura de pulso para excitar o material. O sinal emitido foi detectado por uma -ICCD. Um gerador de atraso é utilizado para que o experimento ocorra de maneira que a emissão seja monitorada ao longo do tempo. Este gerador informa quando a ICCD deve começar

a fazer a leitura (atraso) durante um determinado tempo (janela) e de quanto em quanto tempo uma nova leitura deve ser feita (passo).

Para a luminescência resolvida no tempo foi selecionado o intervalo de 500-900 nm, com excitação em 360 nm, a fim de observar o perfil de decaimento da luminescência da matriz vítrea, variando o atraso de 1 a 10  $\mu$ s (tempo curto) e de 5-50  $\mu$ s (tempo longo), com 11 espectros cada.

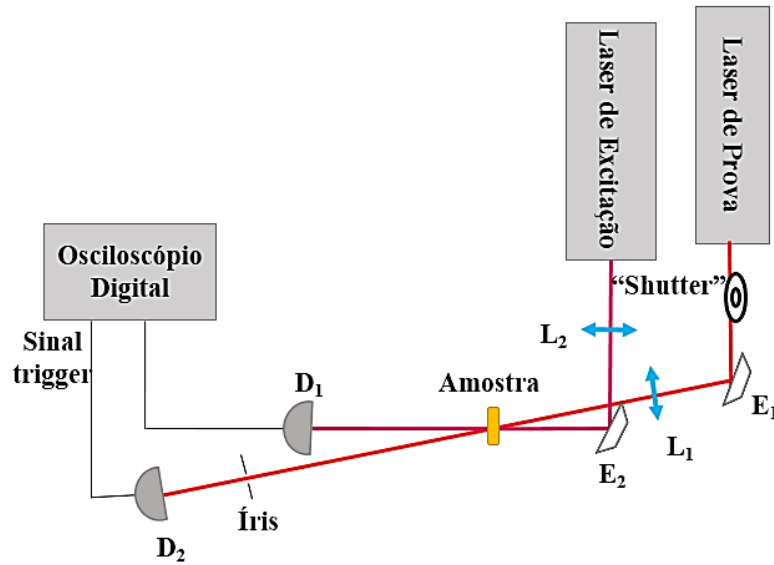
Para as medidas de tempo de vida fixou-se a excitação em 460 e 360 nm, observando a emissão em 650 nm; e excitação em 920 nm observando a emissão em 970 nm. O tempo de vida médio dos níveis selecionados são, portanto, determinado pelo ajuste teórico de uma função exponencial simples a partir do gráfico da intensidade de emissão em função do tempo. A Figura 17 contém o esquema do aparato experimental para a realização das medidas.



**Figura 17.** Montagem do experimento de luminescência resolvida no tempo e tempo de vida.

### 3.7. Espectrometria de lente térmica

A configuração da espectrometria de lente térmica (ELT) de feixe duplo no modo descasado foi usada para determinar a eficiência quântica de fluorescência ( $\eta$ ) dos vidros teluritos. As vantagens deste método de análise é a sua rapidez, agilidade e confiabilidade, além do fato de não ser destrutivo. Na configuração mostrada na Figura 18 foi utilizado um laser sintonizável de Ti: safira para a região do visível, e um laser de  $Ar^+$  para o ultravioleta, como fonte de excitação, e um laser de HeNe operando em 632,8 nm como feixe de prova. O sinal no centro do feixe de prova foi observado no campo distante pelo detector, transferido ao osciloscópio digital e posteriormente ao computador.



**Figura 18.** Configuração do aparato experimental da técnica de lente térmica de feixe duplo no modo descasado.

A metodologia baseia-se na indução de um efeito de lente térmica numa amostra transparente, quando o feixe laser de excitação passa através da amostra e a energia absorvida é então convertida em calor ( $\varphi$ ). Esse calor altera o comprimento do caminho óptico da amostra e produz um efeito semelhante ao de uma lente óptica na amostra. A propagação do feixe de laser através da região aquecida irá resultar em uma divergência ( $ds/dT < 0$ ) ou uma convergência ( $ds/dT > 0$ ) do feixe, dependendo, principalmente, dos coeficientes de temperatura de expansão térmica e da polarizabilidade eletrônica da amostra, o parâmetro  $ds/dT$  é a taxa de variação do caminho óptico com a temperatura. A teoria completa utilizada no trabalho foi descrita por Shen et al. (1992), a qual trata do efeito de lente térmica através do cálculo da evolução temporal do perfil de temperatura da amostra, causado por uma distribuição de intensidade gaussiana do feixe de excitação. A intensidade do feixe de prova sofre uma alteração temporal no campo distante que é escrito na forma da equação proposta pelo modelo de Shen no modo descasado, ou seja (SHEN, et al., 1992):

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left[ \frac{2mV}{((1+2m)^2 + V^2) \frac{t_c}{2t} + 1 + 2m + V^2} \right] \right\}^2 \quad (5)$$

em que  $I(t)$  é o sinal transiente,  $I(0)$  é o sinal quando  $t$  ou  $\theta$  for zero,  $t_c$  é o tempo característico em que ocorre o efeito de lente térmica na amostra,  $\theta$  é a amplitude do efeito

e está relacionada com a diferença de fase induzida na frente de onda plana do laser de prova, obtido pela relação seguinte:

$$\theta = -\frac{P_{abs}}{K\lambda_p} \varphi \frac{ds}{dT} \quad (6)$$

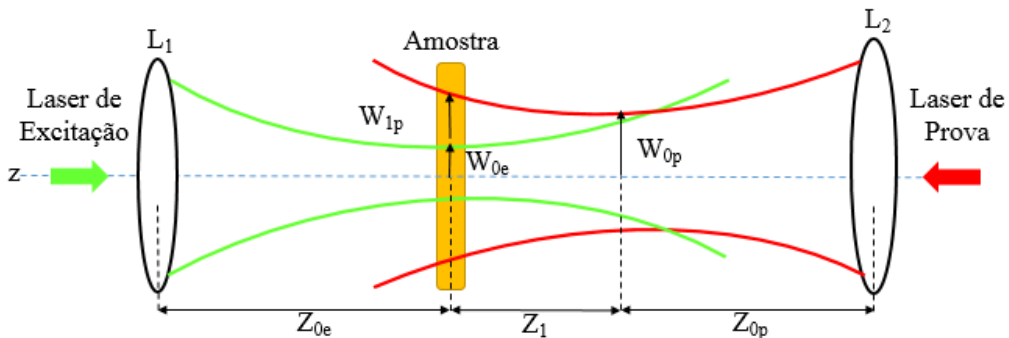
sendo  $P_{abs} = P_{in}\alpha L$  a potência absorvida pela amostra,  $P_{in}$  a potência incidente,  $\alpha$  o coeficiente de absorção no comprimento de onda de excitação,  $L$  a espessura da amostra,  $K$  a condutividade térmica,  $\lambda_p$  o comprimento de onda do laser de prova,  $ds/dT$  e  $\varphi$ . Os valores de  $\theta$  são obtidos do ajuste teórico de curvas transientes experimentais para diferentes potências de excitação em diferentes comprimentos de onda da banda de absorção do ente estudado.

Determinando-se o raio da cintura do feixe de excitação,  $W_{0e}$ , o raio da cintura do feixe de prova,  $W_{0p}$ , o raio do feixe de prova na posição da amostra,  $W_p$ , a distância focal do feixe de excitação e prova,  $Z_{0e}$  e  $Z_{0p}$ , respectivamente, além da distância entre a cintura do feixe de prova e a amostra,  $Z_1$ , como mostrado na Figura 18, é possível determinar os parâmetros geométricos  $m$  e  $V$ , os quais são determinados pelas relações:

$$m = \left(\frac{w_p}{w_{0e}}\right)^2 \quad (7)$$

$$V = \frac{Z_1}{Z_{cp}} + \frac{Z_{cp}}{Z_2} \left(1 + \left(\frac{Z_1}{Z_{cp}}\right)^2\right) \quad (8)$$

Na Equação (8) o parâmetro  $Z_{cp}$  representa o raio do laser de prova no plano focal com valor de 11,1cm e o parâmetro  $Z_2 \sim 2$  m é a distância percorrida pelo laser de prova até o detector após passar pela amostra, estes não são mostrados na Figura 19.



**Figura 19** Representação da posição dos feixes de excitação e de prova na amostra.

A Tabela 4 mostra os valores de  $W_o$ ,  $Z_o$ ,  $Z_l$ ,  $m$  e  $V$  utilizados no trabalho para todas as configurações utilizadas. Para valores de  $W_p = 250 \pm 13 \mu\text{m}$  na região do visível e  $W_p = 430 \pm 22 \mu\text{m}$  na região do infravermelho;  $Z_l = 17,1 \text{ cm}$  e  $Z_{cp} = 11,1 \text{ cm}$ :

**Tabela 4.** Parâmetros  $W_o$ ,  $Z_o$ ,  $Z_l$ ,  $m$  e  $V$  da configuração da lente térmica utilizados no trabalho.

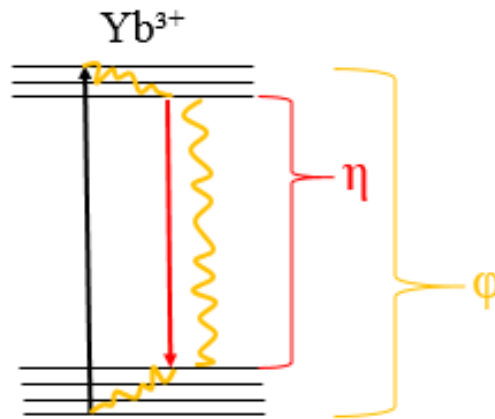
Parâmetros da Lente Térmica					
Comprimento de onda de excitação ( $\lambda_{exc}$ ) (nm)	$W_{oe}$ ( $\mu\text{m}$ )	$Z_o$ ( $\pm 0,1 \text{ cm}$ )	$Z_l$ ( $\pm 0,1 \text{ cm}$ )	$m$	$V$ ( $\pm 0,01$ )
360	$39 \pm 2$	25,0	17,1	$42 \pm 3$	1,51
457	$38 \pm 2$	25,0	17,1	$44 \pm 3$	1,51
918	$93 \pm 5$	26,8	11,0	$5,5 \pm 0,3$	1,20
929	$90 \pm 5$	26,8	11,0	$5,8 \pm 0,4$	1,20
940	$89 \pm 5$	26,8	11,0	$6,0 \pm 0,4$	1,20
950	$92 \pm 5$	26,8	11,0	$5,7 \pm 0,4$	1,20
962	$99 \pm 5$	26,8	11,0	$5,0 \pm 0,4$	1,20
970	$10 \pm 1$	26,8	11,0	$4,5 \pm 0,3$	1,20
980	$11 \pm 1$	26,8	11,0	$4,2 \pm 0,3$	1,20

Dentre as propriedades termo-ópticas estudadas pelo método está a difusividade térmica ( $D$ ), que está diretamente relacionada com a estrutura e composição da amostra analisada, e o parâmetro  $\varphi$  que está relacionado com  $\eta$  pela equação:

$$D = \frac{W_{oe}^2}{2tc} \quad (9)$$

$$\varphi = 1 - \eta \frac{\lambda_{exc}}{\langle \lambda_{emi} \rangle} \quad (10)$$

A eficiência quântica leva em consideração a parte radiativa (luminescência) do estado emissor, enquanto que o calor gerado é considerado desde o nível excitado e a parte não radiativa que decai até o estado fundamental. Na Figura 20 está exemplificado como funciona para o íon de  $\text{Yb}^{3+}$ , porém estes processos radiativos variam de íon para íon. Por isso em alguns sistemas é possível encontrar altas taxas de calor gerado e ainda a eficiência quântica do estado emissor ser alta.



**Figura 20.** Representação dos processos radiativos e não radiativos para o íon de  $\text{Yb}^{3+}$ .

### 3.8. Referências

GAFT, M.; REISFELD, R.; PANCZER, G. **Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials**, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2005.

HOLLER, F.J.; SKOOG, D.A.; CROUCH, S.R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6ª ed. Porto Alegre: Bookman, p. 1056, 2009.

LIMA, S.; M; FALCO, W.F.; BANNWART, E.S.; ANDRADE, L.H.C.; OLIVEIRA, R.C.; MORAES, J.C.S.; YUKIMITU, K.; ARAUJO, E.B.; FALCÃO, E.; STEIMACHER, A. Thermo-optical characterization of tellurite glasses by thermal lens, thermal relaxation calorimetry and interferometric methods. *Journal of Non-Crystalline Solids*. Vol. 352, p. 3603-3607, 2006.

SAMPAIO, J. A.; GAMA, S.; BAESSO, M. L.; CATUNDA, T. Fluorescence quantum efficiency of Er<sup>3+</sup> in low silica calcium aluminate glasses determined by mode-mismatched thermal lens spectrometry. *Journal of Non-Crystalline Solids*. Vol. 351, p. 1594-1602, 2005.

SANTOS, D. R. S.; SANTOS, C. N.; CAMARGO, A. S. S.; SILVA, W. F.; SANTOS, W. Q.; VERMELHO, M. V. D.; ASTRATH, N. G. C.; MALACARNE, L. C.; LI, M. S.; HERNANDES, A. C.; IBANEZ, A.; JACINTO, C. Thermo-optical characteristics and concentration quenching effects in Nd<sup>3+</sup>doped yttrium calcium borate glasses. *The Journal of Chemical Physics*. Vol. 134, p. 124503, 2011.

SHEN, J.; LOWE, R. D.; SNOOK, R. D. A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry. *Chemical Physics*. Vol. 165, n. 2-3, p. 385- 396, 1992.

UDO, P.T. **Estudo das luminescências de íons terras raras incorporados na matriz vítrea Aluminossilicato de Cálcio**. Universidade Estadual de Maringá – UEM, Maringá, (Tese de Doutorado), 2008.

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo está estruturado em três seções para apresentação e discussão dos principais resultados obtidos neste trabalho. Na seção 4.1 será abordado o estudo desenvolvido no vidro 80Te-20Li (TL) com diferentes concentrações de Yb, no qual se objetivou explorar o comportamento da eficiência quântica de fluorescência com a concentração de  $\text{Yb}^{3+}$ . Na seção seguinte tem-se o estudo das caracterizações óptica e estrutural de diferentes matrizes TL, explorando principalmente o comportamento da emissão visível do vidro quando excitado no UV-Vis. Por fim, tem-se na seção 4.3 o estudo da interação matriz-íon, no qual tenta-se entender qual ou quais os principais mecanismos responsáveis pela transferência de energia entre a matriz e o íon  $\text{Yb}^{3+}$ , tentando estabelecer se o sistema TL:Yb pode ser um candidato para acoplamento em placas de célula solar a fim de contribuir com a melhora no aproveitamento da energia solar.

#### 4.1. Caracterização óptica do íon de $\text{Yb}^{3+}$ na matriz 80Te-20Li

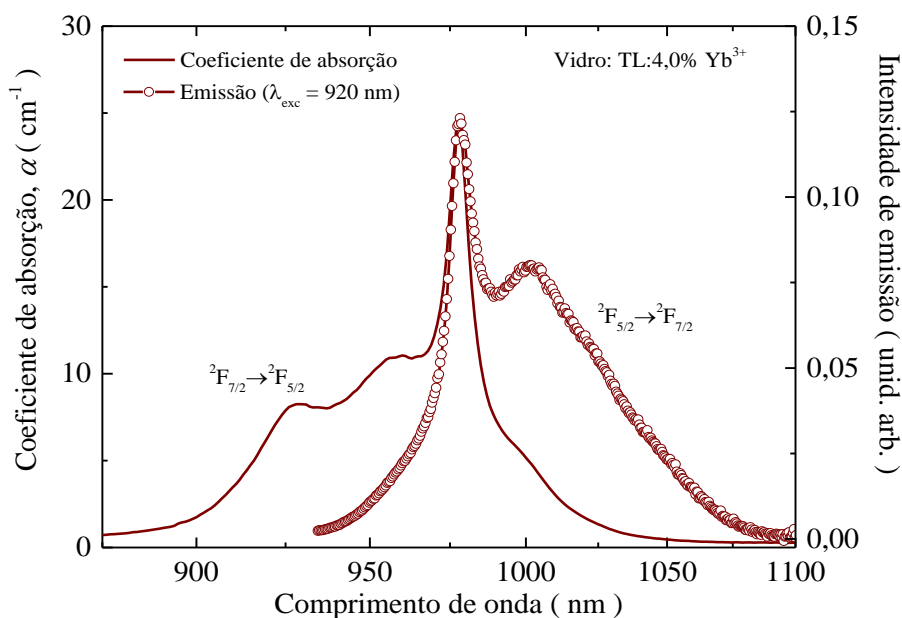
A Figura 21 apresenta ambos espectros do coeficiente de absorção e da emissão do íon  $\text{Yb}^{3+}$  obtidos na amostra TL com 4,0% molar do íon. Para obtenção da emissão a excitação foi feita em 920 nm. É possível perceber nos espectros, embora discretamente, os estados degenerados tanto da absorção quanto da emissão do  $\text{Yb}^{3+}$ , o que nem sempre é fácil de ser observado na temperatura ambiente quando o Yb é inserido em matrizes vítreas. É possível ainda notar uma sobreposição entre a absorção e o espectro de emissão em torno de 980 nm, efeito este, que contribui para o mecanismo de reabsorção do Yb (efeito do aprisionamento de energia), tornando assim mais difícil a determinação do tempo de vida e de um espectro de emissão mais preciso (Takebe, 1996; Kuhn, 2005).



A partir do espectro de emissão foi possível determinar o comprimento de onda médio de emissão ( $\langle \lambda_{emi} \rangle$ ) fazendo uso da relação:

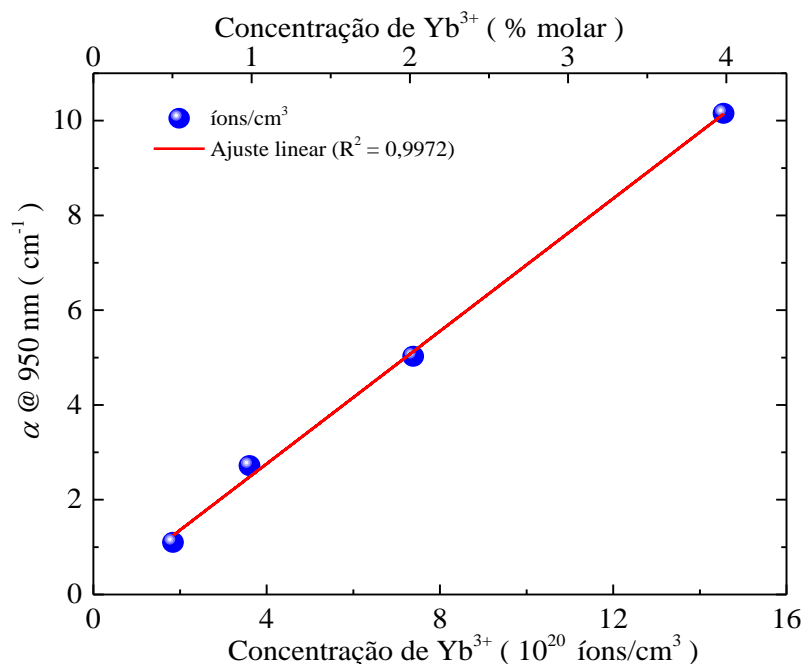
$$\langle \lambda_{emi} \rangle = \frac{\int I(\lambda) \lambda d\lambda}{\int I(\lambda) d\lambda} \quad (11)$$

na qual  $\lambda$  é o comprimento de onda de emissão e  $I(\lambda)$  é a intensidade de emissão para cada  $\lambda$ . Com isso foi encontrado que para o  $\text{Yb}^{3+}$  nos vidros teluritos  $\langle \lambda_{emi} \rangle = 1003\text{nm}$ , independente da concentração do íon. Este valor será fundamental para determinação da eficiência quântica de fluorescência através da técnica de lente térmica, a qual será descrita posteriormente.



**Figura 21.** Espectro do coeficiente de absorção e da intensidade de emissão do  $\text{Yb}^{3+}$  com excitação em 920nm.

Espectros semelhantes aos mostrados na Figura 21 foram obtidos para todas as concentrações do  $\text{Yb}^{3+}$  nas amostras de vidros TL. Na Figura 22 tem-se a dependência linear dos valores do coeficiente de absorção em 950 nm em função do número de íons de  $\text{Yb}^{3+}$ , para as amostras de vidro TL dopadas com 0,5; 1,0; 2,0 e 4,0 % molar de  $\text{Yb}^{3+}$ . O comportamento linear observado é um indicativo de uma boa incorporação do íon no vidro.



**Figura 22.** Dependência linear do coeficiente de absorção em 950 nm com número de íons de Yb<sup>3+</sup>.

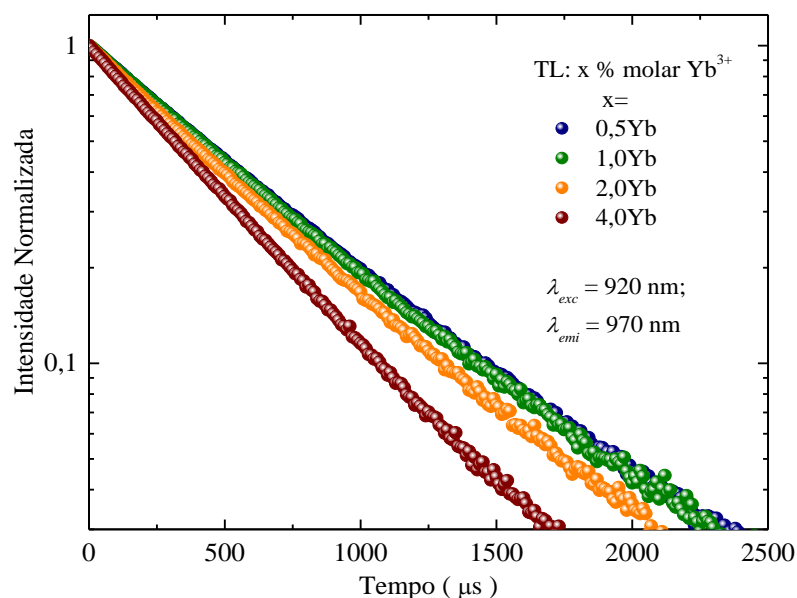
Afim de determinar as propriedades do íon de Yb<sup>3+</sup> em função do aumento de sua concentração no vidro TL foram realizadas medidas de decaimento temporal de luminescência do nível <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> do íon, monitorando a emissão em 970 nm, e com excitação em 920 nm. Na Figura 23 são mostradas as curvas de decaimento em escala logarítmica, para as amostras contendo diferentes concentrações de Yb<sup>3+</sup>.

É possível observar uma diminuição dos tempos de decaimento à medida que a concentração do íon dopante aumenta, dando uma indicação de que o efeito de *quenching* de concentração está ocorrendo, ou seja, uma supressão da luminescência devido às interações entre os íons de Yb<sup>3+</sup>. Devido à grande quantidade de íons de Yb<sup>3+</sup> eles passam a ter maior proximidade e os íons no estado excitado sofrem interação dos íons de itérbio vizinhos proporcionando uma diminuição do tempo de decaimento radiativo (WEI, 2010).

Para a determinação do valor médio do tempo de vida de emissão do vidro,  $\langle \tau \rangle$ , a seguinte relação foi utilizada:

$$\langle \tau \rangle = \frac{\int I(t) t dt}{\int I(t) dt} \quad (12)$$

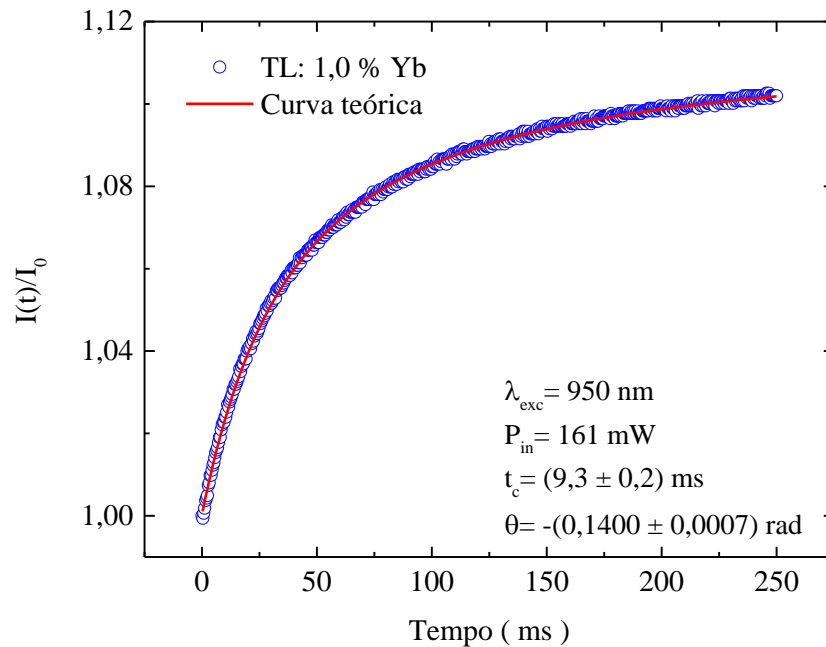
na qual  $I(t)$  é a intensidade das curvas para cada tempo de exposição laser ( $t$ ). Os tempos de vida médios foram calculados para todas as amostras e apresentaram uma diminuição de ~25% entre as amostras com menor e maior concentração de  $\text{Yb}^{3+}$ . De fato, estes valores são similares aos reportados na literatura para vidros teluritos dopados com íons de  $\text{Yb}^{3+}$  (WANG, *et al.*, 2016; MILANESE, *et al.*, 2010; POKHREL, *et al.*, 2012). Estes valores serão apresentados juntamente com os dados de eficiência quântica de fluorescência.



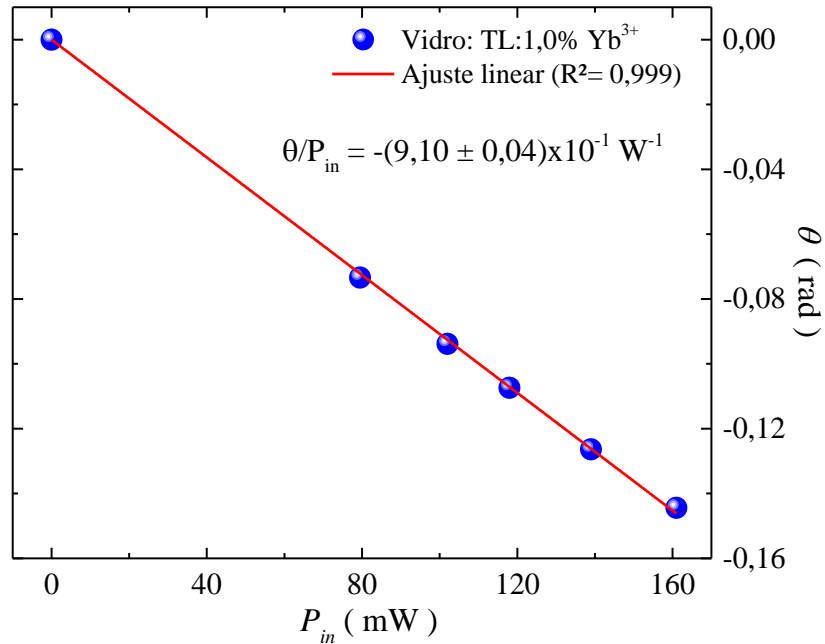
**Figura 23.** Curvas de decaimento temporal da luminescência a partir do nível  $^2F_{5/2}$  do  $\text{Yb}^{3+}$ , em 970 nm com excitação em 920 nm para o conjunto de amostras com diferentes concentrações de  $\text{Yb}^{3+}$ .

Com o objetivo de determinar o quão eficiente é a emissão do íon de  $\text{Yb}^{3+}$  na matriz vítrea TL foi utilizada, inicialmente, a espectrometria de lente térmica (ELT) pelo método de múltiplos comprimentos de onda de excitação. O parâmetro eficiência quântica de fluorescência ( $\eta$ ) foi determinado através da fração de energia absorvida que é convertida em calor, após as amostras serem submetidas às excitações em 920; 929; 940; 950; 962; 970 e 980 nm. Com a utilização da técnica de ELT foram obtidos sinais transientes para diferentes valores de potências incidentes do laser de excitação,  $P_{in}$ . Ajustando estes transientes pela equação de Shen, (Equação 5) obtém-se o tempo em que o efeito de lente térmica ocorre na amostra,  $t_c$ , e o parâmetro  $\theta$ , que é a amplitude destes sinais transientes e é proporcional à potência de excitação. A Figura 24 (a) mostra o sinal transiente da lente

térmica para a amostra vítrea TL dopada com 1,0% molar de  $\text{Yb}^{3+}$  para excitação em 950 nm e potência de 161 mW. Com o ajuste do transiente mostrado em (a) foi obtido,  $\theta = -(0,1400 \pm 0,0007)$  rad e  $t_c = (9,3 \pm 0,2)$  ms. Sabendo o raio do laser de excitação ( $W_{0e} = 0,009160$  cm) e o valor de  $t_c$  e utilizando a Equação 9 foi possível determinar a difusividade térmica, para a média de cinco valores diferentes de potência, obteve-se  $D = (2,3 \pm 0,1) \times 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/s. Tomando os valores de  $\theta$  e fazendo um gráfico em função de cada valor de potência utilizada, nota-se a dependência linear esperada. Fazendo um ajuste linear dos pontos tem-se pelo coeficiente angular da reta a razão  $\theta/P_{in}$ , como mostrado na Figura 24 (b).



(a)



(b)

**Figura 24.** (a) Sinal transiente de lente térmica para o vidro TL dopado com 1,0 % molar de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  com excitação em 950 nm para a potência do laser de excitação em 161 mW. (b) Amplitude do sinal transiente de lente térmica ( $\theta$ ) em função de diferentes valores de potência incidente do laser de excitação ( $P_{in}$ ).

Com o intuito de determinar o coeficiente de absorção óptico,  $\alpha L_{ef}$ , em função dos comprimentos de onda de excitação, para cada amostra, foram feitas medidas da potência transmitida,  $P_t$ , e da potência de excitação incidente,  $P_{in}$ , para a determinação da absorvância e posteriormente coeficiente de absorção, como descrito no Capítulo 3 desta dissertação. Além disso, os dados obtidos por esta metodologia puderam ser comparados aos espectros do coeficiente de absorção. Os dados obtidos para a amostra contendo 1% molar de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  podem ser vistos na Figura 25 (a), a qual exibe boa concordância entre as duas metodologias utilizadas.

Com os valores de  $\theta/P_{in}$  anteriormente obtidos, e dividindo-os pelo produto  $\alpha L_{ef}$ , correspondente ao coeficiente de absorção em cada  $\lambda_{exc}$ , é possível determinar um valor para  $\Theta$ , o qual é definido como (LIMA, *et al.*, 2001):

$$\Theta = -\frac{\theta}{P_{in}\alpha L_{ef}} = \frac{1}{K\lambda_p} \varphi \frac{ds}{dT} \quad (13)$$

Lembrando que a quantidade de energia absorvida e convertida em calor é dada por:

$$\varphi = 1 - \eta \frac{\lambda_{exc}}{\langle \lambda_{emi} \rangle} \quad (14)$$

e substituindo a Equação 14 em 13 tem-se que:

$$\theta = \frac{1}{K\lambda_p} \frac{ds}{dT} \left( 1 - \eta \frac{\lambda_{exc}}{\langle \lambda_{emi} \rangle} \right) \quad (15)$$

Esta equação mostra que os coeficientes angular e linear da relação entre  $\theta$  e  $\lambda_{exc}$  podem ser obtidos experimentalmente, conforme mostra a Figura 25 (b), a qual traz os valores obtidos de  $\theta$  em função de  $\lambda_{exc}$ . Aplicando o ajuste linear são então determinados os coeficientes angular e linear, os quais pela Equação (15) são, respectivamente:

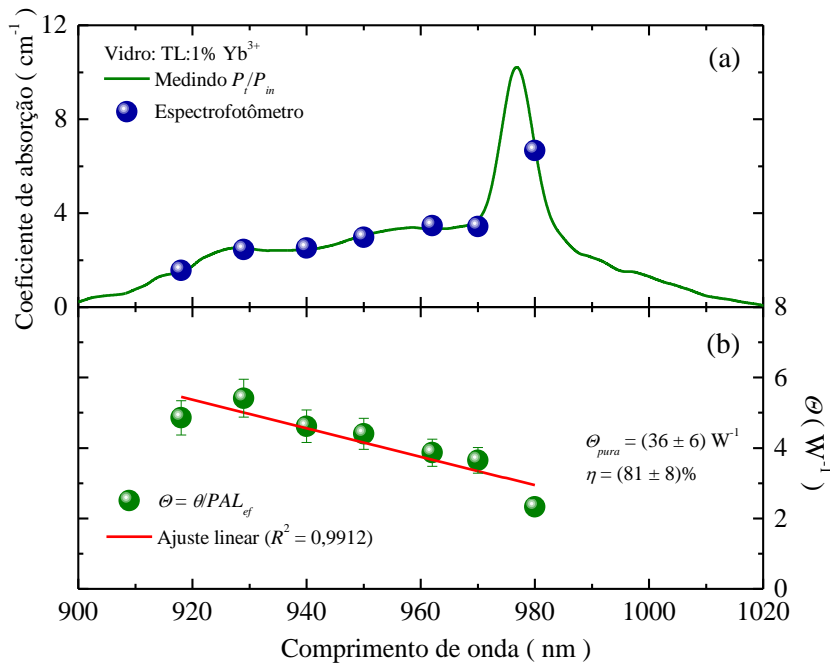
$$a = -\frac{1}{K\lambda_p} \frac{ds}{dT} \quad b = -\frac{1}{K\lambda_p} \frac{ds}{dT} \eta \frac{1}{\langle \lambda_{emi} \rangle}$$

É importante destacar que, segundo Issler (1995), a amostra vítrea TL sem íon ativador (denominada pura) não deve apresentar luminescência, tendo assim uma eficiência quântica igual a zero ( $\eta = 0$ ). Portanto, pela Equação (13) toda a energia absorvida por ela será convertida em calor de maneira que  $\theta$  para a amostra pura ( $\theta_{pura}$ ) será exatamente igual ao coeficiente linear obtido pelo ajuste, ou seja:

$$\theta_{pura} = \frac{1}{K\lambda_p} \frac{ds}{dT} \quad (16)$$

Pelo ajuste linear da Figura 25 (b) o coeficiente linear obtido foi  $\theta_{pura} = (36 \pm 6) W^{-1}$ . Com isso, pode-se determinar a eficiência quântica de luminescência, contida no coeficiente angular, fazendo a razão do coeficiente angular pelo linear:

$$\frac{b}{a} = \frac{\eta}{\langle \lambda_{emi} \rangle} \quad (17)$$

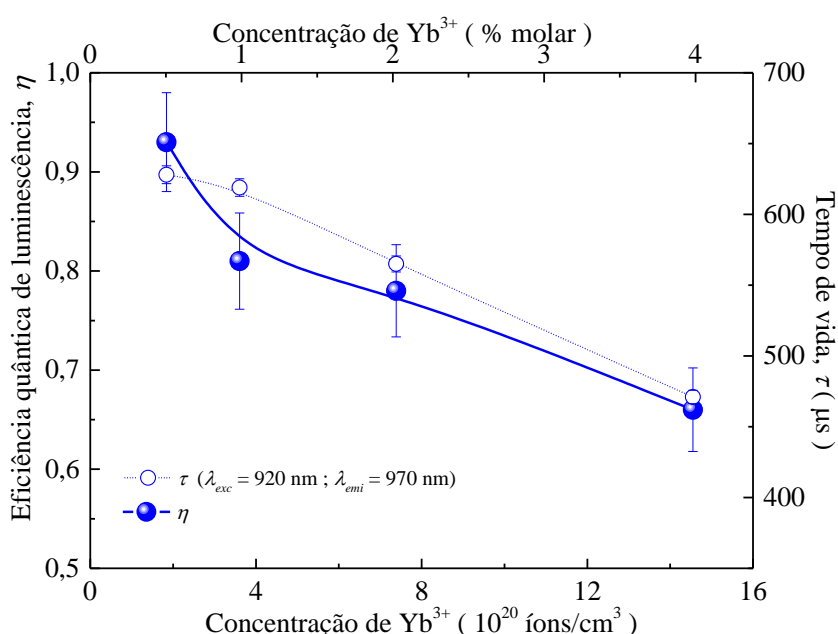


**Figura 25.** Coeficiente de absorção medido pela relação de potências incidente e transmitida e obtido pelo espectrofotômetro (a), e parâmetro  $\theta$  (b) em função do comprimento de onda.

Para a amostra com 1% molar de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  sob excitação em 950 nm, os íons de  $\text{Yb}^{3+}$  possuem uma eficiência quântica de luminescência ( $\eta$ ) igual a 81%.  $\eta$  foi obtida para todas as amostras do conjunto analisado e foram dispostos juntamente com os valores de tempo de vida com excitação em 920 nm e observação em 970 nm, na Figura 26. Um valor de eficiência quântica maior que 90% foi observado para a concentração mais baixa de Yb. Os valores de tempo de vida também diminuem para maiores números de íons de Yb (Figura 23), confirmando o que já foi mencionado a respeito do *quenching* de concentração dos íons de itérbio. Quanto maior for a interação entre os íons, menor será o tempo de vida, portanto, menor eficiência.

O valor encontrado para a eficiência quântica de luminescência em concentrações  $< 2 \times 10^{20}$  íons/ $\text{cm}^3$  é relativamente maior do que os valores publicados por Lima et al. usando a ELT pelo método de múltiplos comprimentos de onda, em outros vidros teluritos dopados com  $\text{Yb}^{3+}$  (Lima, *et al.*, 2001). A diferença notada, é provavelmente, devido ao sistema vítreo TL ter menor energia de fônon,  $\sim 750 \text{ cm}^{-1}$ , do que os sistemas binário, ternário e quaternário relatados por estes autores.

O parâmetro  $\eta$ , é uma característica importante de materiais luminescentes. Ele é relacionado ao número de fótons emitidos pelo número de fótons absorvidos. Se do percentual total de elétrons absorvidos num material, a maioria decai emitindo luz (processo radiativo) e a menor parcela decai em forma de calor (processo não-radiativo), diz-se que este material possui eficiência quântica alta, pois aproveita a energia recebida para converter em energia luminosa, ao invés de perder em forma de calor. Em alguns casos, dependendo da aplicação pretendida, este fenômeno pode superaquecer o material e culminar em perdas do sistema (Würth, 2013).



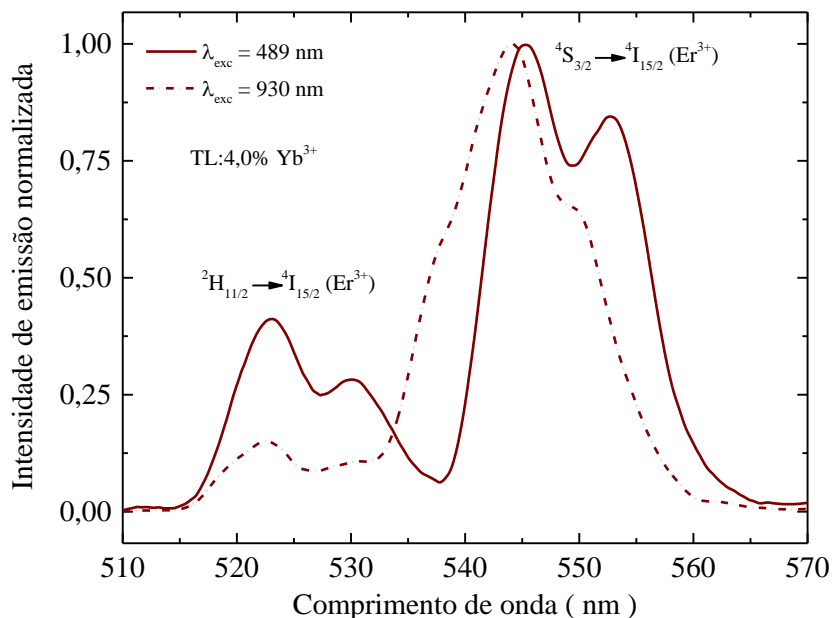
**Figura 26.** Eficiência quântica de luminescência e tempo de vida com excitação em 920 nm e observação da luminescência em 970 nm, em função do número de íons de Yb<sup>3+</sup>.

A dependência com a concentração do Yb<sup>3+</sup> que é observada para a eficiência quântica e o tempo de vida mostrados na Figura 26 pode ser compreendida por três possibilidades: i) relaxação cruzada de energia entre íons (incluindo impurezas); ii) interação matriz-íon pela energia de fônon da matriz (EPSTEIN, R.; SHEIK-BAHAE, M., 2009); iii) aprisionamento de energia por defeitos, tais como OH<sup>-</sup> (SUMIDA & FAN, 1996). Para uma discussão sobre essas possibilidades a Figura 27 apresenta o diagrama parcial de níveis de energia do Yb<sup>3+</sup> e Er<sup>3+</sup> e também para o vidro TL. Pela figura é possível observar que quando o Er<sup>3+</sup> está presente na matriz hospedeira como impureza, existe a possibilidade de relaxação cruzada entre Yb<sup>3+</sup> e Er<sup>3+</sup>, de modo que quando o Yb





semelhante (linha traço-ponto), indicando que há o mecanismo de relaxação cruzada entre  $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Er}^{3+}$ .



**Figura 28.** Espectros de emissão do íon de  $\text{Er}^{3+}$  com excitação em 489 nm (linha sólida) e espectro de conversão ascendente de energia com excitação em 930 nm (linha traço ponto), para o vidro TL dopado com 4,0 % molar de  $\text{Yb}^{3+}$ .

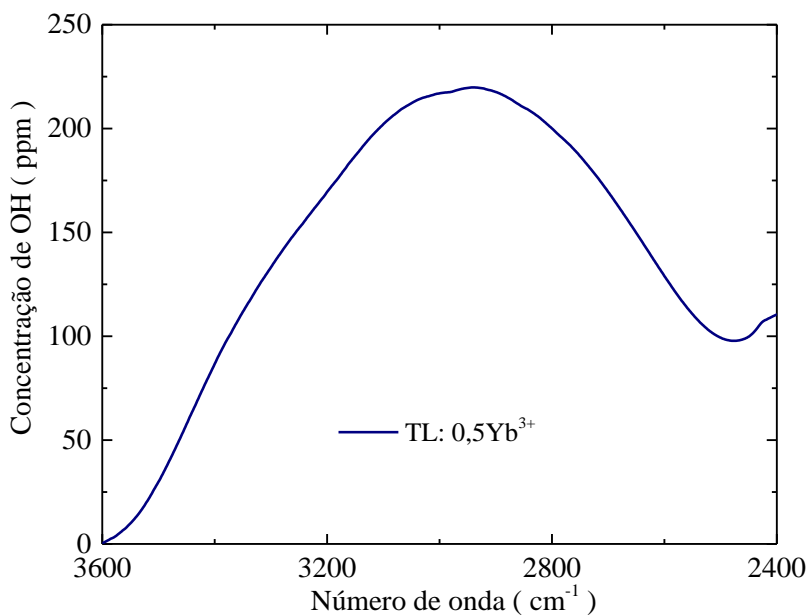
Foram realizadas medidas de absorção na região da ligação da molécula de  $\text{OH}^-$ , na amostra vítrea TL com 0,5% molar de  $\text{Yb}^{3+}$ , com o intuito de observar se havia aprisionamento de energia por defeitos. Mesmo em alguns ppm de defeito, o  $\text{OH}^-$  está presente no vidro hospedeiro TL, tal como mostrado na Figura 29, presença esta que também pode contribuir para o *quenching* da eficiência quântica observado (Lima *et al.*, 2001). A equação abaixo foi utilizada juntamente com as medidas de absorção no infravermelho para determinar a quantidade de hidroxila presente no vidro (DAVIS, *et al.* 1996).

$$N_{\text{OH}} = \frac{N_A}{L \epsilon \ln(1/T)} \quad (18)$$

Sendo  $N_A$  a constante de Avogadro ( $6,022 \times 10^{23}$ /mol),  $L$  é a espessura da amostra (cm),  $T$  a transmitância e  $\epsilon$  o coeficiente de absorção do  $\text{OH}^-$ .

Feng *et al.*, (1999) investigaram a eficiência quântica de fluorescência do íon de  $\text{Yb}^{3+}$  em diferentes composições de óxido de telúrio-tungstênio e os resultados indicaram

valores próximos aos obtidos no presente estudo. A síntese dos vidros de Feng *et al.* foi feita sob atmosfera de oxigênio e é importante destacar que a síntese dos vidros utilizados neste trabalho, foi feita à ar, o que propicia a formação de OH<sup>-</sup>. Mesmo assim os valores de eficiência quântica obtidos no trabalho foram altos, permitindo apontar que, se a síntese for feita à atmosfera controlada, estes valores podem ser ainda maiores.



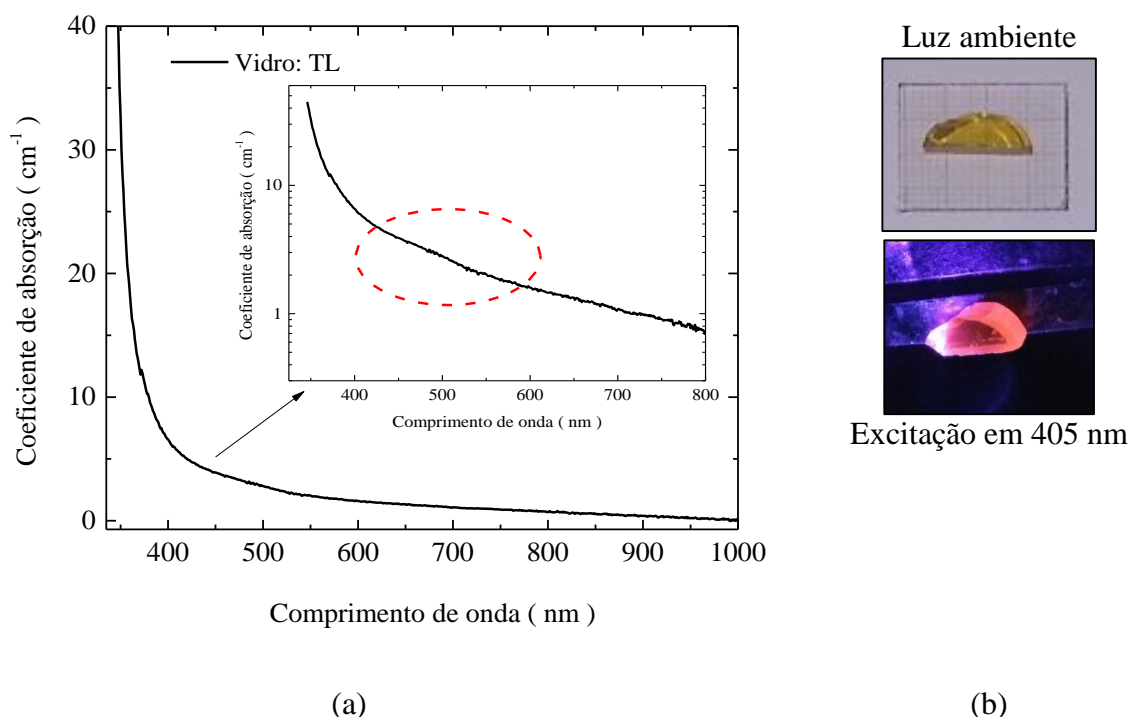
**Figura 29.** Espectro de absorção no infravermelho médio evidenciando a concentração de OH<sup>-</sup> no vidro TL para a mostra contendo 0,5 % molar de Yb<sup>3+</sup>.

## 4.2. Caracterização óptica e estrutural da matriz vítrea Te-Li

### 4.2.1. Espectroscopia de absorção UV-Vis-NIR

O presente capítulo discorrerá a respeito das características ópticas e estruturais dos vidros teluritos com composição nominal  $x\text{TeO}_2 - (100-x)\text{Li}_2\text{O}$ , onde  $x = 70, 75, 80, 85, 90$  e  $95$  (% molar). Foram realizadas medidas de absorção óptica na região do UV-VIS-NIR, mapas de excitação-emissão, espalhamento Raman, luminescência resolvida no tempo, tempo de vida e espectrometria de lente térmica para determinação da eficiência quântica de fluorescência do vidro.

A Figura 30 (a) apresenta o espectro de absorção do vidro 80Te-20Li, com borda da banda de absorção em torno de 360 nm. Ampliando esse espectro (*inset* da figura) e transformando o eixo da absorção para escala logarítmica, observa-se um ombro em torno de 450 nm que pode estar associado à absorção de impurezas, defeitos ou centros de cores, os quais possuem características luminescentes. A Figura 30 (b) mostra a fotografia do vidro 80Te-20Li sob exposição à luz ambiente e sob radiação de laser contínuo em 405 nm. É nítida a intensa luminescência do vidro na região do laranja-vermelho, característica esta não reportada até o momento na literatura.



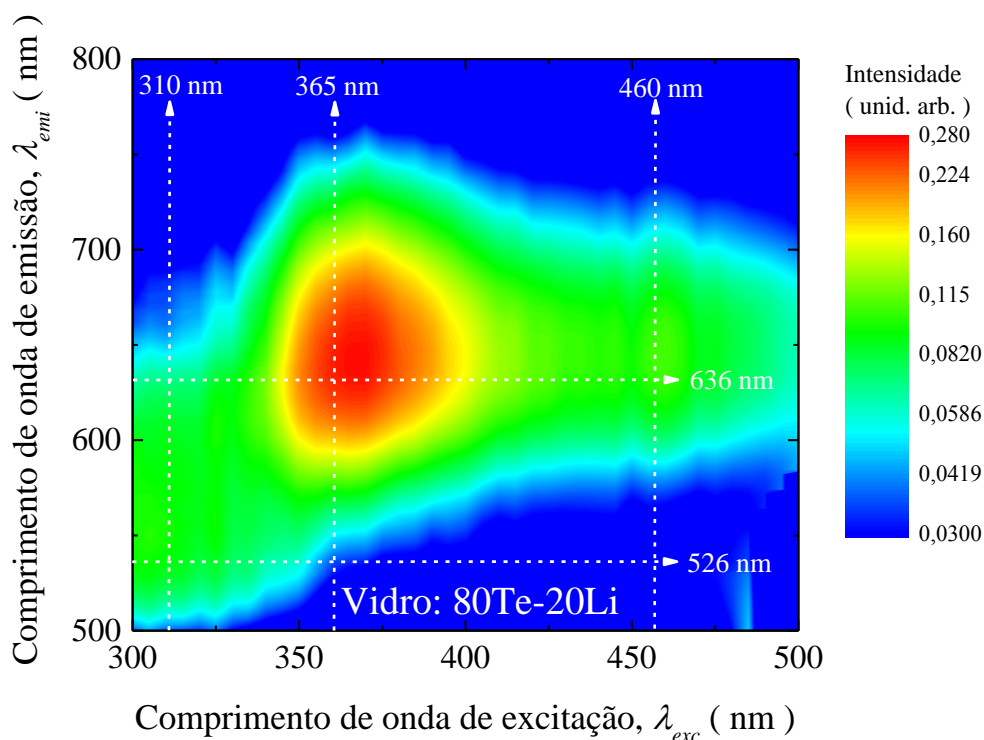
**Figura 30.** Espectro do coeficiente de absorção da amostra vítrea 80Te-20Li, e *inset* em escala logarítmica destacando a região do azul (a). Fotografia do vidro sob luz ambiente e excitação laser contínuo em 405 nm (b).

Devido ao vidro puro (sem adição de íons dopantes) apresentar esta inesperada luminescência, foi feito o mapa de excitação-emissão na região de absorção do vidro (entre 300 a 500 nm) observando a emissão entre 500 e 800 nm. Pelo mapa observa-se que o vidro possui uma larga banda de emissão no vermelho com um máximo de intensidade em torno de 636 nm, quando a excitação varia de 350 a 500 nm, aproximadamente, e outra banda de emissão larga, mas menos intensa, com excitação em ~365 nm, e outra banda de emissão larga, menos intensa, quando a excitação é feita em ~310 nm. Aparentemente a emissão do vidro é constituída de dois entes, um caracterizando a emissão em torno de 526 nm, e o outro a emissão em torno 636 nm.

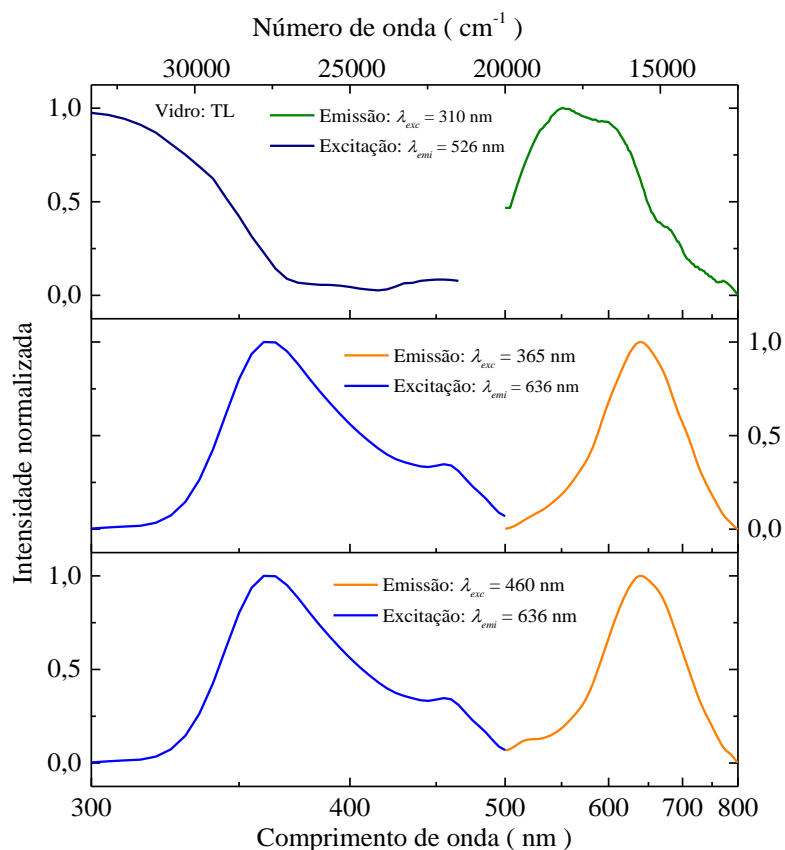
#### 4.2.2. Espectroscopia de excitação no vidro 80Te-20Li

Para verificar se de fato existem diferentes entes emissores foram graficados os espectros de excitação-emissão em três regiões do mapa (linhas pontilhadas indicadas na Figura 31). A Figura 32 mostra os espectros de excitação para emissão em 526 e 636 nm

e os espectros de emissão para excitação em 310, 365 e 460 nm. Comparando os espectros de emissão fica clara a diferença entre os espectros com excitação em 310 nm (a) e com excitação em 365 (b) e 460 nm (c). Observa-se que quando submetido à excitação em 365 ou 460 nm (Figura 32 (b) e (c)), o vidro apresenta uma banda larga de emissão centrada em 636 nm, sugerindo, assim, que as absorções em 365 e em 460 nm provocam a emissão na região do vermelho, característica de um mesmo estado luminescente. Em suma, pode-se dizer que a emissão do vidro apresenta luminescência a partir de dois estados diferentes.



**Figura 31:** Mapa de excitação-emissão do vidro 80Te-20Li.



**Figura 32:** Espectros de excitação-emissão do vidro 80Te-20Li em três regiões do mapa: (a) excitação com emissão em 526 nm e emissão com excitação em 310 nm, (b) excitação com emissão em 636 nm e emissão com excitação em 365 nm e (c) excitação com emissão em 636 nm e emissão com excitação em 460 nm.

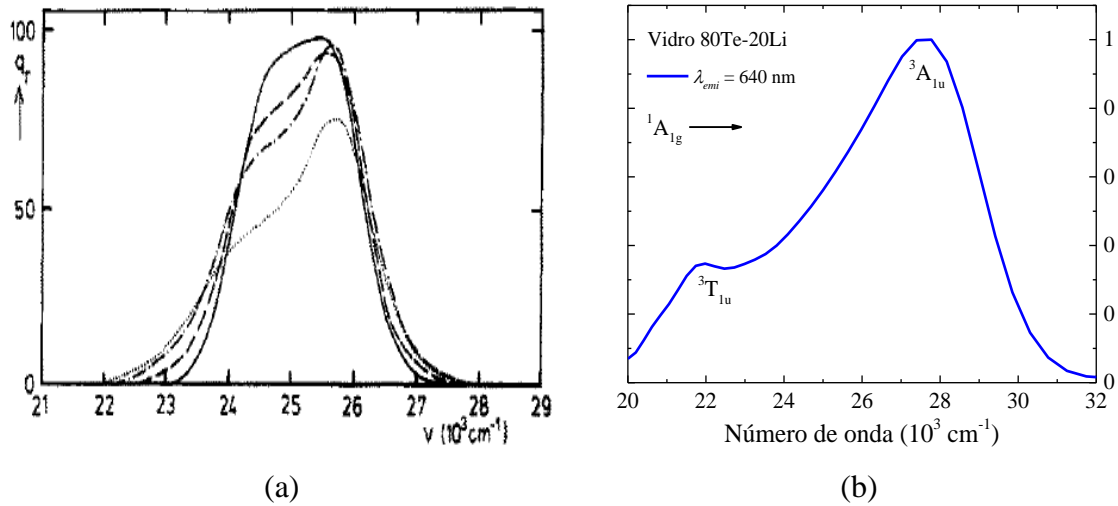
A principal hipótese para atribuição do emissor no vidro está fundamentada nos poucos trabalhos reportados na literatura sobre emissão do íon  $\text{Te}^{4+}$ . Embora o vidro não tenha sido preparado com o propósito de obter Te na configuração eletrônica 4+, dadas as circunstâncias experimentais de síntese do vidro é possível que se tenha um arranjo estrutural com o Te sendo o formador de rede (CASSANJES, 2003) e o Li o modificador, além de alguns Te se encontrarem iônicos na forma 4+. No trabalho de Drummen *et al.*, (1987) sobre o efeito Jahn-Teller de distorção no estado excitado do telúrio 4+ em cristais de  $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6$  e  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$ , foi realizado um estudo variando a temperatura dos cristais, desde baixas temperaturas até a temperatura ambiente. Os autores observaram uma variação no espectro de excitação do  $\text{Te}^{4+}$  no cristal  $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6$  e destacaram que o comportamento da banda (Figura 33 (a)) em função da temperatura é característico da transição  $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^3\text{T}_{1u}$ . A linha pontilhada na figura corresponde ao espectro obtido na temperatura ambiente e os demais, espectros foram obtidos em temperaturas baixas, tendendo à temperatura do He líquido. É notável a diminuição da intensidade da banda

conforme há um aumento na temperatura, e ela é caracterizada por uma banda menos intensa à esquerda do espectro, em valores de menor energia, com uma banda mais intensa para maiores valores de energia.

É possível observar uma similaridade do espectro de excitação obtido por Drummen *et al.*, (1987) em temperatura ambiente com o espectro obtido neste trabalho para a emissão em  $\sim 640$  nm, o qual é mostrado também na Figura 33 (b) em número de onda e intensidade normalizada para melhor comparação. Observam-se os dois picos, um mais intenso em torno de  $28000\text{ cm}^{-1}$  e um outro menos intenso em  $22000\text{ cm}^{-1}$ , pouco deslocados e mais largos que os picos observados por Drummen. Essas diferenças se devem ao tipo de matriz utilizada no trabalho, pois é sabido que cristais possuem estruturas organizadas que proporcionam espectros mais finos, enquanto que os vidros, por serem de estruturas amorfas, apresentam bandas mais largas.

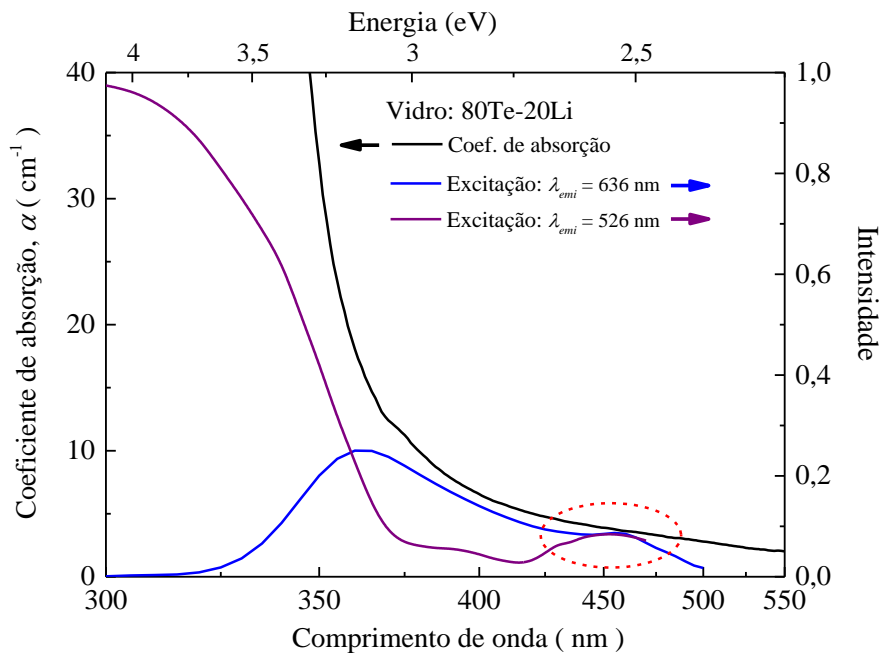
Íons do tipo  $ns^2$  ( $n= 4, 5, 6$ ) são íons que exibem uma configuração eletrônica  $ns^2$  no estado fundamental e uma configuração  $ns^1np^1$  no estado excitado (YEN, *et al.* 2007). Devido à transição de paridade permitida, os centros de emissão de tipo  $ns^2$ , como é o caso do  $\text{Te}^{4+}$ , entre outros cátions, podem exibir intensidades de emissão bastante intensas. No entanto, por estes centros de emissão possuírem elétrons na camada mais externa, as propriedades de emissão são fortemente afetadas pelo campo de coordenação ao seu redor, provocando o deslocamento da banda associada ao  $\text{Te}^{4+}$  para cada matriz em que o átomo de telúrio for inserido. Existem poucos trabalhos que relatam a emissão do  $\text{Te}^{4+}$ , tanto em matrizes vítreas quanto em cristais (MASAI, *et al.* 2013). No trabalho de Donker *et al.* (1989) é relatada a luminescência do  $\text{Te}^{4+}$  no cristal óxido  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$ , medida à temperatura do He líquido ( $\sim 8$  K) devido à dificuldade de observação da emissão em temperatura ambiente.





**Figura 33.** Espectro de excitação do cristal  $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6$  dopado com  $\text{Te}^{4+}$  como uma função da temperatura (linha pontilhada corresponde a temperatura ambiente) extraído do trabalho de Drummen *et al.* 1987 (a). Intensidade normalizada do espectro de excitação da emissão em 640 nm do vidro 80Te-20Li (b).

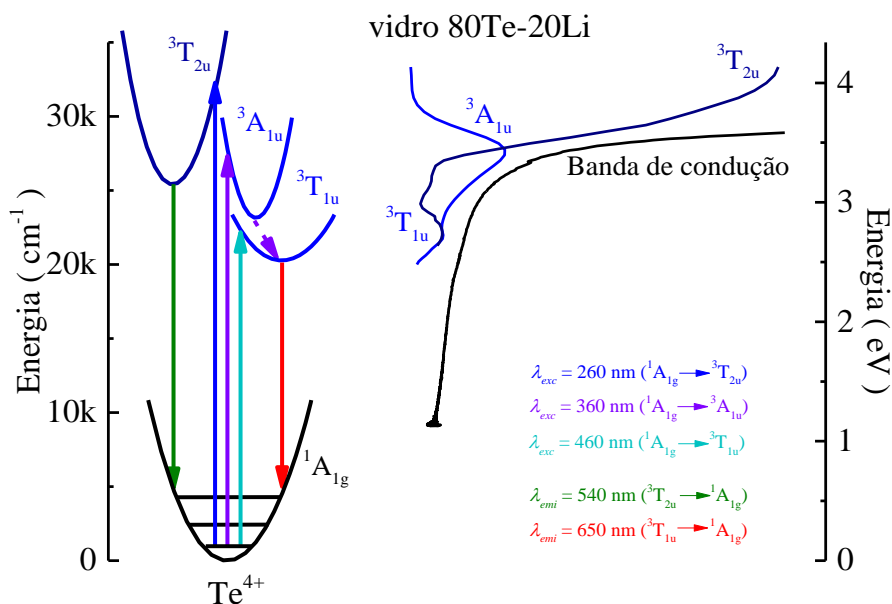
A Figura 34 apresenta os espectros de excitação para emissões em 526 e 636 nm como uma deconvolução do espectro de absorção. É possível observar que a região em torno de 450 nm (região tracejada), já mostrada na Figura 31, é observada também no espectro de excitação característico da emissão em 636 nm no vermelho, indicando que o estado absorvedor é o mesmo para as duas regiões de emissão do vidro.



**Figura 34.** Espectros de excitação com emissão em 636 e 526 nm e espectro de absorção da amostra 80Te-20Li.

Baseado na hipótese do  $\text{Te}^{4+}$  ser o responsável pela emissão do vidro foi montado um diagrama parcial de energia para o íon  $\text{Te}^{4+}$  no vidro 80Te-20Li, como mostrado na Figura 35, com base em dados reportados na literatura sobre este íon (BLASSE, *et al.* 1987; BLASSE, *et al.* 1984; DONKER, *et al.* 1989). Sob excitação no ultravioleta (em 260 nm, por exemplo), os elétrons são promovidos à banda  ${}^3\text{T}_{2u}$  e passam a emitir na região do verde (~540 nm). Quando excitados em 360 nm os elétrons são promovidos à banda de  ${}^3\text{A}_{1u}$  e a emissão é observada na região do vermelho, em 650 nm, conforme visto no mapa de excitação-emissão. Devido à proximidade das bandas  ${}^3\text{A}_{1u}$  e  ${}^3\text{T}_{1u}$  é possível que os elétrons da banda  ${}^3\text{A}_{1u}$  decaiam de forma não-radiativa até  ${}^3\text{T}_{1u}$  para, então emitirem, justificando a observação da emissão no vermelho (DONKER, *et al.* 1989). Já quando o vidro é excitado em 460 nm, os elétrons são promovidos para a banda  ${}^3\text{T}_{1u}$  que não sofre influência de nenhuma outra banda e passa, então, a emitir no vermelho.

É importante notar que estes processos de absorção do íon  $\text{Te}^{4+}$  no vidro 80Te-20Li ocorrem próximo à região de absorção do vidro e isso pode implicar na mudança das características de absorção e emissão das bandas do  $\text{Te}^{4+}$ , como pode ser observado para a transição permitida  ${}^3\text{T}_{2u} \rightarrow {}^1\text{A}_{1g}$ , originária da emissão no verde, a qual deveria ser mais intensa, mas como é observado pelo mapa de excitação-emissão, é pouco intensa. O comprimento de onda de excitação da banda  ${}^3\text{T}_{2u}$  é absorvido tanto pelo íon, quanto pela banda de absorção do vidro, o que ocorre em menor intensidade para as excitações em 360 e 460 nm.

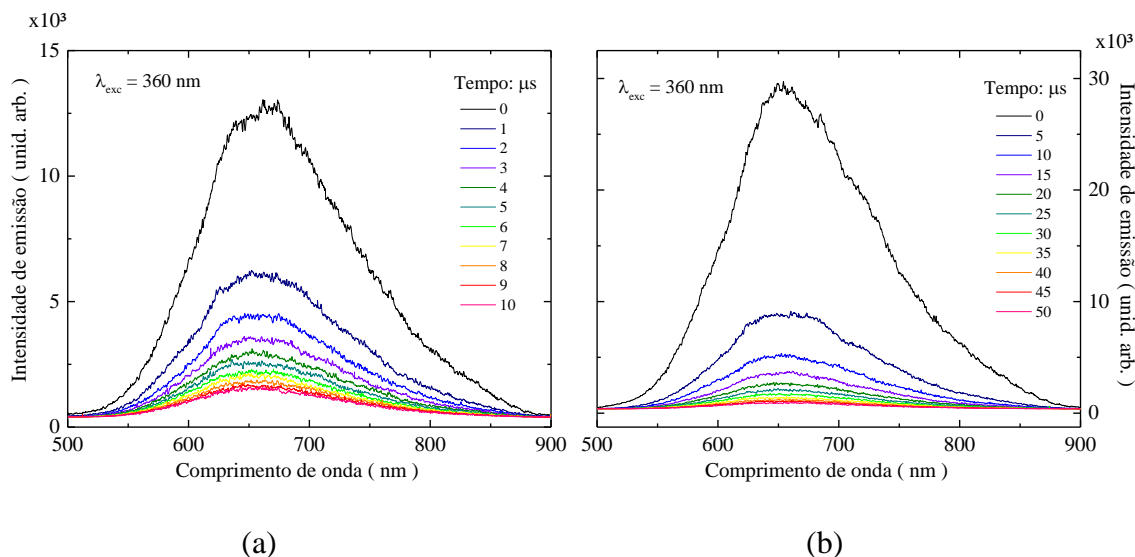


**Figura 35.** Diagrama de energia do íon  $\text{Te}^{4+}$ , evidenciando as transições de absorção com excitação em 260, 360 e 460 nm e suas possíveis emissões.

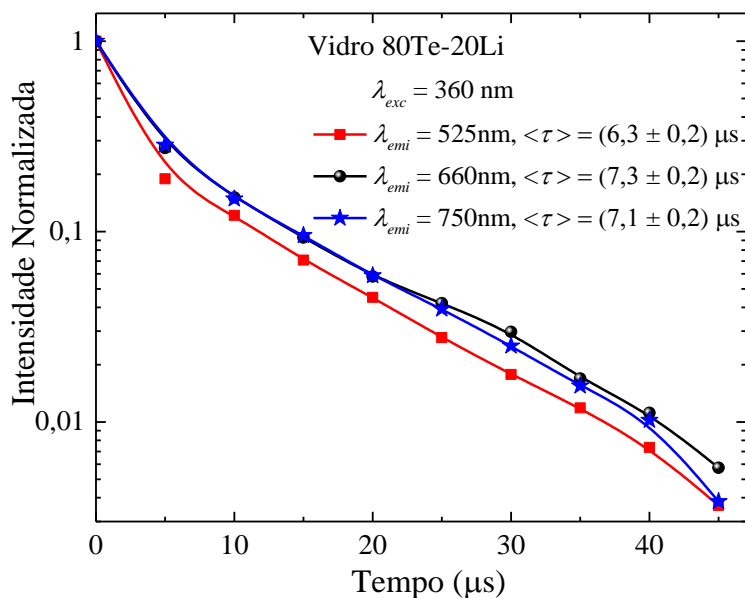
#### 4.2.3. Espectroscopia de luminescência resolvida no tempo e tempo de vida do vidro 80Te-20Li

A Figura 36 mostra os espectros de luminescência resolvida no tempo, na faixa de 500 a 900 nm, com excitação em 360 nm e com atraso de 1 em 1  $\mu\text{s}$  desde 0 a 10  $\mu\text{s}$  (a) e também com atraso de 5 em 5  $\mu\text{s}$  de 0 a 50  $\mu\text{s}$  (b). Pode-se notar que a banda larga de emissão apresenta duas componentes de emissão, sendo uma rápida e outra lenta, independente do atraso temporal usado no experimento. A componente rápida poderia ser melhor determinada fazendo medidas em tempo mais curto, porém, por limitações experimentais isso não foi possível. A fim de se determinar o tempo de vida médio da emissão do vidro, as intensidades da emissão em 525, 660 e 750 nm foram capturadas dos espectros e graficadas em função do tempo, cujo resultado pode ser visto na Figura 37. As curvas observadas em 660 e 750 nm são muito próximas, enquanto que em 525 nm apresenta ligeira diferença. Isso reforça a hipótese de que a emissão em 525 nm seja proveniente de um estado de energia diferente do estado das emissões em 660 e 750 nm. Tentativas experimentais para obter espectros de emissão mais intensos na região do verde foram feitas com excitação no UV, porém, embora observado, o tempo de vida da

emissão foi impossível de ser registrado, tendo em vista que é da ordem de unidades de nanosegundos. Esta componente com um tempo de vida bastante rápido também foi observada no trabalho de Masai & Yanagida (2016) quando investigaram a fotoluminescência de vidros borato de zinco contendo centros do tipo  $ns^2$ .



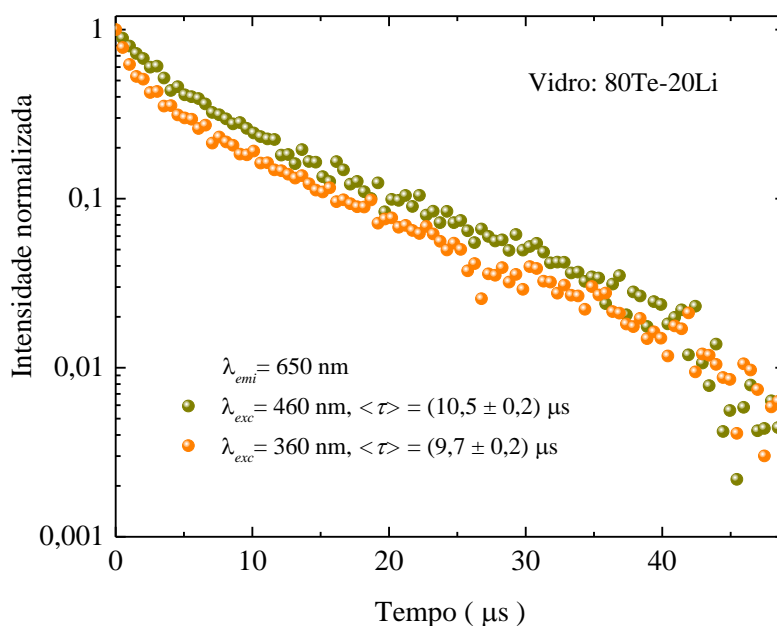
**Figura 36.** Espectros de luminescência resolvida no tempo da amostra de vidro 80Te-20Li, com exposição em tempo curto (a) e em tempo longo (b).



**Figura 37:** Curvas de decaimento temporal da luminescência, observando as emissões em 525, 660 e 750 nm, realizadas com exposição em tempo longo.

Com o intuito de comprovar se a emissão em 650 nm observada tanto para a excitação em 460 nm quanto para 360 nm é oriunda da mesma banda ( $^3T_{1u}$ ), foram feitas medidas de tempo de decaimento radiativo observando a emissão em 650 nm para os dois

comprimentos de onda de excitação (Figura 38). A confirmação se deu pelo fato de as duas curvas apresentarem perfis semelhantes e valores de tempo de vida médio em torno de 10  $\mu$ s. Os valores da ordem de  $\mu$ s para os tempos de vida das emissões em 660 e 750 nm estão de acordo com a literatura para o telúrio na coordenação 4+. (MASAI, *et al.* 2013; MASAI & YANAGIDA, 2016)



**Figura 38.** Curvas de decaimento temporal da luminescência para duas linhas de excitação, 460 e 360 nm observando a emissão em 650 nm.

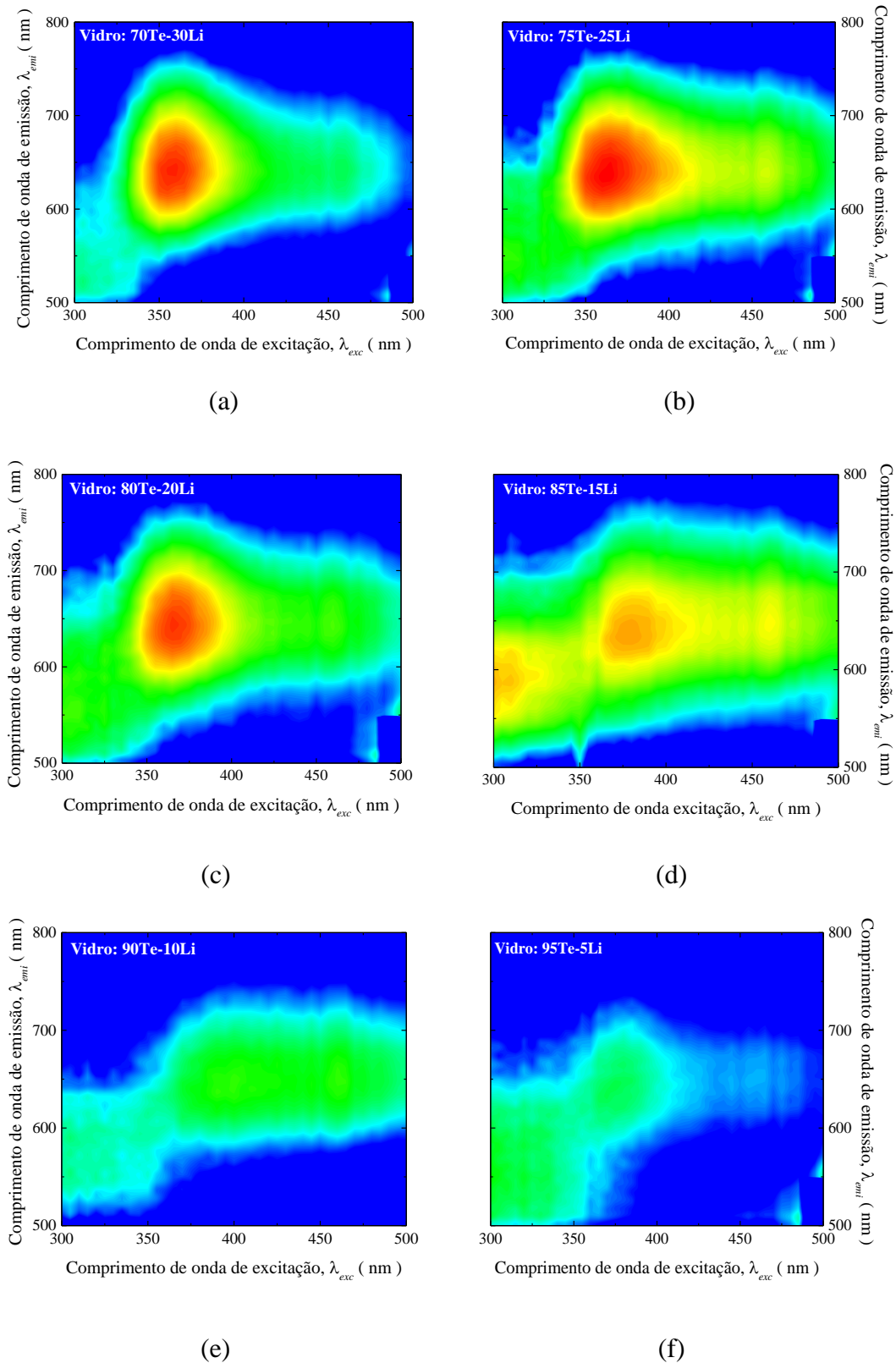
#### 4.2.4. Espectroscopia de excitação: diferentes matrizes teluritos

A fim de estudar o comportamento da emissão na região do visível em função da concentração de telúrio-lítio, novos vidros foram sintetizados em diferentes concentrações: 70Te-30Li; 75Te-25Li; 85Te-15Li; 90Te-10Te e 95Te-5Li. Com esse conjunto de vidros espera-se compreender a relação entre a concentração de  $Te^{4+}$  e a concentração de Te inserido no processo de síntese para formar a rede do vidro.

A Figura 39 de (a) a (f) mostra os mapas de excitação emissão para os novos vidros. Analisando a banda de emissão em 525 nm é observado um aumento gradativo em sua intensidade conforme Te é inserido no vidro, tendo seu máximo na amostra de concentração 85Te-15Li (Figura 39 (d)). A partir da amostra contendo 85% molar de Te, conforme se aumenta a concentração de telúrio nota-se uma supressão desta

luminescência. A emissão em 650 nm é larga e intensa desde a amostra 70Te-30Li até 80Te-20Li e passa a ser suprimida a partir da amostra com concentração 85Te-15Li.

Esperava-se um aumento da emissão do vidro com a adição de telúrio na matriz, pois era esperado um aumento na formação de  $\text{Te}^{4+}$ . Porém, a forma da emissão do vidro muda, evidenciando a banda no ultravioleta e alargando a banda em 650 nm (Figura 39 (d)), até uma brusca diminuição nas emissões de ambas bandas na Figura 39 (e) e (f), sugerindo então, uma possível saturação da luminescência como foi observado no trabalho de Masai *et al.* (2013) sobre a fotoluminescência do íon de  $\text{Te}^{4+}$  em vidros boratos de zinco.



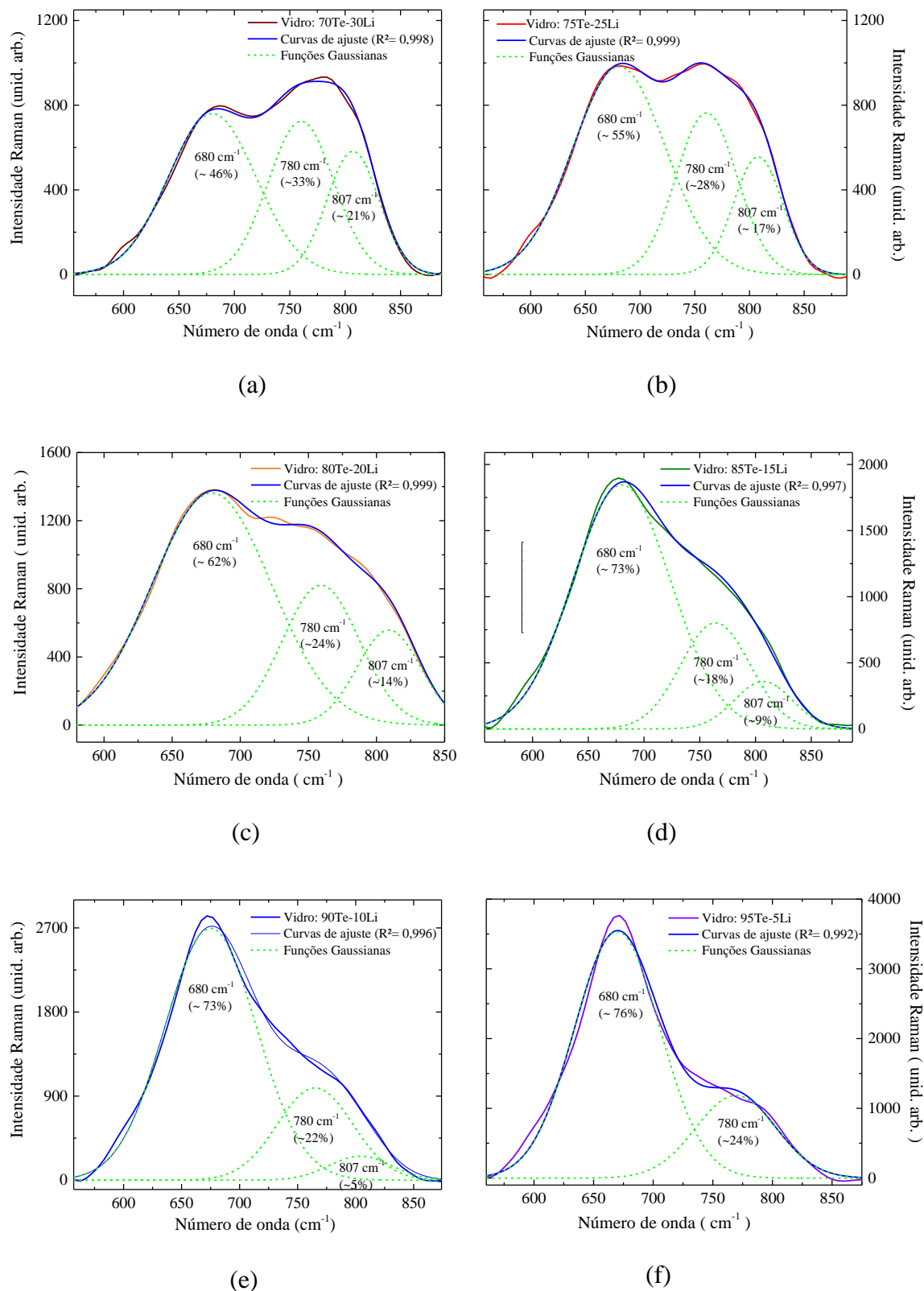
**Figura 39.** Mapas de excitação-emissão para o vidro TL com diferentes concentrações. Em escala arbitrária, a intensidade máxima, correspondente a cor vermelha é de 0,318 e a mínima em cor azul é 0,027.

#### 4.2.5. Espectroscopia Raman

Com o intuito de relacionar a presença de  $\text{Te}^{4+}$  no vidro com a estrutura do mesmo, e comparar sua estrutura com a emissão observada nos vidros, espectros Raman foram obtidos para todas as amostras vítreas com diferentes concentrações de telúrio-lítio. A Figura 40 de (a) a (f) dispõe os espectros Raman deconvoluídos usando funções Gaussianas (linhas tracejadas) e curva resultante com a soma das Gaussianas (linhas sólidas em azul). Pelos espectros é observada uma inversão nas intensidades dos picos em 680 e 780  $\text{cm}^{-1}$  e o surgimento do pico em 807  $\text{cm}^{-1}$  com a adição de óxido de lítio. Conforme a concentração de telúrio aumenta, o pico em 680  $\text{cm}^{-1}$  aumenta sua intensidade e passa a ser mais evidente, mostrando que o vidro possui átomos de telúrio em sua maioria, na coordenação  $\text{TeO}_4$ ; já os picos em 780  $\text{cm}^{-1}$  e em 807  $\text{cm}^{-1}$ , característicos das coordenações  $\text{TeO}_{3+1}$  e  $\text{TeO}_3$  respectivamente, tem suas intensidades acrescidas na proporção que o óxido modificador de rede é inserido no vidro, com o máximo na amostra 70Te-30Li. A presença da terceira Gaussiana centrada em torno de 807  $\text{cm}^{-1}$ , está relacionada ao modo vibracional de estiramento assimétrico das ligações  $\text{Te}=\text{O}$  do poliedro  $\text{O}=\text{TeO}_2$  (MONTEIRO, 2012; GORDO, 2010).

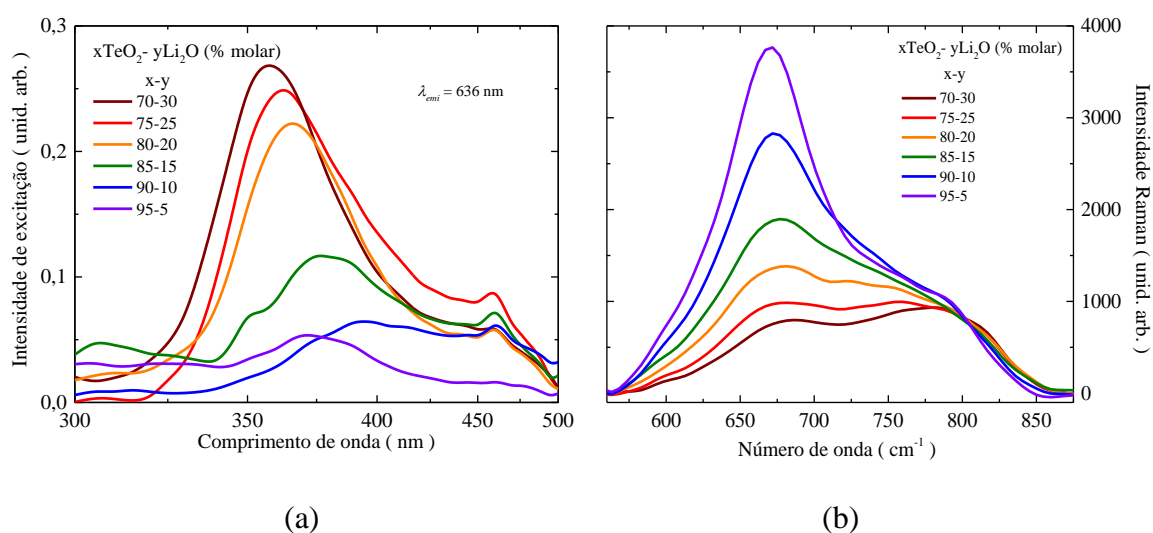
Com a adição do óxido de lítio como modificador de rede ao vidro, algumas estruturas bi-piramidais trigonais são quebradas, mudando a estrutura para um poliedro  $\text{TeO}_{3+1}$  (Figuras 40 de (e)-(a)) e proporcionando o surgimento de oxigênios não ligados (NBO). Conforme se aumenta a estrutura  $\text{TeO}_{3+1}$  no vidro, que perde o oxigênio da ligação mais distante, passa a existir na rede, telúrio na forma piramidal trigonal,  $\text{TeO}_3$  e também mais NBO's, que dão um caráter eletronegativo ao material, aumentando a polarizabilidade eletrônica da matriz vítrea, mostrando boa concordância com os dados obtidos nos trabalhos de Berthereau, *et al.* 1996 e Sakida, *et al.* 1999.





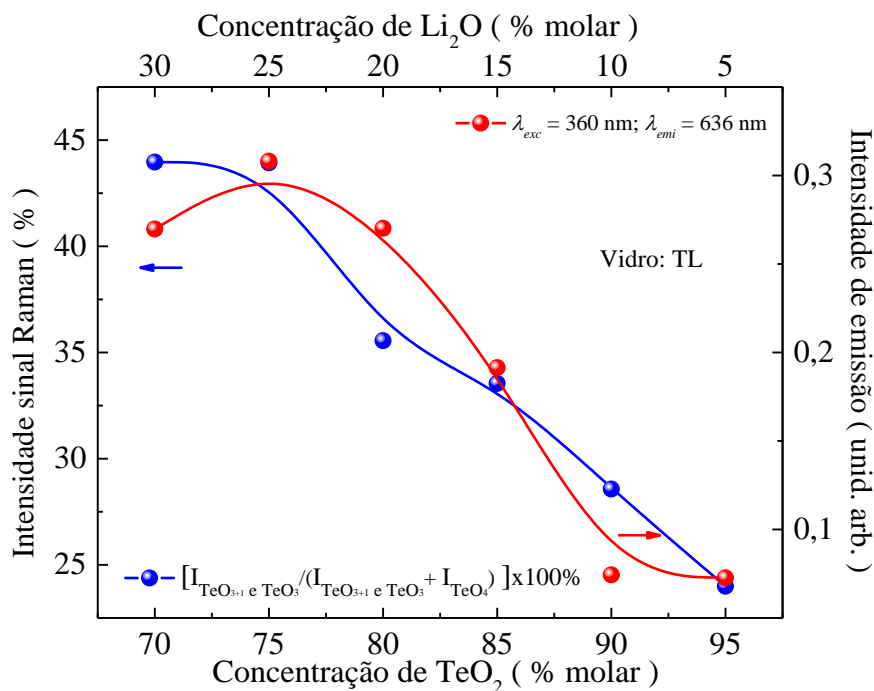
**Figura 40.** Espectros Raman e deconvolução usando a função gaussiana (linha tracejada) e soma dos picos (linha sólida azul) para o vidro TL com variação nas concentrações de telúrio e lítio.

A Figura 41 (a) mostra os espectros de excitação para a emissão em 636 nm extraídos dos mapas mostrados anteriormente, e em (b) estão dispostas as intensidades Raman para o conjunto de vidros TL. Nota-se em (b) que a adição de Li<sub>2</sub>O favorece a quebra de ligações das estruturas TeO<sub>4</sub>, ou seja, favorece a formação de íons Te<sup>4+</sup>, aumentando, conseqüentemente, a sua absorção, como observado em (a).



**Figura 41.** Intensidade dos espectros de excitação observando a emissão em 636 nm (a), e intensidade Raman (b) para o conjunto de vidros TL com variações na concentração de telúrio e lítio.

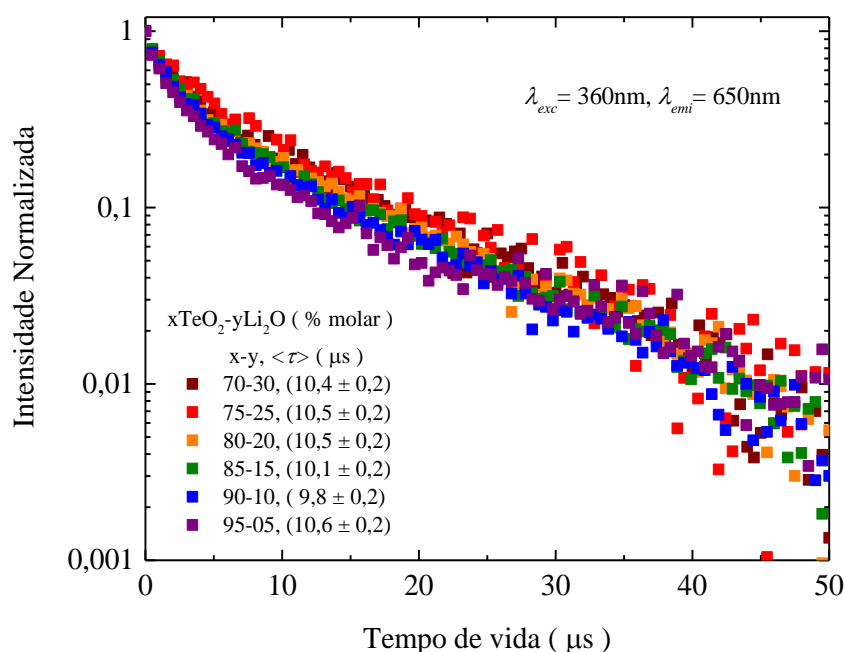
Os valores de máximo de intensidade de emissão em 636 nm com excitação em 360 nm obtidos dos mapas, foram graficados juntamente com o percentual relativo da intensidade Raman do pico em 780 cm<sup>-1</sup> (telúrio na coordenação TeO<sub>3+1</sub> e TeO<sub>3</sub>), e são mostrados na Figura 42. Pode-se observar pela figura uma ótima correlação entre os dados Raman e de luminescência: as amostras que possuem maior emissão em 650 nm são as que possuem maior concentração de telúrio na coordenação TeO<sub>3+1</sub>.



**Figura 42.** Intensidade do sinal Raman em percentual para o pico em  $780\text{ cm}^{-1}$  e intensidade de emissão do pico em  $636\text{ nm}$ , para o conjunto de vidros TL com variação na concentração de telúrio e lítio.

#### 4.2.6. Tempo de vida das diferentes matrizes teluritas

O comportamento da intensidade da emissão do vidro com a adição de Te aparenta estar relacionado com a diminuição da concentração de  $\text{Te}^{4+}$  e não com um possível processo de supressão da luminescência devido ao processo de interação entre íons  $\text{Te}^{4+}$ . Para verificar isso, medidas do tempo de vida foram feitas em todas as amostras com excitação em  $360\text{ nm}$  e observação da emissão em  $650\text{ nm}$ . A Figura 43 apresenta as curvas obtidas para todas as amostras estudadas, as quais se apresentam com mesmo comportamento e valor de tempo de vida médio da emissão (determinados pela Equação (12)). As curvas para todas as amostras apresentam o mesmo comportamento de decaimento temporal da luminescência e, conseqüentemente, mesmos valores de tempo de vida médio ( $\sim 10\ \mu\text{s}$ ) confirmando que o íon  $\text{Te}^{4+}$  é o responsável pela emissão na região do vermelho para todas as amostras. Isso mostra que, de fato, não há supressão da luminescência devido a uma alteração da concentração de Te.

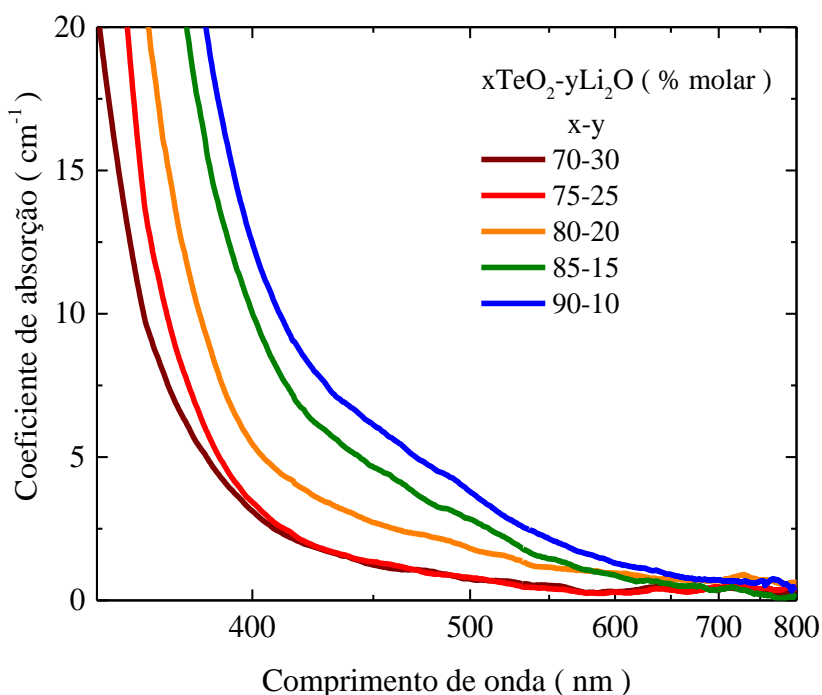


**Figura 43.** Curvas de decaimento radiativo com excitação em 360 nm e emissão em 650 nm, para o conjunto de vidros TL com variações na concentração de telúrio e lítio.

#### 4.2.7. Espectroscopia de absorção UV-Vis-NIR nas diferentes matrizes teluritos

A fim de investigar se a banda de absorção do vidro influenciou na saturação da luminescência, medidas de absorção óptica foram realizadas na faixa de 300 a 800 nm. A Figura 44 traz os espectros de coeficiente de absorção para o conjunto de vidros com variação na concentração de telúrio-lítio. Observa-se que a adição de telúrio provoca um deslocamento da borda da absorção do vidro para maiores comprimentos de onda. Este deslocamento também foi observado no trabalho de Masai & Yanagida (2016) sobre a fotoluminescência de centros de  $\text{Te}^{4+}$  em vidros boratos de zinco na temperatura ambiente, no qual seus espectros de absorção óptica na borda de absorção do vidro mostraram um deslocamento para o vermelho com a adição de Te. Fazendo uma comparação com os espectros de excitação para a emissão em 636 nm, do conjunto de amostras vítreas, mostrado na Figura 41 (a), é possível observar que o vidro com concentração menor de telúrio (70Te-30Li) possui maior absorção da banda  $^3A_{1u}$  do íon de  $\text{Te}^{4+}$ , vidro este que apresenta uma banda de absorção mais para a região do ultravioleta, como observado na

Figura 44. É possível que quando o vidro é excitado na região do ultravioleta (~360 nm) haja uma competição entre as bandas de absorção do vidro e do íon  $\text{Te}^{4+}$  ( ${}^3\text{A}_{1\text{u}}$ ), resultando na diminuição da absorção pelo íon, e, conseqüentemente, na emissão em 636 nm. Este comportamento é evidenciado para as amostras Te-Li: 85-15; 90-10; e 95-5, as quais possuem deslocamento da banda de absorção do vidro para o vermelho.



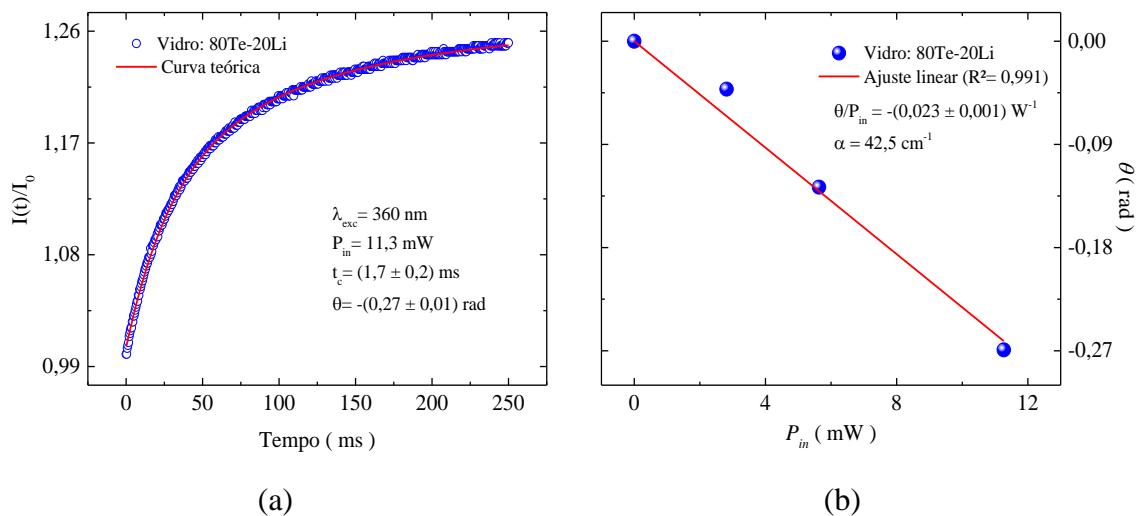
**Figura 44.** Coeficiente de absorção na região de absorção do vidro TL para o conjunto de amostras.

#### 4.2.8. Espectroscopia de Lente Térmica: determinação da eficiência quântica de fluorescência

A fim de determinar a eficiência quântica de emissão do íon  $\text{Te}^{4+}$  na matriz vítrea 80Te-20Li, foi utilizada a ELT no modo descasado com dois feixes de laser. Foram obtidos sinais transientes para três valores de  $P_{in}$  com o laser de  $\text{Ar}^+$  operando em 360 nm (Figura 45 (a)). Os valores de  $\theta = -(0,27 \pm 0,01)$  rad e  $t_c = (1,7 \pm 0,2)$  ms foram obtidos pelo ajuste dos transientes (Equação 5). O valor da difusividade térmica  $(2,2 \pm 0,1) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$  foi obtido por uso da equação 10 (raio do laser de excitação igual a  $W_{0e} = 0,00385$  cm).

O gráfico de  $\theta$  em função da potência incidente (Figura 44 (b)), fornece, pelo ajuste linear o coeficiente angular da reta que é a razão  $\theta/P_{in} = -(0,023 \pm 0,001)W^{-1}$ . Pela relação das medidas de potência transmitida e potência incidente teve-se o coeficiente de absorção,  $\alpha = 42,5 \text{ cm}^{-1}$ . Pela Equação (13) foi possível determinar o  $\Theta_{com \text{ lumi}}$  para a amostra com um valor de  $\varphi$  diferente de 1, ou seja, com luminescência, e este valor foi de  $\Theta_{com \text{ lumi}} = 23,3W^{-1}$ . Lembrando que  $\Theta_{sem \text{ lum}}$  da amostra sem luminescência foi determinado sendo  $36W^{-1}$  (na seção 4.1 deste Capítulo). Ao fazer a razão do  $\Theta_{com \text{ lum}}$  pelo  $\Theta_{sem \text{ lum}}$  se encontra o valor da fração da energia absorvida e convertida em calor, a qual foi de  $0,647 \pm 0,002$ .

Utilizando a Equação (10) e substituindo os valores de  $\varphi$ ,  $\lambda_{exc} = 360 \text{ nm}$  e  $\langle \lambda_{emi} \rangle = 650 \text{ nm}$  obtido pela Equação (11), tem-se a eficiência quântica de luminescência da amostra 80Te-20Li sendo de  $\sim 64\%$ . Este valor de  $\eta$  é relativamente alto, indicando que o vidro telurito pode ter potencial para aplicação em dispositivo fotônico.



**Figura 45.** Sinal transiente de lente térmica para o vidro 80Te-20Li com excitação em 360 nm para a potência do laser de excitação em 11,3 mW (a). Amplitude do sinal transiente de lente térmica ( $\theta$ ) em função de diferentes valores de potência incidente do laser de excitação ( $P_{in}$ ) (b).

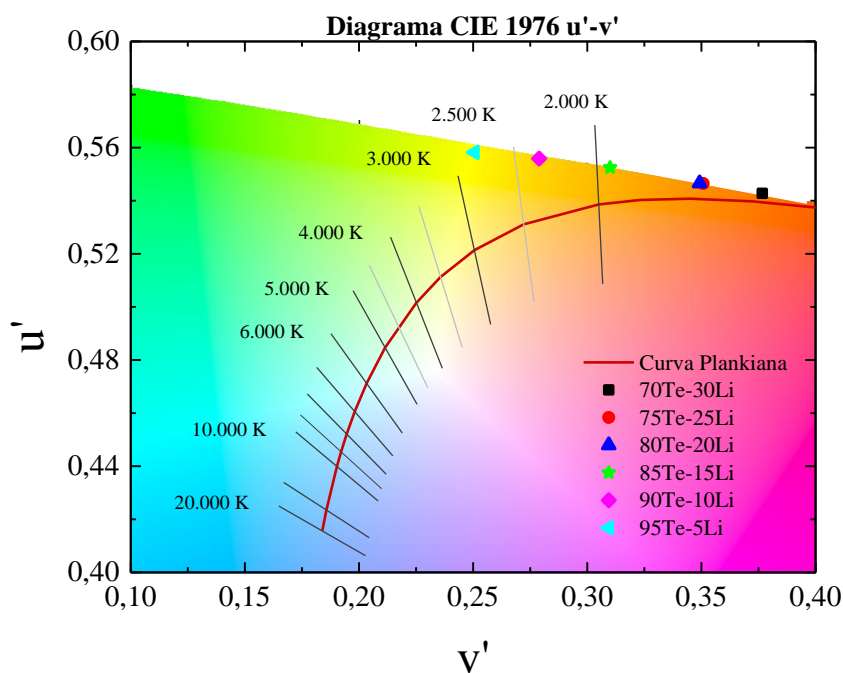
#### 4.2.9. Caracterização do vidro 80Te-20Li para aplicação óptica como fósforo luminescente na região do vermelho

Pelo conjunto de dados analisados do vidro TL, pode-se apresentá-lo com características apropriadas para sua aplicação em áreas de materiais luminescentes, como

na contribuição à produção de LED's para geração de luz branca com alto índice de reprodução de cor (CRI-*Color Rendering Index*).

Com esse intuito, no diagrama de cor do CIE 1976 (Commission Internationale de l'Eclairage, CIE) da Figura 46 foram indicadas as posições dos espectros das amostras estudadas. A Figura 46 mostra o diagrama de cor do CIE 1976 para o conjunto de amostras estudadas. Os espectros de emissão sob excitação em 360 nm de cada amostra, foi deconvoluído em coordenadas x, y, com base nas coordenadas do espectro de emissão de Planck e as distâncias entre os espectros foram analisadas pelo diagrama CIE 1976.

Na Figura 46 é possível observar um deslocamento do vermelho para o verde em função do aumento da concentração de telúrio. Além disso, o vidro 85Te-15Li aparenta ter uma temperatura de ~ 2000 K, a qual é muito apropriada para ser combinada com fósforos luminescentes que emitem no verde, por exemplo, para obtenção final de um espectro apropriado com alto CRI. Com isso, pode se dizer que o vidro possui propriedades interessantes para aplicação em LED de luz branca, pois, com a sua utilização em conjunto com fósforos luminescentes nas regiões do azul ou verde do espectro, faz com que a soma da emissão do fósforo e a do vidro possa proporcionar uma luz branca com alto CRI.



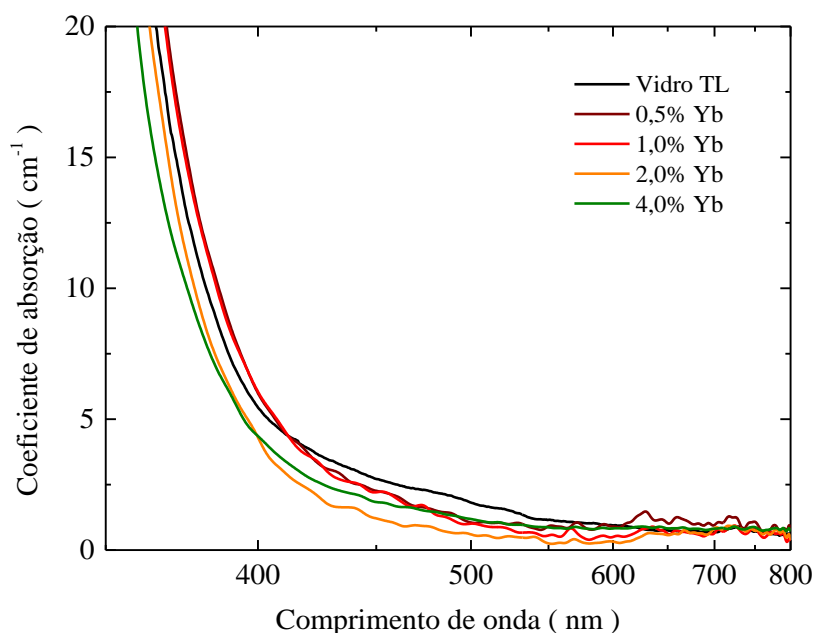
**Figura 46.** Diagrama de cor do CIE 1976 dos espectros de emissão com excitação em 360 nm, para conjunto de amostras vítreas.

Uma outra alternativa de aplicação para este material é a sua utilização como íon sensibilizador em CFs, absorvendo em uma região do espectro em que o silício não absorve (HUANG, *et al.*, 2013; DIEKE & CROSSWHITE, 1963; HUANG, 2010). Como se observa, a própria matriz vítrea possui esta propriedade. Além de funcionar como ente sensibilizador nas CFs, o vidro apresenta uma vantagem em comparação com os íons terras-raras utilizados para este fim, que é a sua absorção em forma de banda larga, abrangendo a parte espectral do ultravioleta e do visível, enquanto que os íons terras-raras apresentam absorções em forma de linhas estreitas nesta região (HUANG, *et al.*, 2013;). Sobre estas características e possibilidades, bem como os mecanismos de transferência do vidro TL para o íon Yb, foi estruturada a próxima seção desta dissertação.



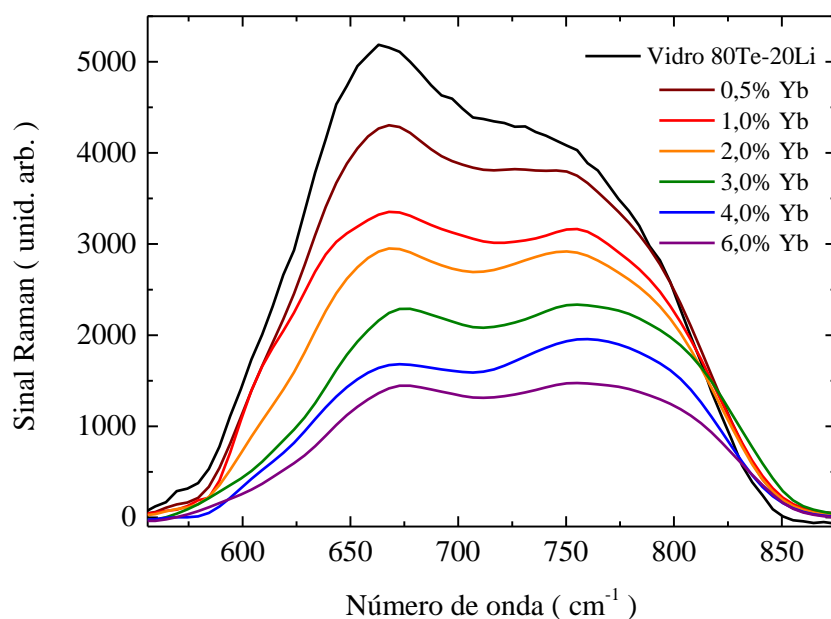
### 4.3. Estudo da interação matriz 80Te-20Li - íon Yb<sup>3+</sup>

A Figura 47 apresenta os espectros de coeficiente de absorção na região da banda no visível do vidro TL com diferentes concentrações de Yb<sup>3+</sup>. Pode-se observar que há um deslocamento da banda para o ultravioleta quando Yb<sup>3+</sup> é adicionado ao vidro TL. Este deslocamento aumenta a transparência do vidro e indica mudanças nas unidades estruturais do vidro (COSTA, 2016).



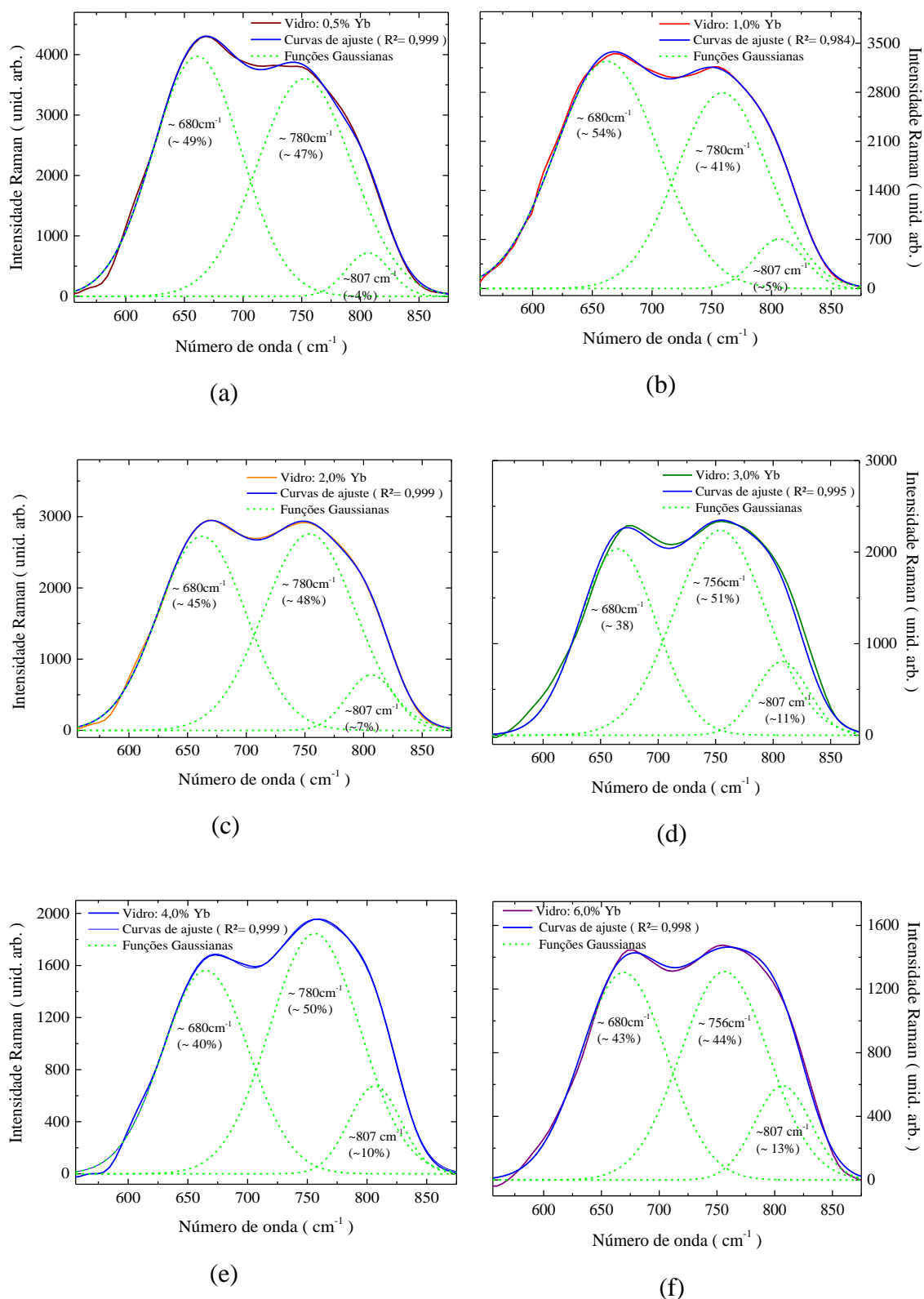
**Figura 47.** Coeficiente de absorção do vidro TL em função das diferentes concentrações de Yb<sup>3+</sup>.

Na Figura 48 são mostrados os espectros Raman para o vidro TL dopado com diferentes concentrações de Yb<sup>3+</sup>: 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 6,0% molar. Nota-se pela figura que o pico característico da estrutura bipiramidal trigonal TeO<sub>4</sub> (~ 680 cm<sup>-1</sup>) diminui sua intensidade tornando-se quase igual em proporção ao pico relacionado às coordenações piramidais trigonais, TeO<sub>3</sub> e TeO<sub>3+1</sub>, mostrando um comportamento similar a adição de óxido de lítio observado na seção 4.2. Isso confirma a ocorrência de uma mudança estrutural no vidro TL com a adição de Yb<sup>3+</sup>.



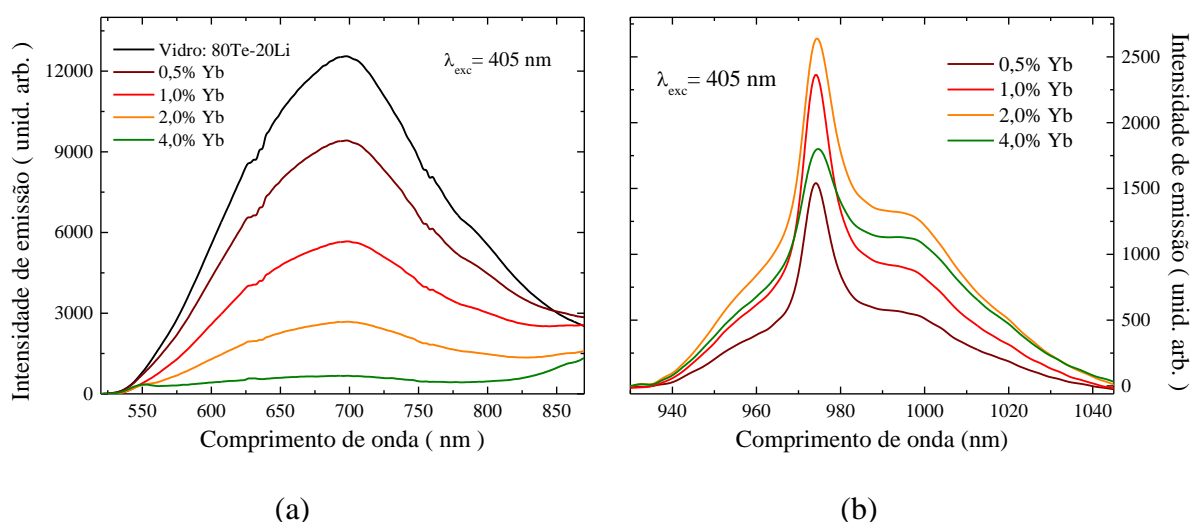
**Figura 48.** Intensidade Raman para o vidro TL com diferentes concentrações de  $\text{Yb}^{3+}$ .

Espectros das intensidades Raman ilustrados na Figura 48 foram deconvoluídos separadamente e são reportados na Figura 49 de (a)-(f). Os espectros foram ajustados por funções Gaussianas (linhas tracejadas em verde) representando as unidades estruturais presentes no vidro. Nota-se nas figuras, muito boa concordância com os dados experimentais (curva de ajuste em azul). Observa-se que ainda há a mesma inversão de intensidade entre os picos  $680$  e  $780 \text{ cm}^{-1}$  como já havia sido mencionado e a intensificação do pico em  $807 \text{ cm}^{-1}$ , mostrando que devido a inserção de íons de itérbio proporciona também a quebra das estruturas bi-piramidais em estruturas menores, modificando a rede vítrea, mesmo que não tão fortemente como ocorre com a inserção de lítio, em que a inversão dos picos foi mais assentuada.



**Figura 49.** Espectros das intensidades Raman deconvoluídos, dos vidros TL com concentrações de 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 6,0 % molar de íon de  $\text{Yb}^{3+}$ .

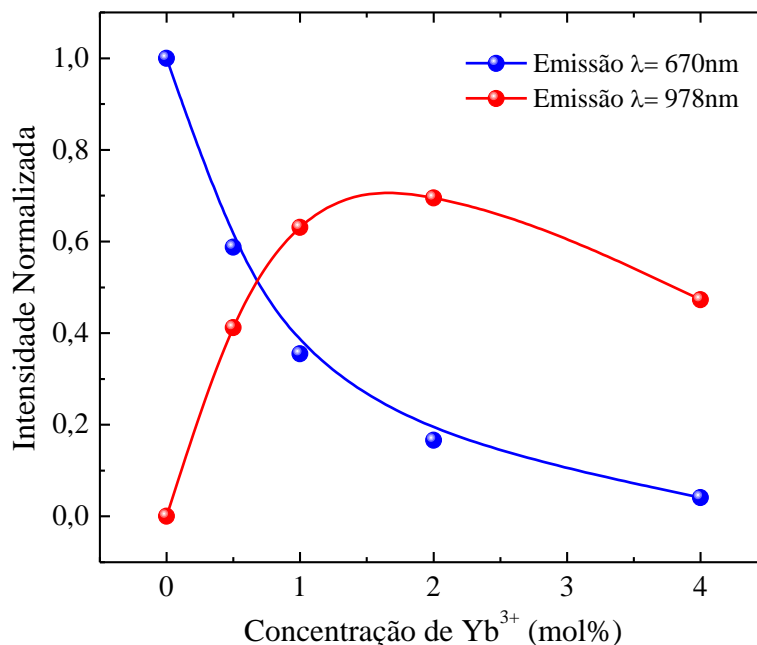
Devido à mudança estrutural ocorrida com a inserção de  $\text{Yb}^{3+}$ , novas medições espectroscópicas de emissão do vidro foram feitas com o intuito de verificar tanto a emissão do íon de  $\text{Te}^{4+}$  quanto do íon de  $\text{Yb}^{3+}$ . Foram obtidos espectros de emissão com excitação em 405 nm com laser pulsado, os quais estão dispostos na Figura 50 (a) e (b). A Figura 50 (a) mostra o espectro de emissão do íon de  $\text{Te}^{4+}$  para o vidro puro TL e em função da concentração de  $\text{Yb}^{3+}$ . Pode-se observar uma diminuição na intensidade da banda de emissão no visível, em torno de 650 nm. Quando se analisa a emissão do íon de  $\text{Yb}^{3+}$ , conforme se aumenta a concentração de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (b), pode-se perceber um aumento da sua luminescência até a amostra com concentração de 2,0% molar, passando a ser diminuída a luminescência para a amostra com 4,0 % molar, sugerindo uma saturação da emissão com a concentração (ZHOU, *et al.*, 2012). Este resultado é um primeiro indicativo de que exista uma correlação entre a emissão do vidro e do íon  $\text{Yb}^{3+}$ .



**Figura 50.** Intensidade de luminescência do íon de  $\text{Te}^{4+}$  (a) e de  $\text{Yb}^{3+}$  (b) em função da concentração de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , com excitação em 405 nm.

A Figura 51 traz os valores de máximos das emissões em 670 e em 978 nm para o vidro TL com diferentes concentrações de  $\text{Yb}^{3+}$ , baseado nos dados de luminescência (Figura 50). É claramente observado a diminuição da emissão em 670 nm enquanto que a emissão em 978 nm aumenta, indicando uma possível transferência de energia do íon de  $\text{Te}^{4+}$  para o íon de  $\text{Yb}^{3+}$ . Alguns trabalhos na literatura já têm destacado a possibilidade de transferências de energia da matriz para o íon dopante, como o trabalho de Wei *et al.* utilizando como matriz o cristal  $\text{YVO}_3$  dopado com  $\text{Yb}^{3+}$  e também foi observado este

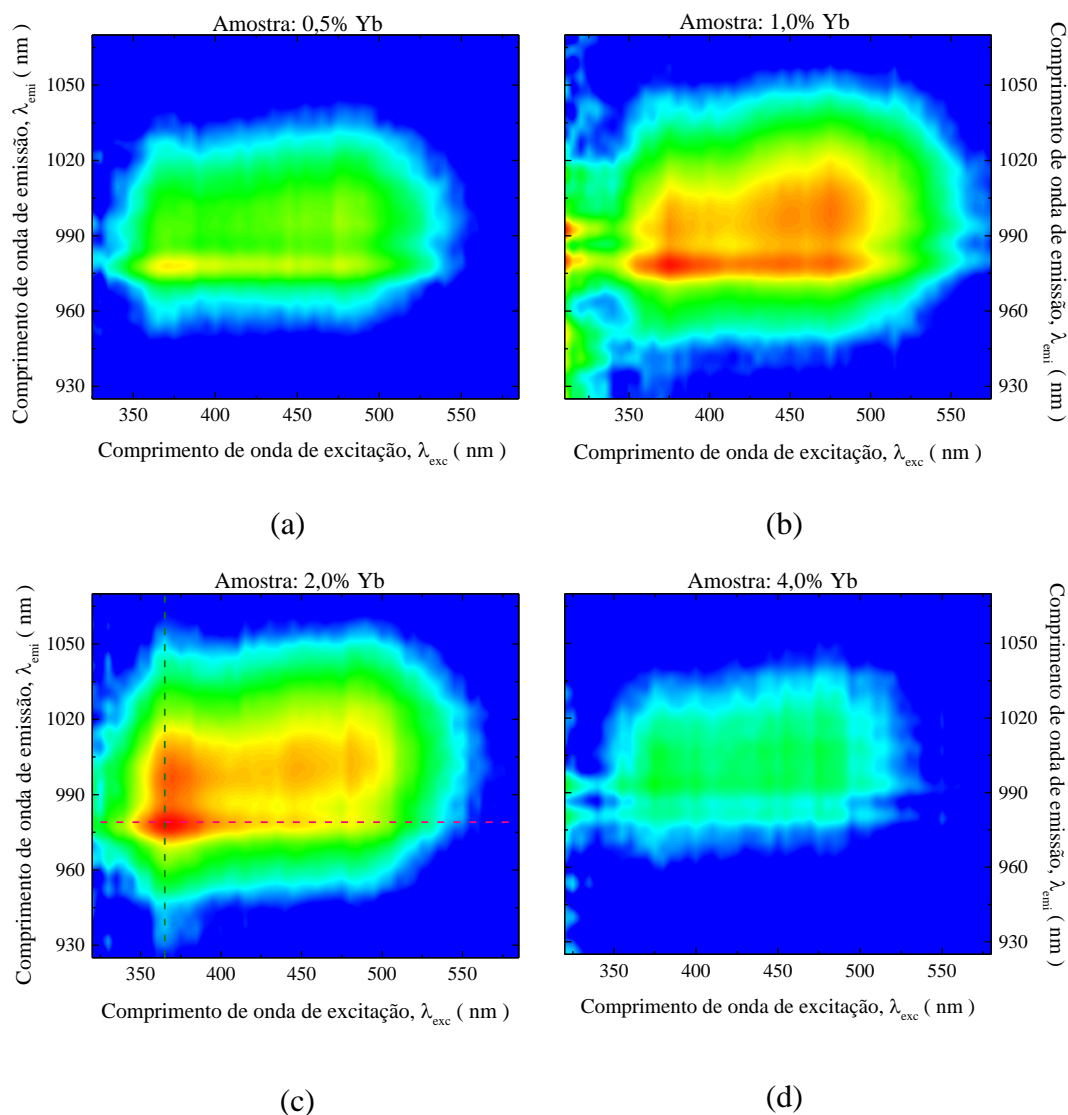
mecanismo no trabalho de Ye *et al.* utilizando como matriz o vidro ZnO dopado com  $\text{Yb}^{3+}$  (YE, *et al.*, 2012; WEI, *et al.* 2010; LI, *et al.*, 2015).



**Figura 51.** Intensidade de luminescência das emissões em 670nm e 978nm em função da concentração de  $\text{Yb}^{3+}$ .

Para uma melhor análise da emissão do íon dopante na matriz vítrea TL, foram feitos mapas de excitação-emissão no intervalo de 330 nm a 580 nm para a excitação e de 925 nm a 1080 nm para a emissão. Os dados obtidos para as amostras dopadas com  $\text{Yb}^{3+}$  nas concentrações iguais a 0,5; 1,0; 2,0 e 4,0 % molar, são ilustrados na Figura 52 de (a)-(d). Nota-se que a emissão do íon muda em função da excitação, tanto de amostra para amostra, como visto pela diferença entre os quatro mapas para a excitação em 360 nm, quanto para linhas de excitação no mesmo mapa. O pico em 978 nm é evidenciado para amostra contendo 0,5% molar e para a amostra com 1,0% molar de  $\text{Yb}^{3+}$  este pico é intensificado. Porém a banda abrangendo o intervalo de 990-1020 nm passa então a ter evidência. Para comprimentos de onda de excitação menores esta banda torna-se mais estreita. Aumentando a concentração de  $\text{Yb}^{3+}$  para 2,0 % molar a emissão tanto do pico em 978 nm quanto da banda passa a ter praticamente mesma intensidade quando a excitação é feita em  $\sim 370$  nm. Para maiores comprimentos de onda de excitação a banda

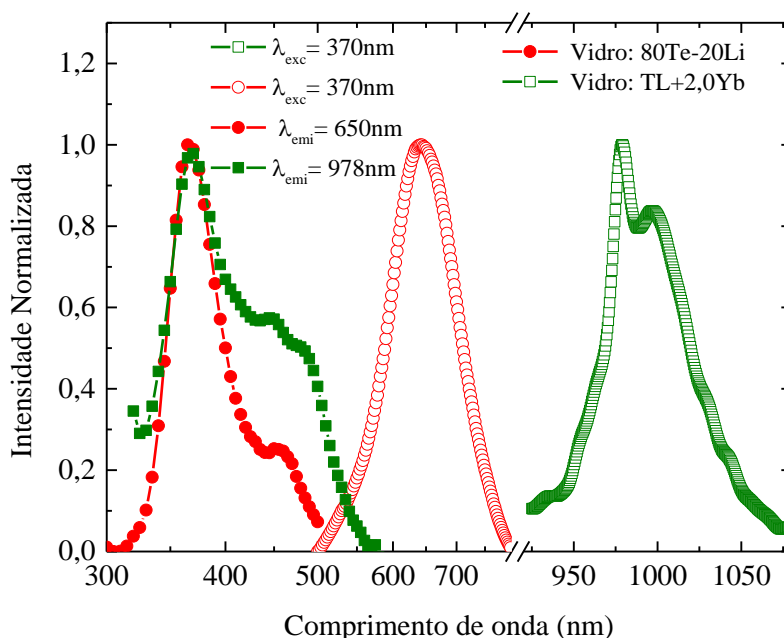
passa a ser evidente saturando a emissão do pico em 978 nm. Com maior adição de  $\text{Yb}^{3+}$  observa-se uma saturação de toda a emissão do íon.



**Figura 52.** Mapas de excitação-emissão das amostras TL dopadas com 0,5; 1,0; 2,0 e 4,0 % molar de  $\text{Yb}^{3+}$  com um intervalo de excitação de 330-600 nm e observando a emissão em 920-1080 nm. Em escala arbitrária, a intensidade máxima, representada pela cor vermelha, é de 0,21 e a mínima, em cor azul, é 0,02.

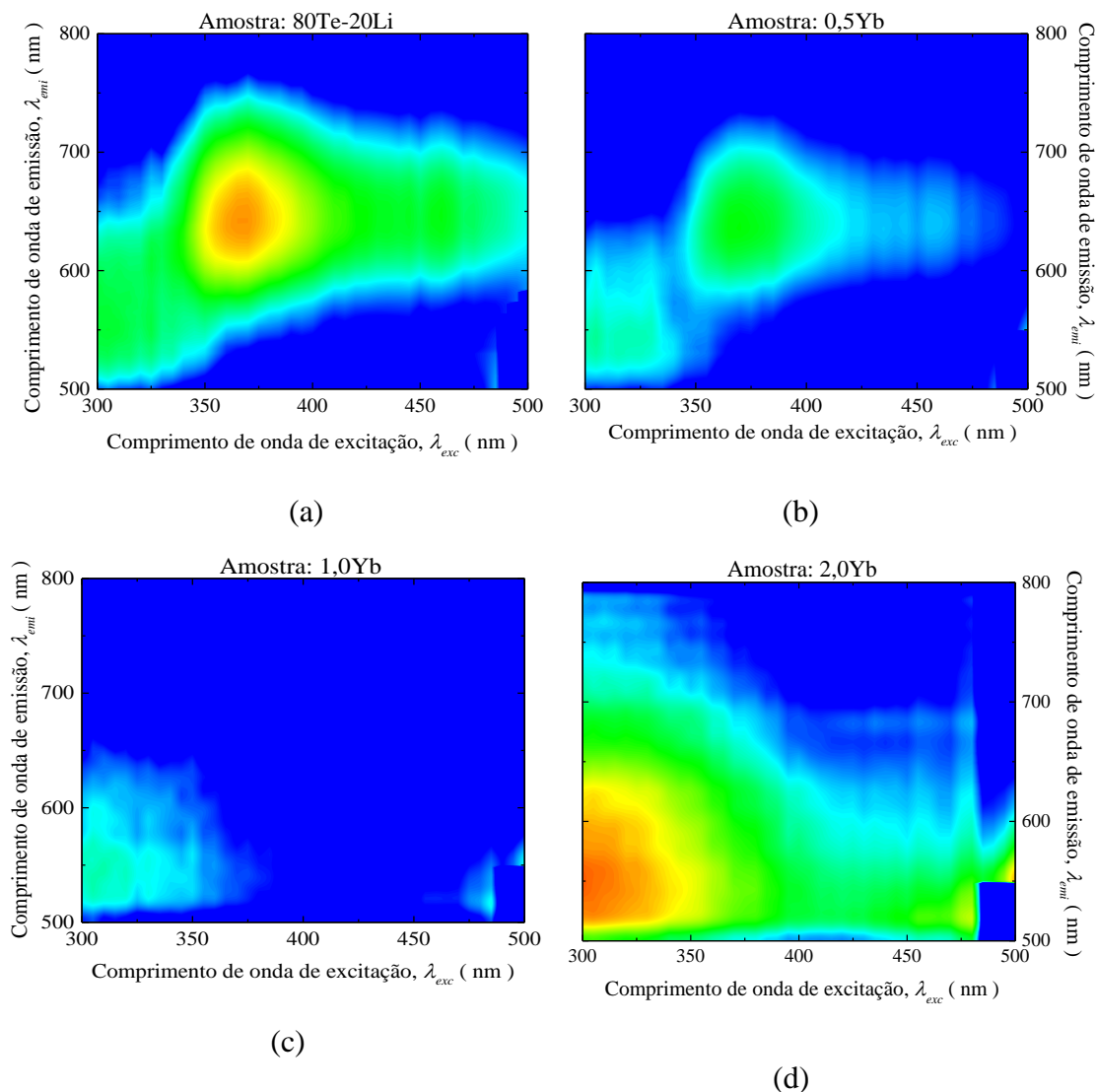
Os espectros de excitação para a emissão em 650 nm (linha tracejada em rosa) e de emissão para a excitação em 370 nm (linha tracejada em verde) para a amostra que possuiu maior intensidade de emissão do íon de  $\text{Yb}^{3+}$  (TL com 2,0 % molar de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ), como mostrado pelo mapa de excitação-emissão, foram plotados e ilustrados na Figura 53 juntamente com os espectros de emissão, para a mesma linha de excitação em 370 nm, do vidro TL sem íon dopante. Pelos espectros de excitação é notado que para as duas regiões de emissão, tanto no visível quanto no infravermelho, o perfil é o mesmo

sugerindo que o estado excitado para a emissão do  $\text{Yb}^{3+}$  é o mesmo para o vidro, ou seja, uma primeira hipótese é que o  $\text{Te}^{4+}$  discutido na seção anterior é o responsável pela absorção da radiação UV e posterior transferência para o íon de  $\text{Yb}^{3+}$ .



**Figura 53.** Intensidade de luminescência normalizada das emissões em 650 nm da amostra TL pura e em 978 nm para o vidro TL: 2,0Yb, com excitação laser em 370nm.

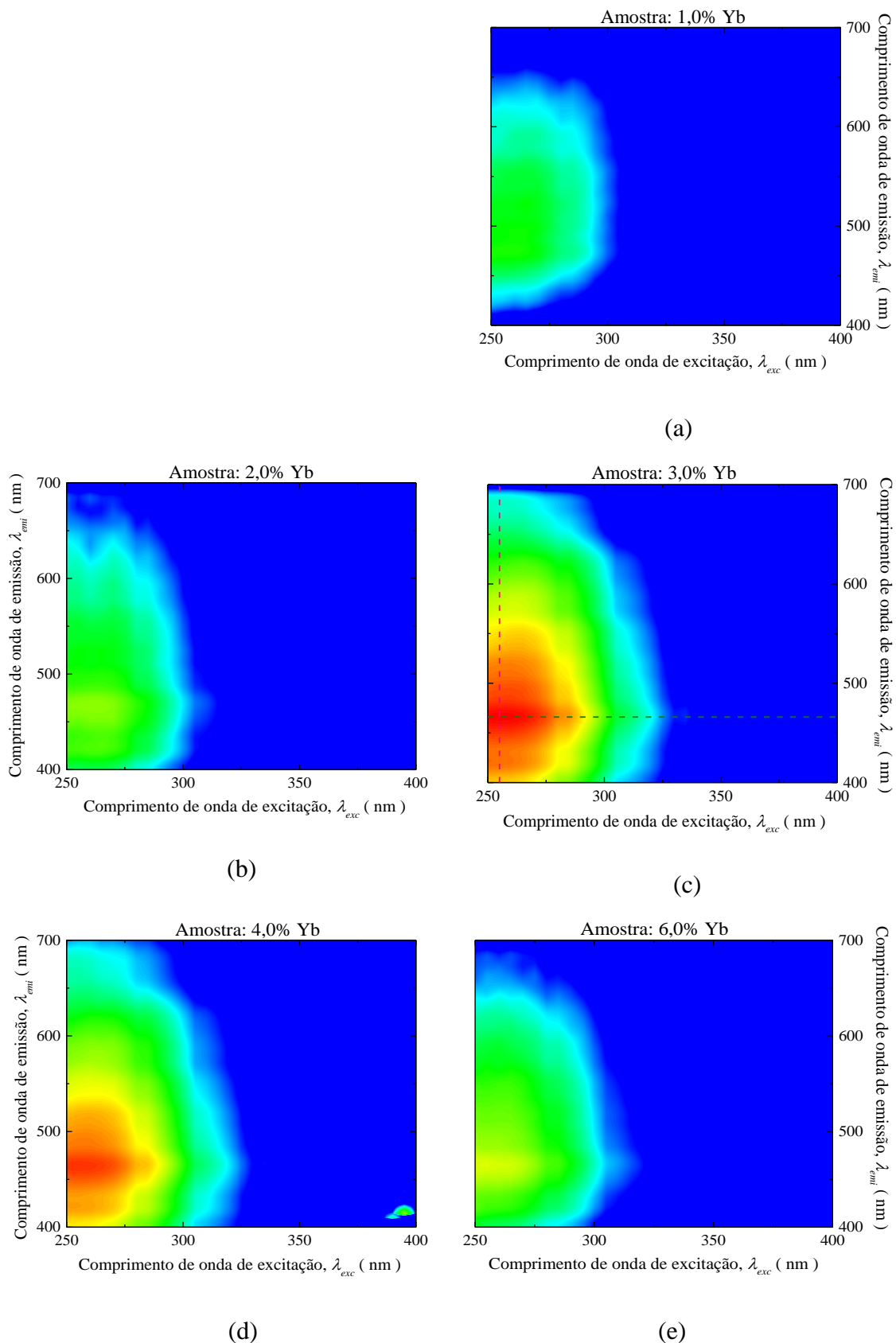
Com o intuito de monitorar o comportamento da emissão do  $\text{Te}^{4+}$  com a inserção de itérbio foram feitos mapas de excitação-emissão na região de absorção do íon de 300 a 500 nm, e observação da emissão de 500 a 800 nm, mostrados na Figura 54 (a)-(d). Nota-se que a emissão do íon de  $\text{Te}^{4+}$  diminui consideravelmente quando é adicionado à composição do vidro TL 0,5 % molar de itérbio, e esta diminuição é ainda maior para a concentração de 1,0 % molar de itérbio. Quando inserido ao vidro 2,0 % molar de itérbio há o surgimento de uma emissão bastante intensa e larga com seu máximo na região do azul. Com o surgimento desta banda intensa e inesperada, no azul, fez-se necessário a obtenção de novos mapas varrendo mais para a região do ultravioleta, a fim determinar precisamente o perfil da banda.



**Figura 54.** Mapas de excitação-emissão das amostras TL pura, 0,5; 1,0; 2,0 e 4,0 % molar de Yb<sup>3+</sup> com um intervalo de excitação de 300-500 nm e de observação de 500-800 nm. Em escala arbitrária, a intensidade máxima, representada pela cor vermelha é de 0,40 e a mínima, em cor azul é 0,03.

A Figura 55 mostra os mapas de excitação-emissão das amostras TL com 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 6,0 % molar de Yb<sup>3+</sup> para o intervalo de excitação de 250 a 400 nm e de observação da banda de emissão no azul de 400 a 700 nm. Esta banda tem sua intensidade acrescida até seu máximo para a amostra de concentração igual a 3,0 % molar e para concentrações maiores observa-se uma saturação em sua luminescência.





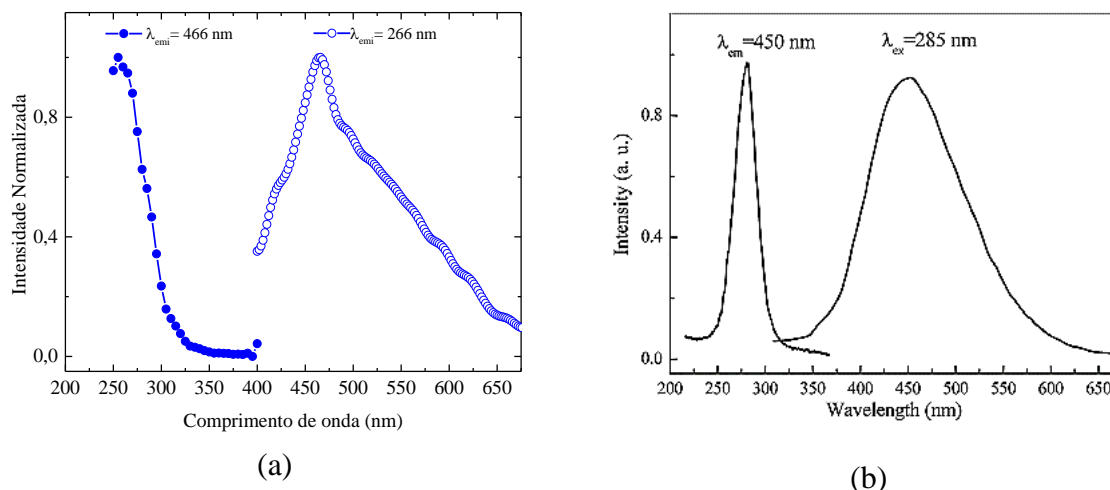
**Figura 55.** Mapas de excitação-emissão das amostras TL com 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 6,0 % molar de Yb<sup>3+</sup> com um intervalo de excitação de 250-400 nm e de observação de 400-700 nm. Em escala arbitrária, a intensidade máxima, representada pela cor vermelha é de 0,80 e a mínima, representada em cor azul é 0,02.

A banda larga de emissão centrada em  $\sim 466$  nm pode ser devida a transição  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^3T_{2u}$  do íon de  $\text{Te}^{4+}$ , sendo evidenciada pela provável presença de  $\text{Yb}^{2+}$  no vidro, que pode ser reduzido de  $\text{Yb}^{3+}$  no processo de síntese.

Como discutido na Figura 47 o vidro torna a ser mais transparente com a adição de itébio e uma hipótese para a observação desta emissão no azul pode ser devido à banda no ultravioleta do íon de telúrio 4+ passar a ser então excitada e sua emissão é evidenciada, não sendo absorvido pelo vidro como no caso em que mais Te é adicionado no vidro. É importante destacar que esta banda e também as outras bandas do  $\text{Te}^{4+}$  podem também terem sofrido um deslocamento para o ultravioleta, deslocamento este, aceitável para íons que não possuem blindagem eletrônica, justificando assim a emissão no azul e não mais no verde como mostrado na seção anterior para a excitação no UV.

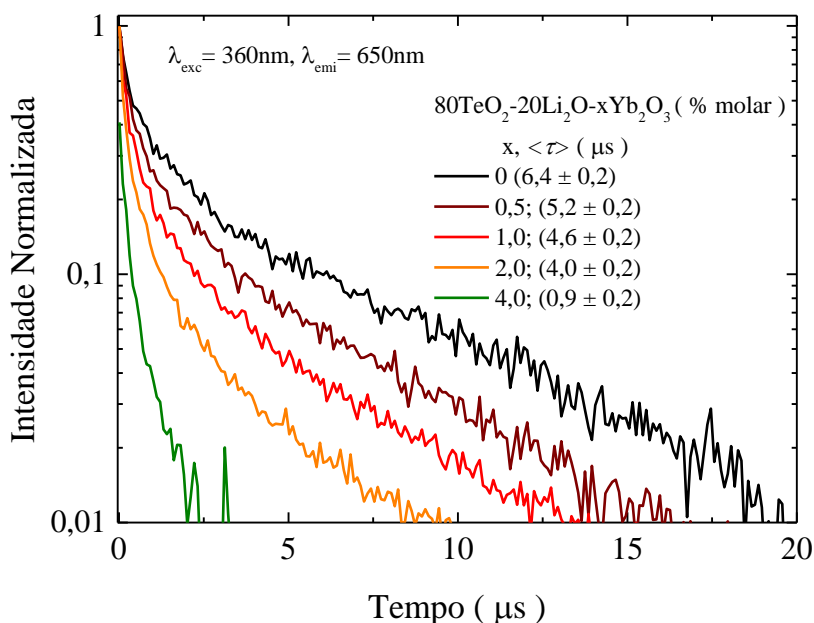
É sabido que os íons de  $\text{Yb}^{2+}$  são centros luminescentes ativos, que mostram emissão característica na faixa do ultravioleta-visível e que seus espectros de excitação (absorção) consistem de bandas largas (HENKE, *et al.*, 2000; LIZZO, *et al.*, 1997). Além disso, o processo de síntese foi feito a temperatura considerada baixa e que pode favorecer a redução de  $\text{Yb}^{3+}$  a  $\text{Yb}^{2+}$  (WANG, *et al.*, 2016).

A partir do mapa da amostra TL com 3,0 % molar de  $\text{Yb}^{3+}$  foi obtido os espectros de excitação (linha tracejada em verde) e emissão (linha tracejada em rosa). A Figura 56 traz os espectros de emissão para a amostra contendo 3,0% molar de Yb, que possui maior intensidade de emissão no azul, com excitação em 255 nm (a). A Figura 56 também apresenta espectros de excitação em 285 nm e observação da emissão em 450 nm do cristal  $\text{NaBaPO}_4$  dopado com  $\text{Yb}^{2+}$  (b), extraída do trabalho de Hung, *et al.* (2010). Pela figura observa-se que os dois materiais possuem formas não muito semelhantes de suas bandas de excitação e de emissão, indicando que novas análises precisam ser feitas para confirmação desta hipótese.



**Figura 56.** (a) Intensidade de luminescência normalizada para o vidro TL 3,0Yb com emissão em 466 nm e excitação em 266 nm; (b) Cristal NaBaPO<sub>4</sub> dopado com Yb<sup>2+</sup> com emissão em 450 nm e excitação em 285 nm (Hung, *et al.* 2010).

A fim de investigar e compreender o mecanismo responsável pela transferência de energia da matriz para o íon, foram analisadas as duas bandas de excitação do Te<sup>4+</sup> (<sup>1</sup>A<sub>1g</sub>→<sup>3</sup>T<sub>1u</sub>, 460 nm; <sup>1</sup>A<sub>1g</sub>→<sup>3</sup>A<sub>1u</sub>, 360 nm), responsáveis pela emissão no visível que caracteriza a transferência de energia. Foram obtidas as curvas de decaimento da emissão do íon de Te<sup>4+</sup> em 650 nm sob excitação em 360 nm em função do aumento da concentração de Yb<sup>3+</sup> as quais são mostradas na Figura 57. As curvas de decaimento não mostram um comportamento exponencial, o que pode ser um indicativo de possível interação do Te<sup>4+</sup> com o dopante Yb<sup>3+</sup>, resultando na transferência de energia do Te<sup>4+</sup> para o Yb<sup>3+</sup>. Uma vez que a energia da banda de absorção do Te<sup>4+</sup> é cerca de duas vezes maior que a energia requerida para excitar o íon de Yb<sup>3+</sup>, esta pode ser transferida a dois íons de Yb<sup>3+</sup> simultaneamente, proporcionando redução do tempo de vida do Te<sup>4+</sup>. Isto evidencia ainda mais a eficiência de transferência de energia cooperativa (*cooperative energy transfer-CET*) do Te<sup>4+</sup> para o Yb<sup>3+</sup> (WEI, *et al.*, 2010; LI, *et al.*, 2015). Pela Figura 57 nota-se ainda que o tempo de vida do Te<sup>4+</sup> diminui consideravelmente quando Yb<sup>3+</sup> é inserido no vidro (de 6,4  $\mu$ s do vidro puro para 0,9  $\mu$ s no vidro TL com 4% de Yb<sup>3+</sup>), típico do processo de interação entre íons ativador (Yb<sup>3+</sup>) e sensibilizador (Te<sup>4+</sup>) em sistema co-dopado para uso em placas de CFs.

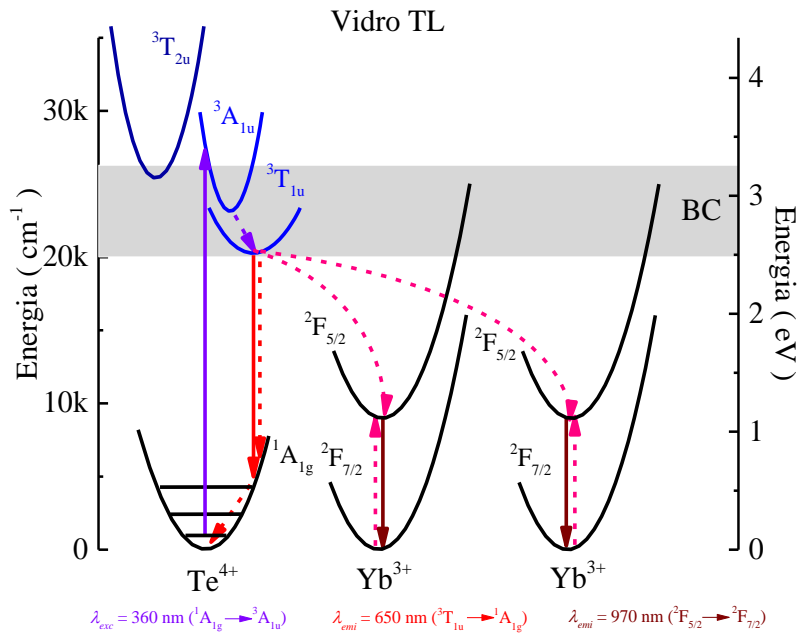


**Figura 57.** Tempo de vida da emissão em 650 nm com excitação em 360 nm em função da concentração de  $\text{Yb}^{3+}$  para as amostras com 0; 0,5; 1,0; 2,0 e 4,0 % molar.

Conclui-se que a CET da matriz para os íons de  $\text{Yb}^{3+}$  é o possível processo de transferência de energia para a emissão em 650 nm sob excitação em 360 nm. A Figura 58 apresenta o diagrama de níveis de energia do  $\text{Te}^{4+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  bem como o processo de CET do  $\text{Te}^{4+}$  para o  $\text{Yb}^{3+}$  no vidro TL dopado com  $\text{Yb}^{3+}$ , como o sugerido nesta última discussão.

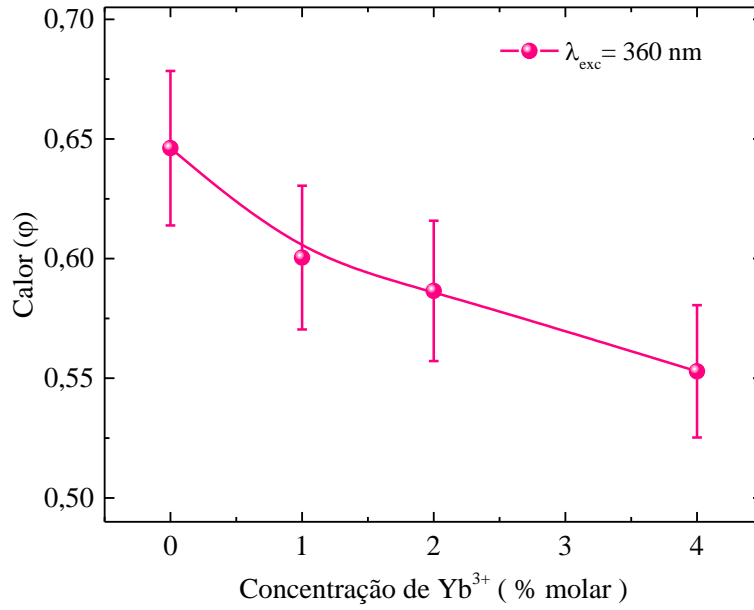
Neste sistema, a absorção de um fóton no ultravioleta (UV) pelo  $\text{Te}^{4+}$  promove o elétron da banda  $^1\text{A}_{1g}$  (banda de valência) para a banda  $^3\text{A}_{1u}$ , da qual podem relaxar para a banda  $^3\text{T}_{1u}$  e então retornar para o estado fundamental com parte de sua energia em forma não-radiativa (seta pontilhada em vermelho) e parte radiativa (seta sólida em vermelho). É importante destacar que a banda de absorção do vidro também pode absorver, quando excitado nesta região, conseqüentemente pode gerar calor no vidro. Na presença do  $\text{Yb}^{3+}$ , começa a ter uma transferência da sua energia para dois íons de  $\text{Yb}^{3+}$  vizinhos pelo processo CET, promovendo-os ao seu estado excitado,  $^2\text{F}_{5/2}$ , (setas pontilhadas em rosa) seguido de dois fótons emitindo no infravermelho próximo (NIR) (setas preenchidas em marrom). É importante destacar que de acordo com Wei, *et al.*, (2010) a CET é o único processo de transferência de energia matriz-íons de  $\text{Yb}^{3+}$ , pois os

espectros de excitação para a emissão tanto da matriz quanto do íon dopante possuem a mesma forma (ver Figura 53).



**Figura 58.** Diagrama de energia esquemático do  $\text{Te}^{4+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  no vidro TL dopado com  $\text{Yb}^{3+}$  e mecanismo CET da emissão em 650 nm para a emissão QC no infravermelho em 970 nm sob excitação no UV, 360 nm. Setas pontilhadas representa transições não-radiativas e setas preenchidas transições radiativas.

É de se esperar que no processo CET sugerido para o sistema em estudo, a fração da energia absorvida pelo  $\text{Te}^{4+}$  e que resulta em calor deve ser diminuída, uma vez que o elétron é transferido para o  $\text{Yb}^{3+}$ , este possui maior eficiência quântica de luminescência que o  $\text{Te}^{4+}$ , além de que a diferença de energia entre os estados excitado e fundamental são menores que no caso do íon de  $\text{Te}^{4+}$ . A Figura 59 mostra o calor gerado nas amostras com diferentes concentrações de íons de  $\text{Yb}^{3+}$ , sob excitação em 360 nm (banda  ${}^3A_{1u}$ ), obtido através de medidas de ELT, para a constatação desta hipótese. Na figura pode-se observar que o calor cai de 64% para a amostra sem  $\text{Yb}^{3+}$ , para ~55% para a amostra TL com 4,0 % molar de íon dopante. Esta redução no calor se deve à diminuição do decaimento não radiativo partindo do estado  ${}^3T_{1u}$  e a menor probabilidade de a transição não radiativa ocorrer no íon de  $\text{Yb}^{3+}$ . Com o aumento da concentração de Yb mais íons de  $\text{Te}^{4+}$  irão transferir sua energia para os íons de  $\text{Yb}^{3+}$ , tornando assim maior o aproveitamento desta energia por transição radiativa.



**Figura 59.** Calor gerado nas amostras de vidros teluritos com diferentes concentrações de Yb<sup>3+</sup> sob excitação em 360 nm.

O mecanismo de transferência de energia CET que ocorre entre os íons de Te<sup>4+</sup> e Yb<sup>3+</sup> podem ser quantificados através da eficiência do processo de transferência de energia ( $\eta_{TE}$ ) e da eficiência quântica teórica ( $\eta_{QT}$ ) determinados pelo tempo de vida medido para os vidros. Estes estão relacionados pelas equações (VERGEER, 2005):

$$\eta_{TE,x\%Yb} = 1 - \frac{\int I_{x\%Yb} dt}{\int I_{0\%Yb} dt} \quad (18)$$

$$\eta_{QT,x\%Yb} = \eta_{TL}(1 - \eta_{ET,x\%Yb}) + 2\eta_{Yb}\eta_{ET,x\%Yb} \quad (19)$$

Onde:  $I$  denota a intensidade de decaimento,  $x\% Yb$  representa a quantidade de Yb<sup>3+</sup>,  $\eta_{TL}$  e  $\eta_{Yb}$  valores de eficiência quântica medidos e apresentados nos subcapítulos 4.1. e 4.2. para Te<sup>4+</sup> e Yb<sup>3+</sup> respectivamente. Os valores calculados estão dispostos na Tabela 5, a eficiência quântica do processo de transferência de energia cooperativa aumenta de 19% para 96% com o aumento da concentração de Yb<sup>3+</sup> de 0,5 para 4,0% molar. É importante destacar que  $\eta_{QT}$  é superestimada, pois foi negligenciado qualquer possível perda de energia, levando a um limite elevado de eficiência quântica onde o valor real é menor devido a saturação da concentração (LI, *et al.* 2015).

**Tabela 5.** Concentração de  $\text{Yb}^{3+}$  em % molar, tempo de vida médio ( $\langle\tau\rangle$ ), eficiência quântica do processo de transferência de energia ( $\eta_{\text{TE}}$ ) e eficiência quântica teórica ( $\eta_{\text{QT}}$ ).

Dopante $\text{Yb}^{3+}$ (% molar)	$\langle\tau\rangle$ ( $\pm 0,2$ ) $\mu\text{s}$	$\eta_{\text{TE}}$ (%)	$\eta_{\text{QT}}$ (%)
0	6,4	-	-
0,5	5,2	19	87
1,0	4,6	28	92
2,0	4,0	38	99
4,0	0,9	96	122

Para determinar a eficiência do processo de transferência de energia do íon de  $\text{Te}^{4+}$  para o íon de  $\text{Yb}^{3+}$  a partir dos dados obtidos pela ELT, considera-se o diagrama de energia para estes íons mostrado na Figura 58 e escreve-se a equação de taxa para o sistema como sendo (DUAN, *et al.* 2011):

$$\frac{dN_1}{dt} = \sigma_{01}\rho N_0 - A_1N_1 - kN_1(N_{0'})^2 - W_{10}N_0 \quad (20)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = 2kN_1(N_{0'})^2 - A_2N_2 - W_{20'}N_{0'} \quad (21)$$

Onde:  $\sigma_{01}$  é a seção de choque de absorção,  $\rho$  é a relação da intensidade da fonte de bombeio pela energia de excitação,  $\frac{I}{E_{exc}}$ ,  $N_i$  é a população do nível  $i$ ,  $A_i$  é a taxa de decaimento radiativo a partir de um nível  $i$ ,  $k$  é a probabilidade de transferência de energia,  $W_{ij}$  é a taxa de decaimento não-radiativo de um nível  $i$  para um nível  $j$ , e os números subscritos, 0, 0', 1 e 2 são a indicação dos níveis,  $^1\text{A}_{1g}$ ;  $^2\text{F}_{7/2}$  (fundamentais),  $^3\text{T}_{1u}$  (emissor);  $^2\text{F}_{5/2}$  (excitado) dos íons  $\text{Te}^{4+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  respectivamente. As populações dos estados excitados,  $N_1$  e  $N_2$  são obtidos no regime estacionário a partir das Equações (20) – (21). O calor total ( $H$ ) gerado na amostra é determinado a partir dos decaimentos não-radiativos,  $W$ 's, escrito por:

$$H = \frac{I\sigma_{01}n_0}{E_{exc}}(E_{exc} - E_{10}) + W_{10}N_1E_{10} + 2W_{20'}N_2E_{20'} \quad (22)$$

Sendo,  $E_{ij}$  é a energia entre os níveis  $i$  e  $j$ .

Assim, a fração do calor gerado é dada por:

$$\varphi = \frac{H}{IN_0\sigma_{01}} \quad (23)$$

Levando-se em consideração que a eficiência quântica do nível emissor é descrita como  $\eta = \frac{A_i}{A_i + W_{ij}}$ . Portanto, a relação entre  $\varphi$  e  $\eta$  é dada pela expressão:

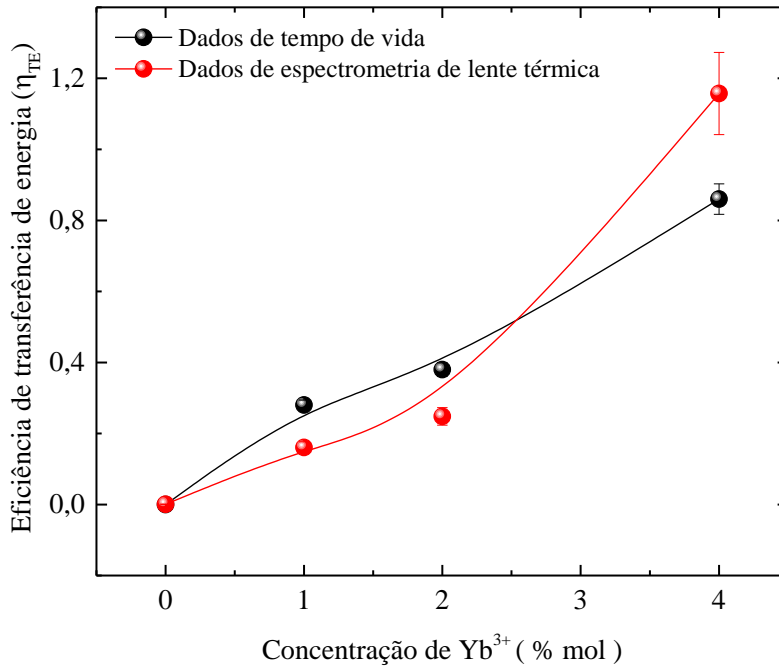
$$\varphi = 1 - (\eta_{Te^{4+}} + \eta_{TE}) \frac{\lambda_{exc}}{\langle \lambda_{emi} \rangle_{Te^{4+}}} + 4\eta_{TE}(1 - \eta_{Yb^{3+}}) \frac{\lambda_{exc}}{\langle \lambda_{emi} \rangle_{Yb^{3+}}} \quad (24)$$

Para o sistema estudado,  $\langle \lambda_{emi} \rangle_{Yb^{3+}}$ ;  $\eta_{Yb^{3+}}$  e  $\langle \lambda_{emi} \rangle_{Te^{4+}}$ ;  $\eta_{Te^{4+}}$  são valores determinados nas sessões 4.1 e 4.2.8 desta dissertação, respectivamente.

Em termos de  $\eta_{TE}$  fica:

$$\eta_{TE} = \frac{\varphi - 1 + \left( \eta_{Te^{4+}} \frac{\lambda_{exc}}{\langle \lambda_{emi} \rangle_{Te^{4+}}} \right)}{4(1 - \eta_{Yb^{3+}}) \left( \frac{\lambda_{exc}}{\langle \lambda_{emi} \rangle_{Yb^{3+}}} \right) - \frac{\lambda_{exc}}{\langle \lambda_{emi} \rangle_{Te^{4+}}}} \quad (25)$$

Os valores determinados pela Equação (25) são mostrados na Figura 60 juntamente com os valores de  $\eta_{TE}$  determinados por medidas de tempo de vida (Tabela 5), os quais mostraram razoável concordância entre si, demonstrando que é possível a determinação da eficiência quântica do processo de transferência de energia também, através da obtenção do calor gerado na amostra.



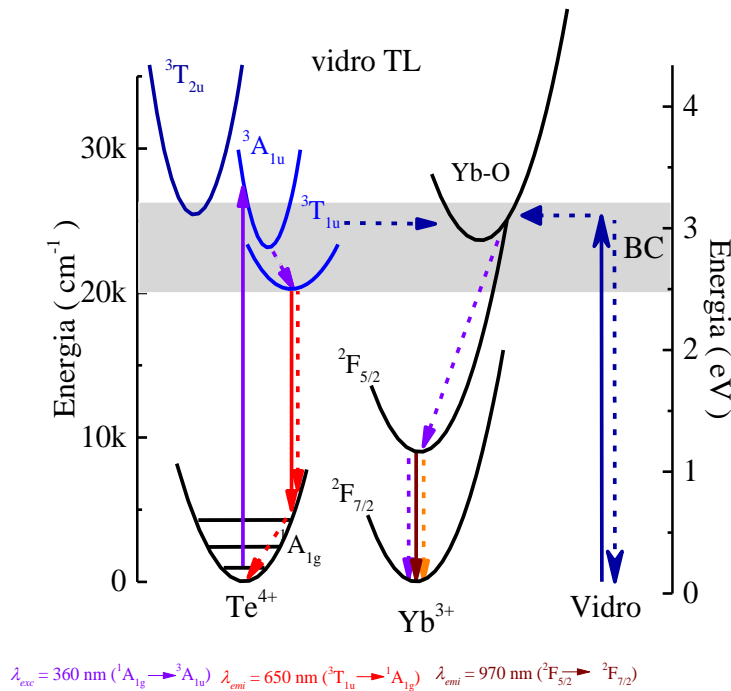
**Figura 60.** Eficiência do processo de transferência de energia entre os íons  $Te^{4+}$  e  $Yb^{3+}$  determinada por medidas de tempo de vida e por ELT, sob excitação em 360 nm para o conjunto de amostras com diferentes concentrações de  $Yb^{3+}$ .

Outra hipótese para a observação da emissão do íon itérbio é mostrada na Figura 61, a qual apresenta o diagrama de níveis de energia dos íons  $Te^{4+}$  e  $Yb^{3+}$ , a banda de



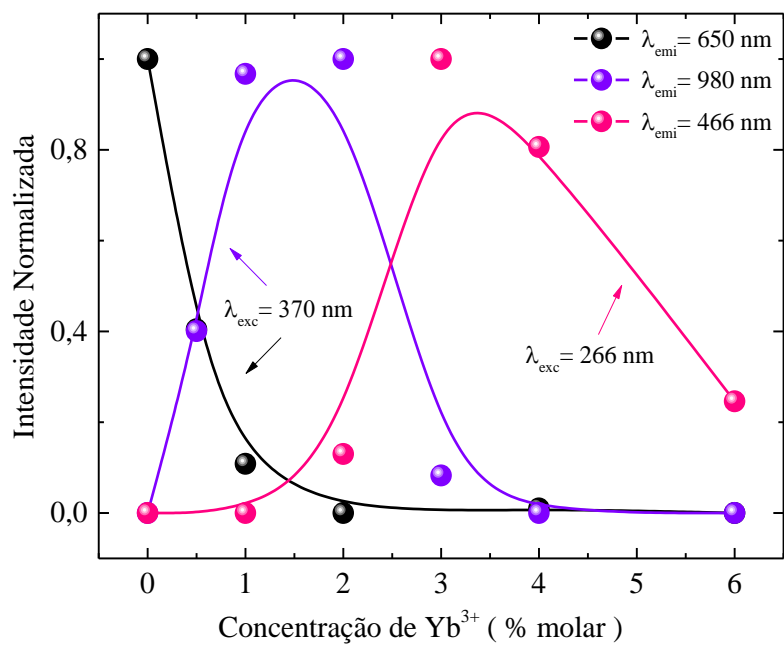
condução do vidro TL dopado com  $\text{Yb}^{3+}$  e os possíveis processos de transferência de energia para Yb-O provendo a emissão no infravermelho sob excitação em 360 nm. Neste sistema a absorção de um fóton no ultravioleta (UV) pelo  $\text{Te}^{4+}$  também está relacionada à excitação da banda fundamental  $^1\text{A}_{1g}$  para a banda  $^3\text{A}_{1u}$ , a qual está sobreposta à banda de condução do vidro. Na ausência do Yb, os elétrons no estado excitado poderão relaxar para a banda  $^3\text{T}_{1u}$  e, então, decair para o estado fundamental de forma não-radiativa (seta pontilhada em vermelho) e/ou radiativa (seta preenchida em vermelho) proporcionando a emissão de um fóton no vermelho. Na presença do  $\text{Yb}^{3+}$ , o elétron excitado pode ser transferido da banda  $^3\text{A}_{1u}$  do íon de  $\text{Te}^{4+}$  para o acoplamento  $\text{O}^{2-}-\text{Yb}^{3+}$  (Yb-O) pela transferência de carga de estado excitado devido à proximidade entre as bandas  $^3\text{A}_{1u}$  e Yb-O. A relaxação térmica da banda Yb-O é muito rápida, permitindo assim o relaxamento para o estado  $^2\text{F}_{5/2}$  que é seguido pela emissão de um fóton no NIR (WANG, *et al.*, 2016; LI, *et al.*, 2015). Em alguns trabalhos com vidros teluritos esta banda (Yb-O) é reportada por possuir baixa energia, em torno de 3,1 eV (TEN KATE, *et al.* 2011); e 3,87 eV (WANG, *et al.* 2016); enquanto que em vidros fluoretos e óxidos, esta banda possui maiores energias, como: 4 eV e 7 eV (BOULON, 2008). Esta banda é atribuída à transferência de um elétron do orbital  $2p^6$  do ânion  $\text{O}_2$  para o orbital  $4f^{13}$  do  $\text{Yb}^{3+}$ . Além da absorção pelo íon  $\text{Te}^{4+}$ , ocorre também a absorção pela matriz vítrea, a qual apenas gera calor (seta azul pontilhada). Esta energia absorvida também pode ser transferida para o acoplamento  $\text{O}^{2-}-\text{Yb}^{3+}$ .

No caso de transferência de energia  $\text{Te}^{4+} \rightarrow \text{Yb-O}$ , é de se esperar um aumento do calor gerado no vidro, enquanto que para a transferência Vidro  $\rightarrow$  Yb-O espera-se haver uma diminuição do mesmo. No entanto, como pode ocorrer tanto um quanto outro processo de transferência, o aumento ou a diminuição da geração de calor é decorrente, principalmente, da competição entre esses dois processos.



**Figura 61.** Diagrama de energia esquemático do  $\text{Te}^{4+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  e absorção do vidro TL dopado com  $\text{Yb}^{3+}$  e o possível processo de transferência de energia para a banda Yb-O observando a emissão no infravermelho sob excitação em 360 nm. Setas pontilhadas representa transições não-radiativa e setas preenchidas transições radiativas.

A Figura 62 traz a intensidade normalizada para as três emissões observadas no decorrer do estudo a emissão em 650 nm ( ${}^3T_{1u} \rightarrow {}^1A_{1g}$ ) e 980 nm ( ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ ) com excitação em 370 nm ( ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^3A_{1u}$ ) e a emissão em 466 nm ( ${}^3T_{2u} \rightarrow {}^1A_{1g}$ ) com excitação em 266 nm, todas em função das concentrações: 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 6,0 % molar de  $\text{Yb}^{3+}$ . É observado que a emissão da matriz diminui enquanto a emissão do  $\text{Yb}^{3+}$  ganha destaque, exibindo maior intensidade de emissão na amostra contendo 2,0% molar de íon dopante. Até a concentração de 2% de  $\text{Yb}^{3+}$  se observa muito boa correlação entre as emissões do vidro e do  $\text{Yb}^{3+}$ . Porém, para maiores concentrações e excitação mais para o UV, o vidro apresenta a emissão no visível a qual aumenta com a inserção do íon Yb. O máximo da emissão em 466 nm se observa na amostra com 3% molar de Yb, amostra essa que já apresenta um mínimo de emissão do  $\text{Yb}^{3+}$  no NIR. É como se no intervalo de baixa concentração de Yb (até 2%) houvesse interação do  $\text{Te}^{4+}$  com o  $\text{Yb}^{3+}$ , e para concentrações maiores de 3% de Yb, a emissão no NIR fosse comprometida devido à presença de  $\text{Yb}^{2+}$  que passa a emitir no azul. Essa emissão tem máximo para a amostra com 3% de Yb e diminui para a amostra mais dopada (6% Yb).



**Figura 62.** Intensidade normalizada da emissão em 650 nm e 980 nm com excitação em 370 nm e emissão em 466 nm com excitação em 266 nm.

#### 4.4. Referências

- BERTHEREAU, A.; FARGIN, E.; VILLEZUSANNE, A.; OLAZCUAGA, R.; LE FLEM, G. and DUCASSE, L. Determination of Local Geometries around Tellurium in  $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$  and  $\text{TeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  Oxide Glasses by XANES and EXAFS: Investigation of Electronic Properties of Evidenced Oxygen Clusters by *Ab Initio* Calculations. *Journal of solid state chemistry*. Vol. 126, p. 143–15, 1996.
- BLASSE, G.; DIRKSEN, G.J.; ABRIEL, W. The influence of distortion of the Te (IV) coordination octahedron on its luminescence. *Chem. Phys. Lett.* Vol. 136, p. 460-464, 1987.
- BLASSE, G.; DIRKSEN, G.J.; BERDOWSKI, P.A.M. Luminescence of a highly charged Mercury-like ion tellurium (IV). *Chem. Phys. Lett.* Vol. 112, p. 313-314, 1984.
- BOULON, G. Why so Deep Research on  $\text{Yb}^{3+}$  -Doped Optical Inorganic Materials? *J. Alloy. Compd.* Vol. 451, p. 1–11, 2008.
- CASSANJES, F.C. **Vidros a base de óxido de telúrio para dispositivos fotônicos**. Tese (Doutorado) UNESP-Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Química de Araraquara, Araraquara-SP, 2013.
- COSTA, F. B. **Investigação espectroscópica e estudo do mecanismo de conversão descendente de energia em vidros  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$  co-dopados com íons  $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$** . Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho- (Tese-Doutorado), Ilha Solteira, 2016.
- DAVIS, K.M.; AGARWAL, A.; TOMOZAWA, M.; HIRAO, K. Quantitative Infrared Spectroscopic Measurement of Hydroxyl Concentrations in Silica Glasses. *J. Non-Cryst. Solids*. Vol. 203, p. 27–36, 1996.
- DIEKE, G. H. and CROSSWHITE, H. M. The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths. *Applied Optics*. Vol. 2, p. 675-686, 1963.
- DONKER, H.; DEN-EXTER, M. J.; SMIT, W. M. A. and BLASSE, G. Luminescence of the  $\text{Te}^{4+}$  ion in  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$ . *J. Solid State Chem.* Vol. 83, p. 361-365, 1989.

DONKER, H.; SMIT, W. M. A. and BLASSE, G. On the luminescence of  $\text{Te}^{4+}$  in  $\text{A}_2\text{ZrCl}$ , (A = Cs, Rb) and  $\text{A}_2\text{SnCl}$ , (A = Cs, Rb, K). *J. Phys. Chem. Solids*. Vol. 50, p. 603-609, 1989.

DRUMMEN, P. J. H.; DONKER, H.; SMIT, W. M. A. and BLASSE, G. Jahn-Teller distortion in the excited state of tellurium (IV) in  $\text{Cs}_2\text{MCl}_6$  (M=Zr, Sn). *Chem. Phys. Lett.* v.144, p. 460-462, 1987.

DUAN, Q.; QIN, F.; WANG, D.; XU, W.; CHENG, J.; ZHANG, Z.; CAO, W. Quantum cutting mechanism in  $\text{Tb}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$  co-doped oxyfluoride glass. *J. Appl. Phys.* Vol. 110, p. 113503-1-113503-5, 2011.

EPSTEIN, R.; SHEIK-BAHAE, M. **Optical Refrigeration: Science and Applications of Laser Cooling of Solids**, 1st ed., Wiley-VCH, 2009.

FENG, X.; QI, C.; LIN, F.; HU, H. Tungsten-tellurite glass: a new candidate medium for  $\text{Yb}^{3+}$ -doping. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 256&257, p. 372-377, 1999.

GORDO, V.O. **Estudo das propriedades estruturais e ópticas do sistema vítreo  $80\text{TeO}_2$ - $20\text{WO}_3$  dopado com  $\text{Yb}_2\text{O}_3$** . Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho-Dissertação- (Mestrado em Ciências dos Materiais), Ilha Solteira, 2010.

HENKE, M.; PERBON, J.; KUCK, S. Preparation and Spectroscopy of  $\text{Yb}^{2+}$  Doped  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{YAlO}_3$ , and  $\text{LiBaF}_3$ . *J. Lumin.* Vol. 87, p. 49–51, 2000.

HUANG, C. **Rare earth Coordination Chemistry Fundamentals and Applications**. Peking University, China, 2010.

HUANG, Y.; WEI, P.; ZHANG, S. and JIN SEO, H. Luminescence Properties of  $\text{Yb}^{2+}$  Doped  $\text{NaBaPO}_4$  Phosphate Crystals. *J. Electroch. Soc.* Vol.158, p. H465-H470, 2011.

HUANG, X.; HAN, S.; HUANG, W. and LIU, X. Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters. *Chem. Soc. Rev.* Vol. 42, p. 173-201, 2013.

ISSLER, S.L.TORARDI, C.C. *J. Alloy Comp.* Vol. 54, p. 229, 1995.

KLÖPFEL, D.; HEIN, J.; KALUZA, M.C.; RÜSSEL, C. Effect of hydroxyl concentration on Yb<sup>3+</sup> luminescence properties in a peraluminous lithium-alumino-silicate glass. *Optical Materials Express*. Vol. 5, p.430-440, 2005.

KUHN, S.; TIEGEL, M., HERRMANN, A.; KÖRNER, J.; SEIFERT, R.; YUE, F.;

LI, Y.; WEI, X.; CHEN, H.; PAN, Y.; JI, Y. Near-Infrared downconversion through host sensitized energy transfer in Yb<sup>3+</sup>-doped Na<sub>2</sub>YMg<sub>2</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. *Physica B*. Vol. 478, p. 95-98, 2015.

LIMA, S.M.; ANDRADE, A.A.; LEBULLENGER, R.; HERNANDES, A.C.; CATUNDA, T.; BAESSO, M.L. Multiwavelength thermal lens determination of fluorescence quantum efficiency of solids: application to Nd<sup>3+</sup>-doped fluoride glass. *Appl. Phys. Lett.* Vol. 78, p. 3220-3222, 2001.

LIZZO, S.; E. KLEIN, P.; NAGELVOORT, N.; ERENS, R.; MEIJERINK; A.; BLASSE G. On the Quenching of the Yb<sup>2+</sup> Luminescence in Different Host Lattices. *J. Phys. Chem. Solids*. Vol. 58, p. 963–968, 1997.

MASAI, H.; YAMADA, Y.; OKUMURA, S.; KANEMITSU, Y. and YOKO, T. Photoluminescence of a Te<sup>4+</sup> center in zinc borate glass. *Optics Letters*. vol. 38, p.3780-3783, 2013.

MASAI, H.; YANAGIDA, T. Photoluminescence of ns<sup>2</sup>-type center-containing zinc borate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. Vol. 431, p. 83–87, 2016.

MILANESE, D.; GEBAVI, H.; LOUSTEAU, J.; FERRARIS, M.; SCHÜLZGEN, A.; LI, L.; PEYGHAMBARIAN, N.; TACCHEO, S.; AUZEL, F. Tm<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> co-doped tellurite glasses for short cavity optical fiber lasers: Fabrication and optical characterization. *Journal of Non-Crystalline Solids*. Vol. 356, p. 2378–2383, 2010.

MONTEIRO, A.A. **Estudo das propriedades ópticas, linear e não linear, e elétrica dos vidros da família Li<sub>2</sub>O-TeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>**. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho-Dissertação- (Mestrado em Ciências dos Materiais), Ilha Solteira, 2012.

POKHREL, M.; KUMAR, G.A.; BALAJI, S.; DEBNATH, R.; SARDAR, D. K. Optical characterization of  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  co-doped barium fluorotellurite glass. *Journal of Luminescence*. Vol. 132, p. 1910–1916, 2012.

SAKIDA, S.; HAYAKAWA, S. and YOKO, T. Part 2.  $^{125}\text{Te}$  NMR study of  $\text{M}_2\text{O}-\text{TeO}_2$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$  and  $\text{Cs}$ ) glasses. *J. Non-Cryst. Sol.* Vol. 243, p. 13-25, 1999.

SUMIDA, D.S.; FAN, T.Y. Effect of radiation trapping on fluorescence lifetime and emission cross section measurements in solid-state laser media. *Optics Letters*. Vol. 19, p.17, 1994.

TAKEBE, H.; MURATA, T.; MORINAGA, K. Compositional dependence of absorption and fluorescence of  $\text{Yb}^{3+}$  in oxide glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 79, p. 681–687, 1996.

TEN KATE, O.M.; HINTZEN, H.T.; DORENBOS, P. and VAN DER KOLK, E.  $\text{Yb}^{3+}$  Doped  $\text{LaSi}_3\text{N}_5$  and  $\text{YSi}_3\text{N}_5$  with Low Energy Charge Transfer for Near-Infrared Light-Emitting Diode and Solar Cell Application. *J. Mater. Chem.* Vol. 21, p. 89–94, 2011.

VERGEER, P.; VLUGT, T.J.H.; KOX, M.H.F.; DEN HERTOEG, M.I.; VAN DER EERDEN, J.P.J.M. e MEIJERINK, A. *Phys. Rev. B*. Vol. 71, 014119, 2005.

WANG, Y.; ZHOU, X.; SHEN, J.; ZHAO, X.; WU, B.; JIANG, S.; LI LI. Broadband Near-Infrared Down-Shifting by  $\text{Yb}-\text{O}$  Charge-Transfer Band in  $\text{Yb}^{3+}$  Singly Doped Tellurite glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 99, p. 115–120 2016.

WEI, X.; HUANG, S.; CHEN, Y.; GUO, C.; YIN, M.; XU, M. Energy transfer mechanisms in  $\text{Yb}^{3+}$  doped  $\text{YVO}_4$  near-infrared downconversion phosphor. *Journal of Applied Physics*. Vol. 107, p. 103-107, 2010.

WEI, X.; HUANG, S.; CHEN, Y.; GUO, C.; YIN, M.; XU, W. Energy transfer mechanisms in  $\text{Yb}^{3+}$  doped  $\text{YVO}_4$  near-infrared downconversion phosphor. *Journal of Applied Physics*. Vol. 107, p. 103107, 2010.

WÜRTH, C.; GRABOLLE, M.; PAULI, J.; SPIELES, M.; RESCH-GENGER, U. Relative and absolute determination of fluorescence quantum yields of transparent samples. *Nature Protocols*. Vol.8, p. 1535-1550, 2013.

YE, S.; TANABE, S.; JIANG, N.; WANG, D. Broadband spectral conversion due to cooperative and phonon-assistant energy transfer from ZnO to Yb<sup>3+</sup>. *Appl Phys B*. Vol. 108, p. 553–558, 2012.

YEN, W. M.; SHIONOYA, S. and YAMAMOTO, H. Phosphor Handbook 2nd ed. (CRC Press, 2007).

ZHANG, J.; DAI, S.; WANG, G.; ZHANG, L.; SUN, H.; HU, L. Investigation on upconversion luminescence in Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> codoped tellurite glasses and fibers. *Physics Letters A*. vol. 345, p. 409–414, 2005.

ZHOU, Y.; YIN, D.; ZHENG, S.; PENG, S.; QI, Y.; CHEN, F.; YANG, G. Improvement of 1.53  $\mu$ m emission and energy transfer of Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> co-doped tellurite glass and fiber. *Optical Fiber Technology*. Vol. 19, p. 507–513, 2013.

ZHOU, R.; WEI, X.; CHEN, Y.; DUAN, C.; YIN, M. Ultraviolet to near-infrared downconversion in Yb<sup>3+</sup>-doped Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub>. *Phys. Status Solidi B* Vol. 249, p. 818-823, 2012.



## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES

Os vidros, tanto a matriz pura quanto os dopados com  $\text{Yb}^{3+}$ , foram explorados pela caracterização óptica e estrutural por diversas técnicas experimentais. Os íons de  $\text{Yb}^{3+}$  inseridos no sistema vítreo TL, apresentaram maiores valores de eficiência quântica de fluorescência para a amostra com concentração de 0,5 % molar de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (> 90%) mostrando ser superiores aos relatados para outros vidros teluretos (~ 80%). Embora as amostras estudadas dopadas com  $\text{Yb}^{3+}$  apresentar impurezas de  $\text{OH}^-$  e interação matriz-íon pela energia de fônon da matriz, seus efeitos sobre a eficiência quântica de fluorescência não é tão forte, indicando que o vidro telurito TL podem ser sintetizados com concentração de  $\text{Yb}^{3+}$  maiores que  $1,6 \times 10^{21}$  íons/cm<sup>3</sup>. Este dado é interessante para o uso do íon de  $\text{Yb}^{3+}$  como ativador num sistema telurito co-dopado para aplicação em CFs para a correspondência espectral.

Pela investigação das características do vidro TL puro observou-se uma inesperada banda larga de emissão no intervalo de 500 a 750 nm. Esta emissão é característica da excitação de três níveis de energia do  $\text{Te}^{4+}$ , com duas bandas de emissão: uma em torno de 525 nm e outra em 650 nm, formando uma banda larga de emissão. Pela análise do comportamento desta emissão com o aumento da concentração de óxido de telúrio, nota-se que, para uma maior concentração de Telúrio, a coordenação bi-piramidal trigonal é abundante e esta estrutura passa a ser quebrada em estruturas menores com a adição do óxido modificador de rede. Essa modificação estrutural foi confirmada pelos dados de Raman. Uma saturação da luminescência é observada com o aumento da concentração de telúrio devido ao deslocamento da banda de absorção do vidro para maiores comprimentos de onda, impedindo que o íon  $\text{Te}^{4+}$  absorva. Com isso nota-se uma diminuição da emissão do vidro. No estudo da emissão do íon de  $\text{Te}^{4+}$  em função da concentração de telúrio no vidro, o sistema 70Te-30Li mostrou ser o mais interessante para aplicação em CFs, que os outros sistemas, por apresentar maior intensidade de absorção do íon de  $\text{Te}^{4+}$  e maior transparência óptica na região do UV. A eficiência quântica de

fluorescência da emissão no visível para a excitação em 360 nm do vidro 80Te-20Li foi de 64%, o que pode ser considerado como boa para aplicações ópticas, como em CFs.

Com a inserção de  $\text{Yb}^{3+}$  na matriz houve um aumento da emissão do íon, porém, uma diminuição da emissão do  $\text{Te}^{4+}$ . Pelos espectros de excitação observou-se que a banda de absorção no UV-Vis é a mesma para a emissão dos dois íons, reforçando que o Te transfere energia para o Yb. O tempo de vida do íon de  $\text{Te}^{4+}$  diminuiu com o aumento da concentração de  $\text{Yb}^{3+}$ , mostrando uma transferência de energia da matriz TL para o íon  $\text{Yb}^{3+}$ . Dois mecanismos de transferência de energia foram propostos para a observação da diminuição do calor quando há a adição de íons de  $\text{Yb}^{3+}$ , sob excitação em 360 nm: a transferência de energia pode ocorrer pela banda Yb-O e/ou através do mecanismo de transferência de energia cooperativa, o qual teve um valor de eficiência do processo igual a 96% para a amostra vítrea contendo 4,0% molar de  $\text{Yb}^{3+}$ .

Foi também observado uma banda larga de emissão com um máximo na região do azul sob excitação no ultravioleta, sugerindo ser a emissão de um nível do  $\text{Te}^{4+}$  que pode estar sendo evidenciada pelo fato da transparência do vidro aumentar com a adição dos íons de  $\text{Yb}^{3+}$ . Ou uma outra hipótese, e que precisa ser mais investigada, é que esta emissão pode ser devido a possível presença de  $\text{Yb}^{2+}$ , que surge pela redução de  $\text{Yb}^{3+}$  no processo de síntese.

A emissão dos íons de  $\text{Te}^{4+}$  em banda larga na região do visível e a eficiente transferência de energia para os íons de  $\text{Yb}^{3+}$ , observado no sistema vítreo 80Te-20Li, mostra que é possível a utilização desta matriz vítrea como material absorvedor em CFs para a conversão de energia solar em elétrica. Ademais, o material pode ser usado como dopagem com outro fósforo luminescente na região do azul para produção de LED's de luz branca.

Como perspectiva de estudos futuros, pauta-se a codopagem do sistema vítreo 70Te-30Li, com íons de  $\text{Yb}^{3+}$  na concentração molar igual a 2,0 % molar, que possuiu maior intensidade de emissão no infravermelho, juntamente com um íon absorvedor na região do visível, para maior aproveitamento da fração máxima da irradiância solar, melhorando ainda mais o processo conversão de energia solar em elétrica.

## **APÊNDICE: ARTIGO**

Fluorescence quantum yield of Yb<sup>3+</sup>-doped tellurite glasses determined by thermal lens spectroscopy