



FRANCINE BETTIO COSTA

**INVESTIGAÇÃO ESPECTROSCÓPICA E ESTUDO DO
MECANISMO DE CONVERSÃO DESCENDENTE DE
ENERGIA EM VIDROS $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$ CO-DOPADOS COM ÍONS
 Nd^{3+} E Yb^{3+}**

Ilha Solteira

2016



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

FRANCINE BETTIO COSTA

**Investigação espectroscópica e estudo do mecanismo de conversão
descendente de energia em vidros $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$ co-dopados com íons
 Nd^{3+} e Yb^{3+}**

Prof. Dr. João Carlos Silos Moraes
Orientador

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia - UNESP –
Campus de Ilha Solteira, para obtenção do título de Doutor
em Ciência dos Materiais.

Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada.

Ilha Solteira

2016

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

C837i Costa, Francine.
Investigação espectroscópica e estudo do mecanismo de conversão descendente de energia em vidros TeO₂-WO₃ co-dopados com íons Nd³⁺ e Yb³⁺. / Francine Costa. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2016
92 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2016

Orientador: João Carlos Silos Moraes
Inclui bibliografia

1. Espectroscopia. 2. Conversão descendente de energia. 3. Vidro telurito-tungstênio. 4. Neodímio. 5. Itérbio.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

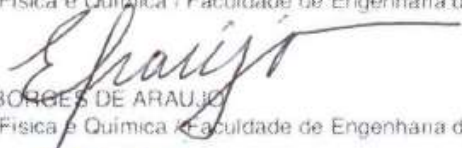
TÍTULO DA TESE: Investigação espectroscópica e estudo do mecanismo de conversão descendente de energia em vidros $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$ co-dopados com íons Nd^{3+} e Yb^{3+} .

AUTORA: FRANCINE BETTIO COSTA

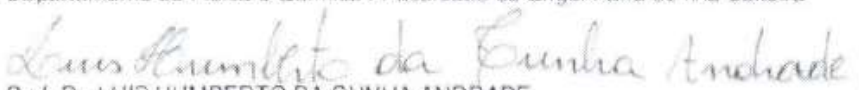
ORIENTADOR: JOAO CARLOS SILOS MORAES

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Doutora em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, pela Comissão Examinadora:


Prof. Dr. JOAO CARLOS SILOS MORAES
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Prof. Dr. EUDES BORGES DE ARAUJO
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Prof. Dr. ANTONIO CARLOS FERREIRA SERIDONIO
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Prof. Dr. LUIS HUMBERTO DA CUNHA ANDRADE
Coordenação de Física / Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul


Prof. Dr. JURANDIR HILLMANN ROHLING
Departamento de Física / Universidade Estadual de Maringá

Ilha Solteira, 22 de março de 2016

Aos meus pais, **Luiz Henrique Costa** e **Denise Bettio Costa**.

Ao meu irmão, **Luiz Henrique Bettio Costa**.

Aos meus avós **Waldomiro Bettio** (*in memoriam*) e **Apparecida Aise Bettio** (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, **Prof. Dr. João Carlos Silos Moraes**, pela amizade, paciência e orientação e experiências compartilhadas.

Aos **Profs. Dr. Luiz Antônio de Oliveira Nunes** (IFSC – USP), **Dr. Sandro Márcio Lima**, **Dr. Luis Humberto da Cunha Andrade** (UEMS – Dourados) e **Dr. Márcio da Silva Figueiredo** (UFGD – Dourados) pela colaboração, ensinamentos, discussões e amizade.

Ao **Prof. Dr. Ezequiel Costa Siqueira** (UTFPR - Ponta Grossa) pelos ensinamentos, principalmente ao longo do período de estágio docência, e amizade.

A todos os integrantes do **Grupo de Espectroscopia Óptica e Fototérmica** (UEMS – Dourados) pela recepção, colaboração e amizade.

Ao meu amigo, **Alex Otávio Sanchez**, pelo auxílio nas medidas de DTA.

Ao meu noivo, **Rafael Zadorosny**, pela paciência e incentivo.

A toda minha **Família** que ficou na torcida pela realização de mais esta etapa.

Ao **PPGCM-FEIS**, **Capes** e **CNPQ** pela bolsa concedida.

RESUMO

A busca por novas fontes renováveis de energia tem se tornado de grande apelo devido à necessidade de se reduzir os impactos ambientais. Esse interesse tem motivado a pesquisa e o desenvolvimento de células fotovoltaicas (CFs) mais eficientes e baratas. Assim, a energia solar fotovoltaica tem sido uma opção para se complementar e ampliar a geração de eletricidade. Entretanto, as células de silício cristalino (Si-c) disponíveis no mercado apresentam baixa eficiência de conversão da radiação luminosa em energia elétrica devida, principalmente, às perdas por incompatibilidade espectral entre as regiões de máxima emissão solar (região do visível - Vis) e de máxima eficiência fotovoltaica da célula de Si-c (região do infravermelho - IV). Para minimizar essas perdas e, conseqüentemente, melhorar a eficiência da CF, conversores descendentes de energia compostos por íons terras-raras são usados na conversão de fótons de alta energia (Vis) em fótons de menor energia (IV). Nesse ínterim, no presente trabalho foram estudadas as propriedades espectroscópicas dos íons neodímio (Nd^{3+}) e itérbio (Yb^{3+}) incorporados, como dopantes, no vidro telurito-tungstênio (TW). Tais propriedades foram obtidas a partir de medidas de difração de raios-X, densidade de massa, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, Raman, absorção óptica, luminescência, excitação, evolução temporal da luminescência e lente térmica. Este estudo foi dividido em duas etapas. Primeiramente, vidros TW dopados com Nd^{3+} foram preparados em diferentes atmosferas, i.e., uma atmosfera ambiente e outra rica em O_2 , para investigação da influência dos grupos hidroxilas (OH) nas propriedades espectroscópicas de amostras com diferentes concentrações de Nd^{3+} . A dependência com a concentração indicou que a transferência de energia do íon Nd^{3+} para o grupo OH foi desprezível e que a eficiência quântica luminescente do nível $^4\text{F}_{3/2}$ diminuiu com o aumento da concentração de Nd^{3+} . Posteriormente, vidros TW co-dopados com Nd^{3+} e Yb^{3+} foram preparados em atmosfera ambiente para investigação da correlação entre os íons Yb^{3+} e os mecanismos de conversão descendente de energia (CDE). Os resultados mostraram que a luminescência, oriunda do nível $^4\text{F}_{3/2}$, diminuiu com o aumento da concentração de íons Yb^{3+} . Simultaneamente, observou-se um aumento correspondente na emissão do Yb^{3+} e uma redução no calor gerado pela amostra. A transferência de energia $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ foi observada qualitativamente e a eficiência dessa transferência foi avaliada quantitativamente por valores do tempo de vida. Esses resultados indicam que o vidro TW co-dopado com íons Nd^{3+} e Yb^{3+} é um sistema com

potencial para ser usado como material conversor descendente de energia aplicado sobre as células fotovoltaicas de Si-c.

Palavras-chave: Espectroscopia. Conversão descendente de energia. Vidro telurito-tungstênio. Neodímio. Itérbio.

ABSTRACT

The demand for new and renewable energy sources has been of great appeal due to the reduction of environmental impacts. This interest has motivated the research and the development of more efficient and less expensive photovoltaic (PV) cells. Thus, the photovoltaic solar energy has been an option to complement and expand the generation of electricity. However, commercialized crystalline silicon cells present low conversion efficiency of the light irradiation energy into electric energy, mainly due to the spectral mismatch between the regions of maximum solar emission (visible spectrum) and of maximum PV cell efficiency, which is in infrared region. To minimize such losses and, consequently, improve the efficiency of PV cell, down-converters with rare-earth ions in their structure are used to convert the high energy photons (at the visible - Vis) into low energy photons (at the infrared - IR). Meanwhile, in the present work we study the spectroscopic properties of neodymium (Nd^{3+}) and ytterbium (Yb^{3+}) ions incorporated as dopants in a tellurite-tungsten (TW) glass matrix. The characterization of the samples were obtained from measurements of X-ray diffraction, mass density, Fourier transform infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, optical absorption, luminescence, excitation, temporal evolution of the luminescence and thermal lens. This study was divided into two stages. Primarily, Nd^{3+} -doped TW glasses were prepared in different atmospheres, i.e., an ambient atmosphere and in another rich in O_2 to investigate the influence of the hydroxyl (OH) groups in the spectroscopic properties of samples with different concentrations of Nd^{3+} . The results showed that the energy transfer from Nd^{3+} ion to the OH group was negligible. The concentration dependency indicated that the energy transference from the Nd^{3+} ion to the OH group was negligible. In addition, the luminescent quantum efficiency of $^4\text{F}_{3/2}$ level decreased with increasing of Nd^{3+} concentration. Subsequently, Nd^{3+} and Yb^{3+} co-doped TW glasses were prepared in ambient atmosphere to investigate the correlation between Yb^{3+} ions and down-conversion (DC) mechanisms. The results showed that the luminescence of the $^4\text{F}_{3/2}$ decreased as the concentration of Yb^{3+} was increased. Simultaneously, it was observed a corresponding increase in the emission of the Yb^{3+} and a reduction in the generated heat by the sample. The $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ energy transfer was observed qualitatively and the efficiency of such transfer was quantitatively evaluated by lifetime values. The results indicate that the co-doped TW

glasses by Nd^{3+} and Yb^{3+} are systems with potential to be used as down-converter material applied to the c-Si photovoltaics cells.

Keywords: Spectroscopy. Down-conversion process. Tellurite-tungsten glass. Neodymium. Ytterbium.

TRABALHOS PUBLICADOS

[1] Costa FB, Yukimitu K, Nunes LAO, Andrade LHC, Lima SM, Moraes JCS. Characterization of Nd³⁺-doped Tellurite Glasses with Low OH Content. *Materials Research*. 2015; 18:2-7.

[2] Costa FB, Yukimitu K, Nunes LAO, Figueiredo MS, Andrade LHC, Lima SM, Moraes JCS. Spectroscopic properties of Nd³⁺-doped tungsten–tellurite glasses. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2016; 88:54–59.

SUMÁRIO

Capítulo 1 – Introdução.....	14
1.1 – Motivação.....	14
1.2 – Objetivo.....	23
1.3 – Organização do trabalho.....	23
Capítulo 2 – Considerações Gerais.....	24
2.1 – Conceitos Teóricos Básicos.....	24
Íons terras-raras.....	24
Teoria de Judd-Ofelt.....	28
Transições não radiativas – Decaimento multifônon.....	30
Transferência de energia.....	31
Mecanismos de conversão descendente de energia.....	34
Íon Neodímio (Nd^{3+}).....	36
Íon Itérbio (Yb^{3+}).....	37
2.2 - Arranjos experimentais usados para a caracterização espectroscópica.....	38
Absorção óptica.....	38
Luminescência.....	39
Tempo de subida e de decaimento.....	40
Excitação.....	41
Lente Térmica.....	43
Capítulo 3 – Propriedades espectroscópicas de vidros teluritos-tungstênio dopados com Nd^{3+}	46
Resumo.....	46
Experimental.....	46
Resultados e discussão.....	49
Conclusão.....	63
Capítulo 4 – Alta eficiência de transferência de energia $Nd^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$ em vidro telurito-tungstênio: um conversor promissor para células solares.....	65

Resumo.....	65
Experimental.....	65
Resultados e discussão.....	67
Conclusão.....	80
 Apêndice A – Cálculo dos parâmetros de Judd-Ofelt.....	 81
 Referências Bibliográficas.....	 85

Capítulo 1 – Introdução

1.1 – Motivação

A indicação para que se promova o uso de fontes renováveis de energia é uma das medidas que vem sendo acordada por meio de um tratado internacional – Protocolo de Quioto – com a finalidade de reduzir as emissões de gases que provocam o efeito estufa (GEEs). Muitos especialistas em clima e atmosfera acreditam que o aumento da emissão de dióxido de carbono (CO₂), que foi cerca de 81% entre 1973 e 2009^[1] é, em boa parte, devido à queima de combustíveis fósseis. O uso de tais combustíveis, em muitas regiões onde se concentram intensa atividade industrial, grande número de veículos, usinas termoeletricas entre outros, tem provocado uma poluição ambiental acima dos padrões aceitáveis.

Um dos fatores que contribuiu para intensificar a utilização das fontes renováveis foi o acidente na usina nuclear de Fukushima, no Japão, em março de 2011, provocado pelo tsunami subsequente a um terremoto submarino. Após esse grave acidente, os programas nucleares de diversas nações foram revistos. Alguns países definiram cronogramas para abandonar essa forma de produção de eletricidade, como a Alemanha (previsão para 2022) e o Japão (2040)^[1,2]. As alternativas de substituição recaem, em boa parte, sobre as fontes renováveis, dado o condicionante de evitar o aumento das emissões de GEEs.

Em 2012, na cidade do Rio de Janeiro, foi realizada a Conferência das Nações Unidas sobre Desenvolvimento Sustentável (Rio+20)^[1], que reforçou o conceito de desenvolvimento sustentável e considerou fundamental o incremento do uso das fontes renováveis de energia. Estas, por sua vez, são frequentemente associadas à energia limpa, pois em comparação com os combustíveis fósseis, elas apresentam impactos ambientais reduzidos e praticamente não originam resíduos ou emissões de poluentes. A energia solar é considerada uma fonte renovável de energia, pois é inesgotável para os padrões humanos de utilização. Outros tipos de energia renovável são: hidrelétrica, eólica, oceânica, geotérmica e de biomassa^[1,2].

No Brasil, aproximadamente, 65%^[3] da energia elétrica produzida é oriunda de usinas hidrelétricas. Em virtude disso, a busca por novas fontes renováveis não tem sido tão acelerada como no resto do mundo. Entretanto, para o Brasil sustentar seu ritmo de crescimento e alcançar as grandes potências mundiais será necessário utilizar novas fontes de

energia para ampliar e/ou complementar a geração de eletricidade, considerando que a capacidade hídrica de geração de eletricidade no país está chegando ao limite.

A energia solar fotovoltaica (ESF) é uma opção viável e promissora para complementar e ampliar a geração de eletricidade, não somente no Brasil, mas no mundo. Em comparação com outros países que concentram a maior parte da geração fotovoltaica no mundo, o Brasil é privilegiado com elevadas taxas de irradiação solar em todas as regiões (Figura 1.1). A Alemanha é o país que mais usa a ESF e sua capacidade instalada é cerca de 25 GW^[4]. A melhor insolação da Alemanha é cerca de 3,5 kWh/m² por dia, disponível apenas em uma pequena parte ao sul do seu território, enquanto que o Brasil apresenta valores de insolação diária entre 4,5 e 6,0 kWh/m²^[2]. Dadas as dimensões territoriais e as elevadas taxas de irradiação solar brasileiras, é razoável esperar para o Brasil um potencial de geração fotovoltaica pelo menos dez vezes superior à capacidade instalada na Alemanha e o dobro de toda energia elétrica produzida hoje no Brasil^[2].

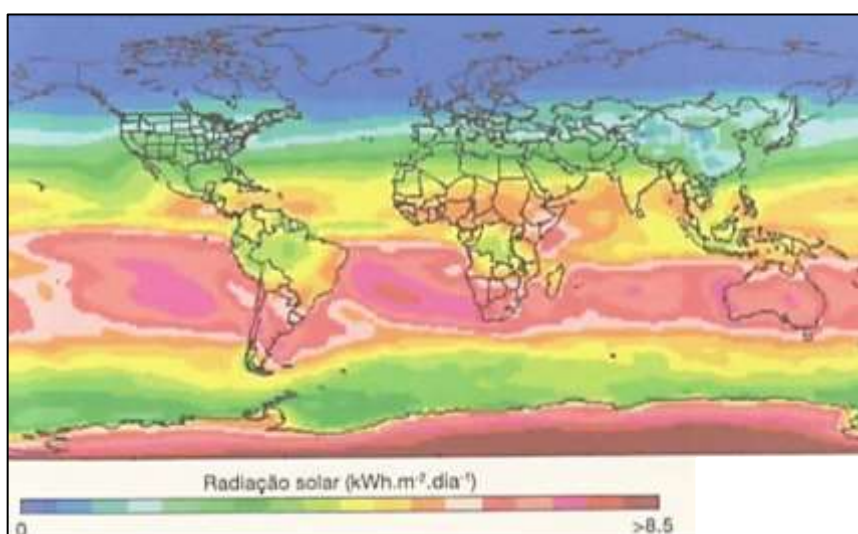


Figura 1.1: Radiação solar global, média na superfície para o mês de janeiro, entre 1984 e 1993.^[1]

Os sistemas fotovoltaicos tornam-se ainda mais vantajosos considerando a inflação do preço da energia elétrica. Uma residência ou empresa que instala um sistema fotovoltaico fica menos vulnerável aos aumentos de preços e mais autônoma em relação ao abastecimento de eletricidade por pelo menos 25 anos, que é o tempo mínimo de vida útil de um sistema fotovoltaico, conseguindo pagar o investimento com a energia produzida.

Contudo, além dos benefícios ambientais de uma fonte renovável, do aumento da disponibilidade de eletricidade e da diminuição em relação ao custo; a inserção da ESF no país impulsiona o desenvolvimento tecnológico, cria empregos e move a economia nacional.

No entanto, a ESF no Brasil ainda é embrionária. Entre 1994 e 2002, por meio do Programa de Desenvolvimento Energético de Estados e Municípios – Prodeem, foram instalados no Brasil, aproximadamente, 5 kWp (kilo-Watt-pico) de painéis fotovoltaicos em regiões isoladas, atendendo iluminação pública, bombeamento de água e, principalmente, escolas rurais^[5].

Em 2011, a empresa MPX colocou em operação, a primeira usina fotovoltaica comercial, com 1 MWp no município de Tauá – CE^[6] (Figura 1.2a). Baseada nessa iniciativa, a Agência Nacional de Energia Elétrica (Aneel) propôs uma chamada pública, a Chamada 013/2011, Projeto Estratégico: Arranjos técnicos e comerciais para inserção da geração solar fotovoltaica na matriz energética brasileira^[7], visando, entre outros itens, a instalação de uma usina solar fotovoltaica, conectada à rede de distribuição e/ou transmissão de energia elétrica, com capacidade instalada entre 0,5 e 3 MWp. Essa chamada resultou em 18 projetos aprovados^[8], entre eles, a Usina Fotovoltaica Cidade Azul (Figura 1.2b), de propriedade da Tractebel Energia, localizada em Tubarão – SC, que deu início à operação comercial em agosto de 2014 e é considerada, atualmente, a maior planta solar fotovoltaica em funcionamento no país, com capacidade instalada de 3 MWp, abastecendo cerca de 2,5 mil residências^[9].

**(a)****(b)**

Figura 1.2: (a) Primeira usina fotovoltaica comercial em operação, Tauá – CE^[10] e (b) usina fotovoltaica Cidade Azul, Tubarão – SC, considerada, atualmente, a maior em operação no Brasil^[11].

Em 2014 foi aprovado, pelo Ministério de Minas e Energia, o Plano Decenal de Energia Elétrica (PDE 2023), o primeiro a contar com a contratação de ESF, por meio de usinas centralizadas, como fonte alternativa para geração de energia, que prevê entre 2013 e 2023 a ampliação da capacidade instalada de geração de energia elétrica. As Figuras 1.3a e b ilustram a previsão da evolução da capacidade instalada por fonte de geração de energia entre os anos de 2013 e 2023, e indicam forte presença das fontes renováveis. A capacidade instalada da ESF sairá, praticamente, do zero em 2013 para atingir no final do decênio 3,5 GW de potência, representando 1,8% da capacidade instalada total^[12].

No ano de 2015, a ESF consolidou-se definitivamente na matriz elétrica brasileira. Ao todo, considerando os resultados dos 1º e 2º Leilões de Energia de Reserva (LER), realizados em 2015 mais o resultado do LER de 2014, já foram contratados 3.206,9 MWp em 94 empreendimentos a partir dessa fonte^[13].

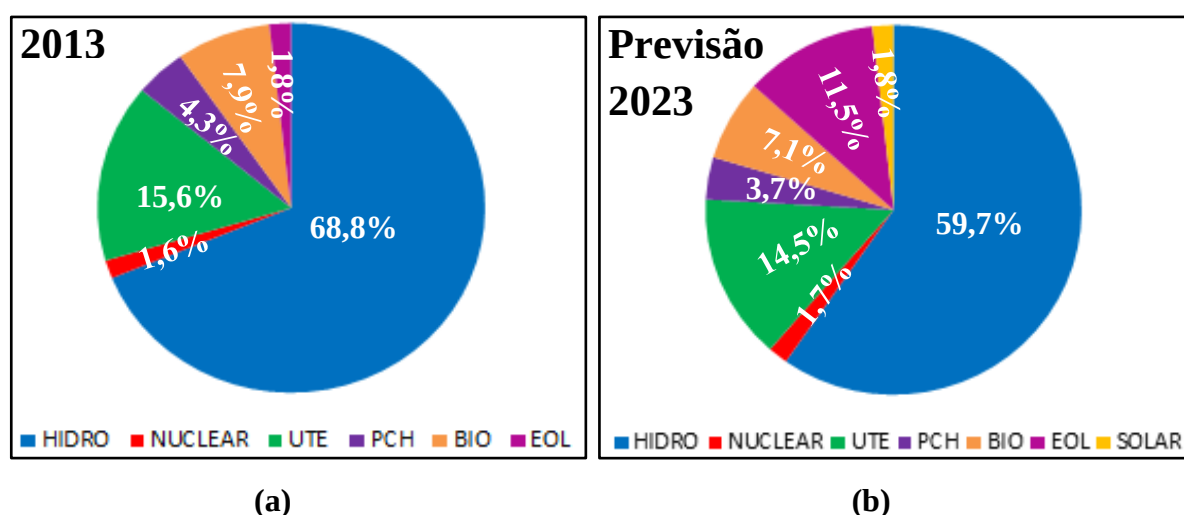


Figura 1.3: Participação das fontes de geração de energia no Brasil nos anos de (a) 2013 e (b) 2023 (previsão).

HIDRO = hidrelétrica, UTE = termelétrica, PCH = pequena central hidrelétrica, BIO = biomassa e EOL = eólica^[12].

Portanto, além dos incentivos para obtenção e instalação doméstica dos coletores solares como, por exemplo, linhas de crédito^[14] e isenção do ICMS por parte de alguns estados^[15], um grande investimento vem sendo feito para aumentar a produção de energia elétrica a partir da ESF.

A captura da energia solar e a conversão em energia elétrica são feitas por um dispositivo denominado célula fotovoltaica (CF), por meio do efeito fotovoltaico. Este efeito

foi observado, pela primeira vez em 1839, pelo físico francês, Alexandre Edmond Becquerel, que estava trabalhando com eletrodos metálicos imersos em uma solução eletrolítica quando notou o surgimento de pequena corrente elétrica ao expor os metais à luz. A continuidade das investigações levou ao desenvolvimento da primeira CF feita com selênio, pelo inventor americano Charles Fritts, em 1883. No entanto, esta célula não era útil para fins práticos, pois apresentava menos de 1% de eficiência na conversão de luz solar em eletricidade. Em 1940, um grande avanço na tecnologia de CFs foi feito por Russell Shoemaker Ohl, pesquisador de semicondutores da Bell Telephone Laboratories (Bell Labs). Ele notou em uma amostra de silício, contendo uma fissura, que a corrente elétrica fluía através da amostra quando esta era exposta à luz. Esta fissura, efetivamente, marcava a fronteira entre as regiões contendo diferentes níveis de impurezas, onde um lado foi dopado positivamente e o outro negativamente, formando uma junção p-n, a base de uma célula fotovoltaica. Ohl construiu a primeira CF de silício com eficiência de 1%. Treze anos depois, três cientistas que trabalhavam juntos na Bell Labs, Calvin Fuller, Gerald Pearson e Daryl Chapin, construíram uma CF de silício com eficiência de 6%. Eles visaram a melhoria da célula de silício por meio da observação das propriedades do semicondutor em função da adição de impurezas. Após algumas melhorias no projeto, eles ligaram várias células entre si e criaram a chamada “bateria solar”^[16]. A partir de então o interesse por fontes alternativas e limpas de energia tem motivado e impulsionado a pesquisa e o desenvolvimento de CFs mais eficientes e baratas.

As CFs convencionais constituintes dos painéis solares são fabricadas com elementos semicondutores, na sua grande maioria o silício (cerca de 95%) devido à disponibilidade de matéria prima para sua fabricação e o seu baixo custo de produção, que apresentam junção p-n a partir de dopagem^[2]. No entanto, para qualquer CF de junção p-n, a eficiência da conversão de energia em corrente elétrica é limitada pela energia de gap (E_g) do semicondutor utilizado em sua fabricação^[17]. A conversão da luz em corrente elétrica ocorre quando a energia do fóton incidente é maior ou igual à E_g do semicondutor, de modo que pares elétron-buraco são gerados pela absorção dos fótons no interior do material. Os elétrons e os buracos gerados são acelerados em sentidos opostos pelo campo elétrico da junção p-n, produzindo corrente elétrica^[1].

As células de silício cristalino (Si-c) ($E_g \cong 1,12 \text{ eV} \cong 1 \text{ } \mu\text{m}$) disponíveis no mercado podem atingir uma eficiência de conversão de até 15%^[2]. Em 1961, Shockley e Queisser^[18] estimaram o limite teórico da eficiência da mesma em $\sim 30\%$. Um dos principais motivos que

contribui para a baixa eficiência de conversão desta célula é a incompatibilidade espectral entre as regiões de máxima emissão solar (~ 580 nm) e de máxima eficiência fotovoltaica (~ 980 nm) da célula de Si-c (Figura 1.4), representando $\sim 70\%$ das perdas totais^[19].

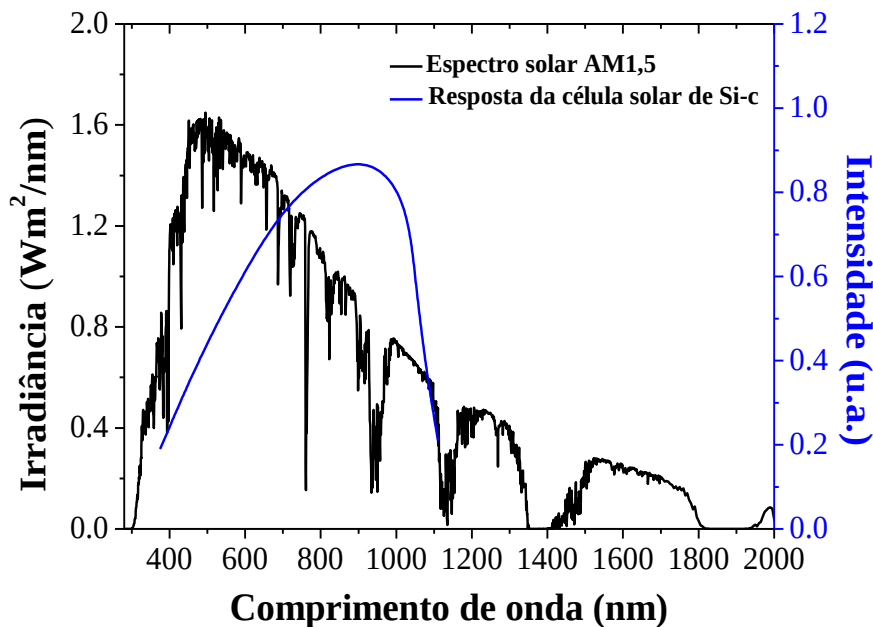


Figura 1.4: Espectro solar AM1,5 e da curva de resposta da célula fotovoltaica de Si-c^[20].

Os principais mecanismos de perdas decorrentes desta incompatibilidade espectral são as perdas por transparência e por termalização da rede, representadas por 18,5 e 47%^[19], respectivamente, das perdas totais na célula de Si-c. A perda por transparência ocorre quando fótons com menor energia que a E_g da célula não são absorvidos, ou seja, os comprimentos de onda maiores que 1100 nm são transparentes para a célula sendo, então, transmitidos. A perda por termalização é gerada após a absorção de um fóton (região do ultravioleta-visível (UV-Vis)) com energia muito maior que a E_g da célula, na qual o excesso de energia é perdido na forma de calor (via multifônons)^[21,22]. Esta perda é mais crítica para comprimentos de onda menor que 600 nm, onde a intensidade do espectro solar é maior.

Há uma abordagem para melhorar a eficiência da CF que consiste em converter a luz solar para que o máximo de emissão do espectro solar acople com o máximo de resposta da CF, minimizando as perdas por incompatibilidade espectral^[17]. Essa conversão pode ser feita por meio de diferentes processos: conversão ascendente de energia (CAE) e conversão descendente de energia (CDE). O processo de CAE consiste na conversão de fótons de baixa

energia em fótons de alta energia, ou seja, dois ou mais fótons do espectro solar com energia menor que a E_g da célula são convertidos em um fóton com energia aproximadamente igual à da E_g , contribuindo para a minimização das perdas por transparência^[21]. O processo de CDE consiste na conversão de um fóton de alta energia em fótons de menor energia (região de maior eficiência da CF), ou seja, um fóton UV-Vis pode ser convertido em fótons no infravermelho (IV), contribuindo para a minimização das perdas por termalização da rede^[22].

Em 2002, Trupke et al.^[23] mostrou que um material CDE em combinação com uma CF de Si-c pode minimizar as perdas de energia devido à termalização, alcançando um limite teórico para a eficiência de conversão de até 40%. Logo, o interesse em desenvolver materiais que gere CDE vem crescendo. A proposta tem sido desenvolver um material CDE que possa ser depositado sobre as CFs de Si-c já existentes e instaladas de acordo com a Figura 1.5, onde a primeira camada seria de material CDE, responsável pela conversão dos fótons de maior energia (UV-Vis) em fótons de menor energia (IV), região de maior eficiência da CF de Si-c, e a segunda camada seria a CF que absorve a luz convertida pelo material CDE e a fração de fótons no IV^[17].

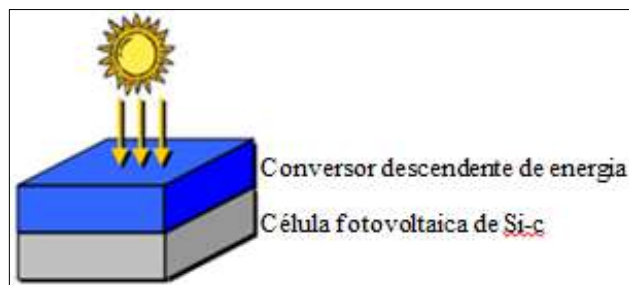


Figura 1.5: Esquema de uma célula fotovoltaica de Si-c com uma camada de material conversor descendente de energia^[17].

Atualmente, há grande interesse no desenvolvimento de materiais conversores de energia dopados com íons terras-raras trivalentes (TRs³⁺), pois eles possuem uma rica estrutura de níveis de energia exibindo transições fluorescentes que representam quase toda região Vis e IV do espectro eletromagnético^[24], além de apresentarem processo CDE mediado pela transferência de energia entre os níveis^[25], tornando-se candidatos promissores para que a conversão espectral seja eficiente.

Portanto, para o desenvolvimento de um material CDE, neste trabalho, foram escolhidos os íons itérbio (Yb³⁺) e neodímio (Nd³⁺) como dopantes. A escolha do Yb³⁺ foi

pelo fato dele apresentar uma emissão por volta de 0,95-1,10 μm (1,30-1,13 eV)^[26,27], caracterizada pela transição entre os níveis $^2F_{5/2}$ e $^2F_{7/2}$ (Figura 1.7a), coincidente com a E_g da CF de Si-c ($\cong 1,2$ eV); enquanto que a escolha do Nd^{3+} foi pelo fato da energia do seu nível emissor $^4F_{3/2}$ estar localizada levemente acima do nível emissor $^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} (Figura 1.6a) e por apresentar uma forte banda de absorção em torno de 580 nm (transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$)^[27], onde o espectro solar possui máxima intensidade, atuando como absorvedor eficiente da luz solar, tornando o par $\text{Nd}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ adequado para o processo CDE, pois a transferência de energia entre os íons Nd^{3+} e Yb^{3+} é favorecida devido à ressonância entre os níveis.

A conversão de um fóton UV-Vis, absorvido pelo Nd^{3+} , em um ou mais fótons de energia no IV, emitidos pelos íons Yb^{3+} , destacam o potencial destes materiais em aumentar a eficiência das CFs de Si-c. A Figura 1.6b mostra o espectro solar e a curva de resposta da célula fotovoltaica de Si-c, bem como os comprimentos de onda de absorção do Nd^{3+} e absorção e emissão do Yb^{3+} .

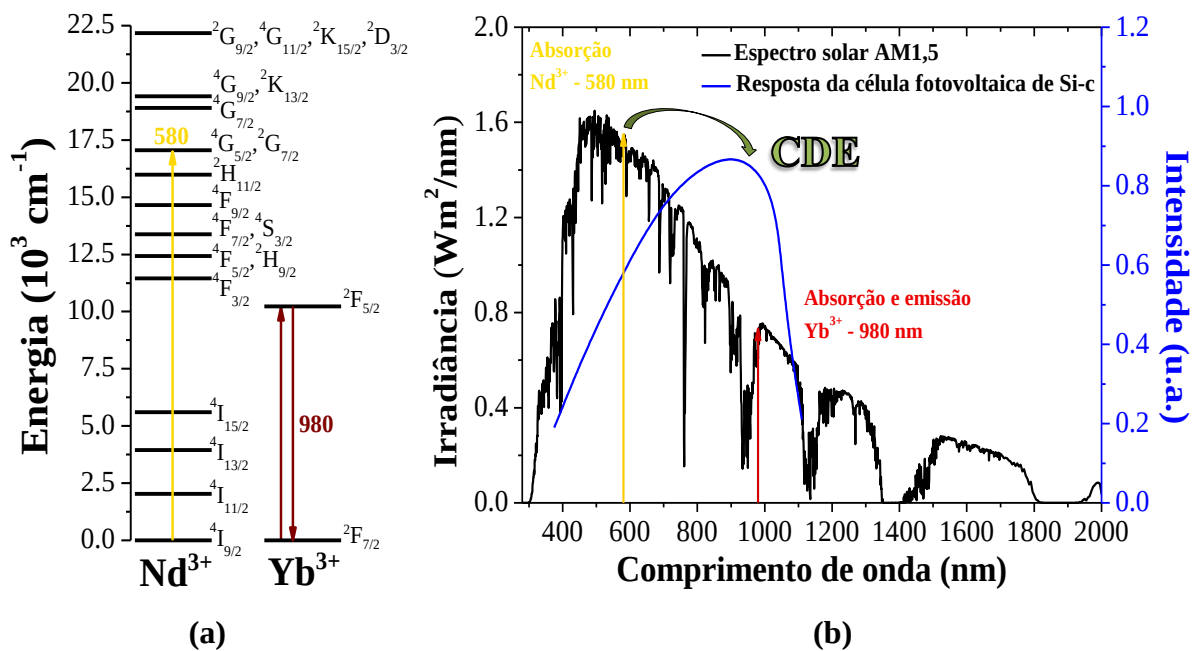


Figura 1.6: (a) Diagrama de níveis de energia dos íons Nd^{3+} e Yb^{3+} e (b) representação do processo de conversão descendente de energia no espectro solar juntamente com a resposta típica de uma célula fotovoltaica de Si-c^[20].

Reisfeld^[28] reporta a possibilidade de usar vidros como material hospedeiro de íons Nd^{3+} e Yb^{3+} para conversores solares luminescentes. Borrero-González et. al.^[29,30] estudou o processo CDE nos pares Nd^{3+} - Yb^{3+} incorporados em diferentes matrizes vítreas. Ele verificou que após a excitação do Nd^{3+} em 325 nm, pode ocorrer corte quântico (*quantum cutting*), por meio da transferência de energia do Nd^{3+} para o Yb^{3+} , em duas etapas (i) $\text{Nd}^{3+}:^4\text{D}_{3/2} \rightarrow ^4\text{G}_{7/2}$; $\text{Yb}^{3+}:^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ e (ii) $\text{Nd}^{3+}:^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$; $\text{Yb}^{3+}:^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2}$ para o vidro $\text{PbF}_2\text{-GaF}_3\text{-InF}_3\text{-ZnF}_2\text{-CaF}_2\text{-YbF}_3\text{-NdF}_3$ ^[29] (energia de fônon $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$) e em três etapas (i) $\text{Nd}^{3+}:^4\text{D}_{3/2} \rightarrow ^4\text{G}_{7/2}$; $\text{Yb}^{3+}:^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$, (ii) $\text{Nd}^{3+}:^2\text{G}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$; $\text{Yb}^{3+}:^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2}$ e (iii) $\text{Nd}^{3+}:^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$; $\text{Yb}^{3+}:^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2}$ para o vidro $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ ^[30] (energia de fônon $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$), explicando a emissão em 980 nm, associada ao íon Yb^{3+} .

A proposta de trabalhar com a matriz vítrea a base de telúrio (TeO_2) é devido à mesma apresentar propriedades interessantes quando comparadas às de outros vidros óxidos hospedeiros de íons TRs como, por exemplo: alto índice de refração (1,8-2,3) quando comparado ao dos silicatos (1,46), que leva à maior probabilidade de transições radiativas^[31,32,33]; baixa energia de fônon ($600\text{-}850 \text{ cm}^{-1}$) quando comparada à dos silicatos ($1000\text{-}1100 \text{ cm}^{-1}$), fosfatos ($1100\text{-}1350 \text{ cm}^{-1}$) e boratos ($1350\text{-}1480 \text{ cm}^{-1}$), que reduz a probabilidade de transições não radiativas, contribuindo para o aumento da eficiência quântica^[31,32,34]; ampla faixa de transmissão ($0,35\text{-}6 \mu\text{m}$)^[35,36] quando comparada à dos silicatos ($0,2\text{-}3 \mu\text{m}$)^[31,35]; capacidade de incorporar grandes concentrações de íons TRs sem que seja induzida a cristalização^[37]. No entanto, TeO_2 puro não forma vidro, tornando-se necessária a adição de um óxido modificador^[38]. A escolha da adição de WO_3 , como óxido modificador, aos vidros teluritos foi por ele proporcionar um aumento na janela de transmissão IV^[39]. Porém, quando comparado a outros vidros teluritos, apresenta valor de energia de fônon levemente maior (942 cm^{-1})^[40].

Entretanto, os vidros teluritos-tungstênio (TW), quando fundidos em atmosfera ambiente, apresentam grande quantidade de grupos hidroxilas (OH)^[41]. Esses grupos são indesejáveis, pois possuem fortes e amplas bandas de absorção IV, entre 2600 e 3700 cm^{-1} ^[42], reduzindo significativamente a transmissão nesta região espectral, promovendo a perda de energia via fônons, reduzindo o tempo de vida luminescente e diminuindo a eficiência quântica^[36,43]. Vários métodos de redução dos grupos OH presentes nos vidros vem sendo explorados, como por exemplo: secagem dos óxidos, fusão a vácuo, injeção de gases, tratamentos com flúor^[44,45].

Então, para investigar a influência dos grupos OH nas propriedades espectroscópicas, foi proposta a preparação dos vidros em atmosferas: ambiente (Amb) e rica em oxigênio (O_2). O estudo para a escolha da melhor concentração de íons Nd^{3+} e Yb^{3+} incorporados na matriz vítrea foi dividido em duas etapas. Na primeira etapa, a matriz TW foi dopada com várias concentrações de Nd_2O_3 , para que fosse encontrada a concentração que apresentasse melhores propriedades espectroscópicas para este tipo de aplicação. Na segunda etapa, após escolhida a concentração de Nd_2O_3 , esta foi fixada, para então o sistema ser co-dopado com várias concentrações de Yb_2O_3 .

Portanto, levando em consideração a busca por novas fontes renováveis de energia, as elevadas taxas de irradiação solar, a disponibilidade de matéria-prima para fabricação de CFs de Si-c e o seu baixo custo de produção, a ideia foi viabilizar um material CDE que sobreposto às CFs de Si-c proporcionasse grandes avanços na eficiência de conversão fotovoltaica, tema de grande importância para o Brasil.

1.2 – Objetivo

O objetivo deste trabalho foi estudar as propriedades espectroscópicas dos íons Nd^{3+} e Yb^{3+} incorporados, como dopantes, nos vidros teluritos-tungstênio (TeO_2-WO_3), focando no processo de conversão descendente de energia e mecanismos de transferência; bem como investigar a influência dos grupos OH nessas propriedades e analisar a concentração de dopantes que melhor contribui para o aumento da eficiência das CFs de Si-c.

1.3 – Organização do trabalho

No presente capítulo são apresentados a motivação e os objetivos desse trabalho. No capítulo 2 são apresentados os conceitos teóricos básicos e os detalhes experimentais. Os resultados obtidos para os vidros TW dopados com Nd^{3+} e para os vidros TW co-dopados com Nd^{3+} e Yb^{3+} são apresentados nos capítulos 3 e 4, respectivamente, no formato de artigo. Os títulos apresentados nos capítulos 3 e 4 são os mesmos dos artigos publicado e submetido, respectivamente.

Capítulo 2 – Considerações Gerais**2.1 – Conceitos teóricos básicos**

Considerando que este trabalho é essencialmente experimental, este tópico apresenta um breve resumo dos conceitos básicos necessários para análise e compreensão dos resultados.

Íons terras-raras

Os íons terras-raras (TRs), quando adicionados em um material hospedeiro, atuam como centros luminescentes. O principal efeito dos centros luminescentes é introduzir novos níveis de energia dentro da banda de gap da matriz hospedeira, de modo que as transições entre esses níveis produzam novas bandas de absorção e emissão^[46], tornando-os relevantes para uma variedade de aplicações, tais como: lasers, amplificadores e conversores solares. Entre os íons TRs, os mais comumente usados para esses tipos de aplicações são os íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}).

Os íons Ln^{3+} possuem configuração eletrônica $5s^2 5p^6 4f^n$, onde n é o número de elétrons da subcamada $4f$ incompleta e varia de 1 (Ce^{3+}) até 13 (Yb^{3+}) (Tabela 2.1). Os elétrons desta subcamada são, de fato, os elétrons de valência responsáveis pelas transições ópticas e se encontram blindados pelos elétrons externos $5s$ e $5p$ de configurações menos energéticas $5s^2 5p^6$. Este efeito de blindagem faz com que os elétrons de valência dos íons Ln^{3+} sejam fracamente afetados pelos íons ligantes da matriz hospedeira.

Tabela 2.1: Número de elétrons (n) na subcamada $4f$ para cada íon lantanídeo trivalente.

Íon (Ln^{3+})	N	Íon (Ln^{3+})	n
Cério (Ce^{3+})	1	Térbio (Tb^{3+})	8
Praseodímio (Pr^{3+})	2	Disprósio (Dy^{3+})	9
Neodímio (Nd^{3+})	3	Hólmio (Ho^{3+})	10
Promécio (Pm^{3+})	4	Érbio (Er^{3+})	11
Samário (Sm^{3+})	5	Túlio (Tm^{3+})	12
Európio (Eu^{3+})	6	Ítérbio (Yb^{3+})	13
Gadolínio (Gd^{3+})	7		

A configuração $4f$ tem sua degenerescência quebrada pela interação eletrostática entre os elétrons de valência, pela interação spin-órbita somada a esses elétrons (ambas manifestadas no íon livre) e pela interação desses elétrons com o campo ligante (Figura 2.1). No entanto, em função do efeito de blindagem, quando os íons Ln^{3+} são incorporados na matriz, os níveis de energia do íon livre são levemente perturbados pela interação com o campo ligante, ou seja, os estados, $^{2S+1}L_J$, associados ao íon livre (onde S e L são os momentos angulares de spin e orbital e $J = L + S$) sofrem um deslocamento e um desdobramento adicional, da ordem de $\sim 10^2 \text{ cm}^{-1}$ [47]. Como esses deslocamento e desdobramento são muito menores do que os provocados pela interação spin-órbita, os espectros ópticos dos íons Ln^{3+} são bastante similares aos espectros esperados para íons livres.

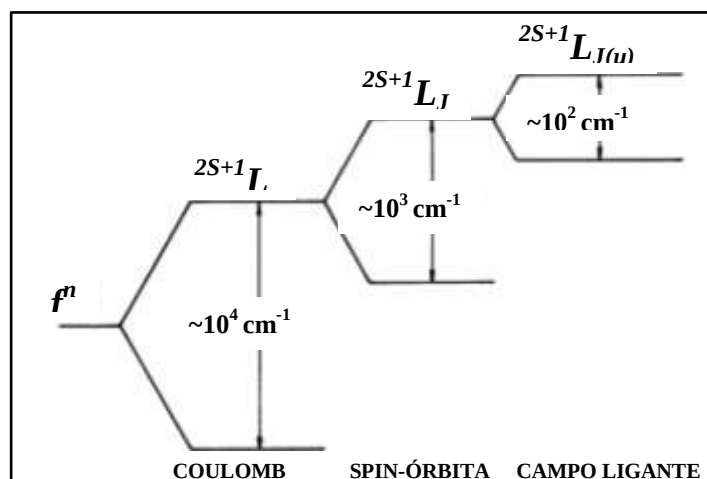


Figura 2.1: Diagrama esquemático do desdobramento dos níveis de energia dos íons lantanídeos trivalentes devido às interações eletrostática, spin-órbita e campo ligante.

A Figura 2.2 mostra a rica estrutura dos níveis de energia provenientes da configuração $4f^n$ dos íons Ln^{3+} , por meio de um diagrama chamado de “diagrama de Dieke”[48], os quais originam absorções e emissões em diferentes comprimentos de onda, desde a região do ultravioleta até a região do infravermelho. Neste diagrama os níveis emissores de luz são enfatizados por um semicírculo logo abaixo deles, a largura de cada estado $^{2S+1}L_J$ indica a ordem de magnitude do campo ligante e o centro de gravidade de cada multipletto dá a localização aproximada, correspondente ao nível de energia do íon livre[46].

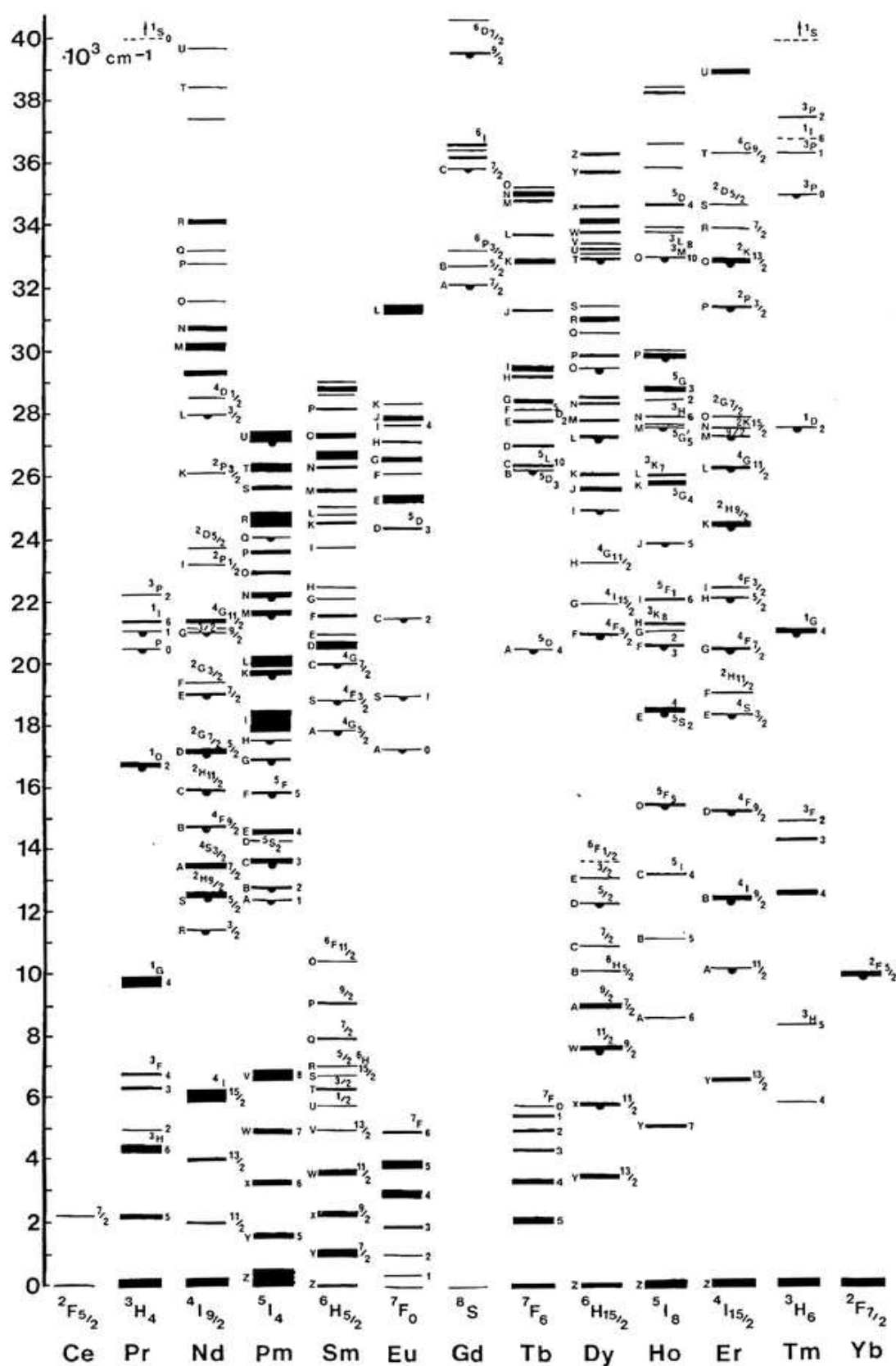


Figura 2.2: Diagrama de Dieke dos níveis de energia observados para os íons lantanídeos trivalentes^[48]. Os níveis emissores de luz são enfatizados por um semicírculo logo abaixo deles, a largura de cada estado $^{2S+1}L_J$

indica a ordem de magnitude do campo ligante e o centro de gravidade de cada multipletto dá a localização aproximada, correspondente ao nível de energia do íon livre^[46].

O espectro de absorção dos íons TRs³⁺ consiste de intensas linhas correspondentes às transições entre os subníveis de estados $^{2S+1}L_J$ (resultantes da interação do íon TR³⁺ com o campo ligante) dentro da configuração eletrônica $4f^n$. A Figura 2.3a mostra um exemplo de como empregar o diagrama de Dieke para interpretar o espectro de absorção do íon Nd³⁺ incorporado. As estreitas bandas de absorção óptica (linhas) apresentadas no espectro de absorção, correspondem às transições do subnível do estado fundamental, $^4I_{9/2}$, para subníveis dos estados excitados $^{2S+1}L_J$.

Além disso, o diagrama de Dieke fornece informações úteis com as quais pode-se prever, grosseiramente, o espectro de emissão dos níveis emissores dos íons TRs³⁺. A Figura 2.3b mostra o espectro de emissão no infravermelho (IV), na faixa de 800 - 1350 nm, do íon Nd³⁺ incorporado. As linhas apresentadas no espectro de emissão correspondem às transições do estado $^4F_{3/2}$ para os subníveis dos três estados terminais 4I_J ($J = 13/2, 11/2$ e $9/2$).

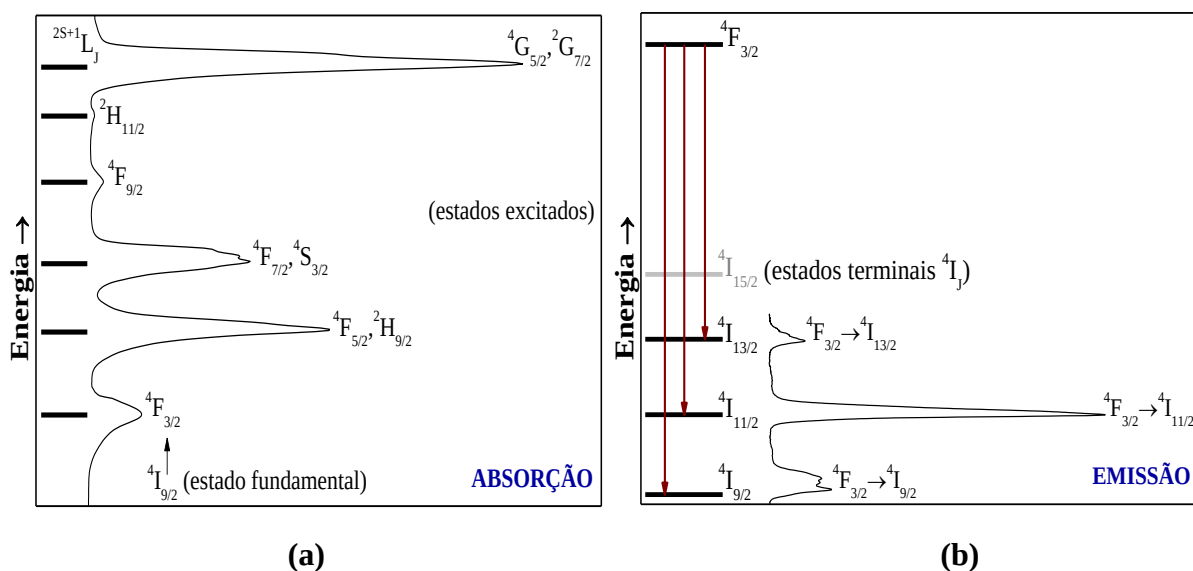


Figura 2.3: (a) Espectro de absorção (lado direito) e parte do diagrama de Dieke (lado esquerdo) e (b) espectro de emissão (lado direito) e parte do diagrama de Dieke (lado esquerdo) correspondentes ao íon Nd³⁺ incorporado.

No entanto, as teorias existentes próximo a meados do século XX não explicavam as intensas linhas observadas em materiais dopados com íons TRs³⁺, pois, de acordo com a regra

Laporte, as transições $f \rightarrow f$ são proibidas via dipolo elétrico por possuírem configurações de mesma paridade; e as transições via dipolo magnético, apesar de serem permitidas, são muito fracas (da ordem de $\sim 10^5$ vezes menor que as transições via dipolo elétrico)^[46]. Em 1945, Broer et al.^[49] concluíram que as transições via dipolo elétrico eram possíveis e predominantes nos íons TRs^{3+} , pois, os estados $4f^n$ não são puros, mas sim uma mistura com estados de paridades opostas do campo ligante cuja simetria não apresenta centro de inversão, de tal forma que as transições passam a ser permitidas via mecanismo de dipolo elétrico forçado.

Teoria de Judd-Ofelt

A teoria de Judd-Ofelt (JO)^[50,51] descreve um método semi-empírico, que quantifica as ideias formuladas por Broer et al.^[49], comumente usado para estimar as probabilidades de transição radiativa (W_R) dos níveis de energia e o tempo de vida radiativo (τ_{JO}) de um determinado estado excitado dos íons TRs^{3+} .

A força de oscilador total calculada (f_{total}^{calc}), para cada uma das transições consideradas, pode ser estimada por:

$$f_{total}^{calc} = \frac{8\pi^2 m_e}{3he^2 n^2 (2J+1)} \frac{\nu}{\left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |< aJ \| U^{(\lambda)} \| a'J' >|^2 + n^3 \left(\frac{eh}{4\pi m_e c} \right)^2 |< aJ \| L + 2S \| a'J' >|^2 \right]} \quad (2.1)$$

onde m_e é a massa do elétron; ν é a frequência da transição correspondente; h é a constante de Planck; J é o momento angular total; e é a carga do elétron e n é o índice de refração do meio em que o íon TR^{3+} está incorporado. O primeiro termo dentro dos colchetes representa a intensidade de linha para mecanismos de dipolo elétrico forçado e o segundo termo representa a intensidade de linha para o mecanismo de dipolo magnético.

No entanto, embora as transições via dipolo magnético sejam permitidas, sua contribuição é muito pequena, o que leva a assumir que as transições do íon Nd^{3+} são dadas, puramente, via mecanismo de dipolo elétrico forçado. Logo, a força de oscilador calculada pode ser dada por:

$$f_{de}^{calc} = \frac{8\pi^2 m_e}{27h} \frac{(n^2+2)^2}{n} \frac{\nu}{(2J+1)} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |< aJ \| U^{(\lambda)} \| a'J' >|^2 \quad (2.2)$$

onde Ω_λ ($\lambda = 2, 4$ e 6) são os chamados parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt e $|\langle aJ \| U^{(\lambda)} \| a'J' \rangle|^2$ são os elementos de matriz reduzidos, calculados por Carnall^[52] para cada transição dos íons TR^{3+} , os quais não dependem significativamente da matriz hospedeira, onde a e a' simbolizam todos os números quânticos necessários para definir os estados J e J' .

Para obter os parâmetros de intensidade de JO, a força de oscilador calculada (f_{de}^{calc}) é assumida ser igual à força de oscilador experimental. A força de oscilador (f_{exp}) para cada transição $J \rightarrow J'$ pode ser determinada experimentalmente, sendo necessários o espectro de absorção do íon TR^{3+} incorporado na matriz e o número de íons TR^{3+} por cm^3 , de acordo com:

$$f_{exp} = \frac{m_e c}{\pi e^2 N} \int \alpha(\nu) d\nu \quad (2.3)$$

onde c é a velocidade da luz, N é o número de íons TR^{3+} por cm^3 e $\int \alpha(\nu) d\nu$ é a área da banda de absorção, sendo α o coeficiente de absorção e ν a frequência média da banda.

Igualando as equações 2.2 e 2.3, obtém-se um sistema superestimado de equações, no qual o número de equações é igual ao número de bandas de absorção medidas e o número de incógnitas é igual a 3 (Ω_2, Ω_4 e Ω_6). A solução desse sistema de equações é realizada por meio do método de mínimos quadrados otimizando o conjunto de parâmetros Ω_λ .

Esses parâmetros de intensidade podem ser usados no cálculo de probabilidade de transição radiativa (W_R). A probabilidade de transição radiativa via dipolo elétrico forçado entre dois níveis é dada por:

$$W_R(a'J'; aJ) = \frac{64\pi^4 \nu^3}{3h(2J+1)c^3} \frac{n(n^2+2)^2}{9} e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda |\langle a'J' \| U^{(\lambda)} \| aJ \rangle|^2 \quad (2.4)$$

Com os valores das probabilidades de transição radiativa em mãos, calcula-se o tempo de vida radiativo (τ_{JO}) do nível emissor de acordo com:

$$\tau_{JO} = \frac{1}{\sum_J W_R(a'J'; aJ)} \quad (2.5)$$

onde o termo no denominador é a soma das probabilidades de transição para todos os níveis abaixo do nível emissor.

A eficiência quântica da fluorescência (η_{JO}) é obtida a partir da relação entre os tempos de vida experimental (τ_{exp}), que considera processos radiativos e não radiativos, e calculado (τ_{JO}), que considera apenas processos radiativos, de acordo com:

$$\eta_{JO} = \frac{\tau_{exp}}{\tau_{JO}} \quad (2.6)$$

Da Teoria de Judd-Ofelt^[53], algumas regras de seleção foram derivadas para transições via dipolo elétrico entre os estados $4f^n$ em íons TRs³⁺:

- $\Delta J \leq 6$; $\Delta S = 0$ e $\Delta L \leq 6$.
- Para íons com um número par de elétrons:
 - (i) $J = 0 \leftrightarrow J' = 0$ (transição proibida);
 - (ii) $J = 0 \leftrightarrow J'$ ímpar (transições fracas);
 - (iii) $J = 0 \leftrightarrow J' = 2, 4, 6$ (devem ser transições intensas).

Transições não radiativas – Decaimento multifônon

Uma vez que um centro foi excitado, é conhecido que além da luminescência, há a possibilidade de decaimento não radiativo, que é um processo em que o centro pode atingir o estado fundamental por outros mecanismos sem que ocorra a emissão de fótons. O processo de decaimento mais importante que compete com o decaimento radiativo é o de decaimento multifônon^[46] (as transições radiativas e não radiativas competem entre si, podendo diminuir, significativamente, a eficiência quântica).

O diagrama de Dieke (Figura 2.2) mostra os níveis emissores e uma variedade de níveis não emissores de luz para os íons Ln³⁺. Nos níveis não emissores, a taxa não radiativa é dominante sobre a taxa radiativa e não há emissão direta. A energia pode ser dissipada via emissão de fônons (modos vibracionais quantizados da rede ao redor do íon Ln³⁺).

A taxa não radiativa de um nível excitado para um íon Ln³⁺ está fortemente relacionada com a separação entre este nível e o nível posicionado logo abaixo - “gap de energia”. Estudos sistemáticos mostraram que a taxa de decaimento multifônon (W_{MF}), de um dado nível de energia, diminui exponencialmente com o aumento do gap de energia correspondente^[46]. Esta lei experimental é conhecida como a lei do “gap de energia”, e é dada, em função da temperatura, por:

$$W_{MF}(T) = C e^{-\alpha \Delta E} [1 - e^{-\hbar \omega_{max}/kT}]^{-p} \quad (2.7)$$

onde C e α são constantes que dependem do material hospedeiro, k é a constante de Boltzmann, $\hbar \omega_{max}$ é a energia de fônon máxima do material hospedeiro, ΔE é o gap de energia entre os níveis considerados e p é o número de fônons efetivos envolvidos no processo de decaimento multifônon, dado por:

$$p = \frac{\Delta E}{\hbar \omega_{max}} \quad (2.8)$$

A diminuição exponencial da taxa de decaimento multifônon em função do aumento do gap de energia é devido ao aumento do número de fônons efetivos, pois quanto maior for o gap de energia, maior será o número de fônons necessários para preencher este gap e menor será a probabilidade de decaimento multifônon. Os fônons que participam desse processo são aqueles de maior energia, chamados de fônons efetivos.

Processos não radiativos são dominantes em processos que envolvem menos que quatro fônons efetivos. Do contrário, o decaimento se dá, principalmente, por luminescência. Com base nisso, pesquisas têm sido direcionadas em encontrar materiais hospedeiros, de íons Ln^{3+} , com baixa energia de fônon, com o intuito de minimizar as perdas de energia via fônons.

Transferência de energia

Os processos discutidos até aqui envolvem íons TRs^{3+} individuais, onde a absorção e emissão ocorrem no mesmo centro luminescente. No entanto, um centro excitado também pode relaxar para o estado fundamental ou para um estado de menor energia por meio da transferência de energia (TE) para um segundo centro próximo.

A Figura 2.4 ilustra os mecanismos de transferência de energia envolvendo pares de íons, em especial, pares $\text{Nd}^{3+} - \text{Nd}^{3+}$ e $\text{Nd}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$. As Figuras 2.4a e b representam os mecanismos de migração de energia por transferência radiativa e não radiativa, respectivamente. Eles têm em comum o fato de que para ocorrer a transferência, não é necessária nenhuma mudança de energia, ou seja, os estados inicial e final devem ser ressonantes^[54]. Enquanto o processo de migração radiativa envolve a emissão/reabsorção por transferência radiativa, onde um centro doador excitado (D) decai para o estado fundamental por emissão de um fóton que é subsequentemente absorvido por um segundo centro aceitador

(A) (Figura 2.4a), o processo de migração não radiativa ocorre sem nenhum intermédio de processo radiativo, onde um centro D excitado transfere toda energia para um centro A próximo, que anteriormente se encontrava no estado fundamental (Figura 2.4b). Já no processo de relaxação cruzada um centro D transfere parte da sua energia de excitação para um centro A vizinho. Esta transferência ressonante torna-se possível devido à disposição particular dos níveis de energia. Como resultado da relaxação cruzada, ambos os centros ocuparão níveis intermediários, dos quais poderão ocorrer relaxação não radiativa (Figura 2.4c) ou emissão de fótons (Figura 2.4d). O diagrama de Dieke (Figura 2.2) mostra que o posicionamento relativo dos níveis de energia dos íons lantanídeos oferece excelentes oportunidades para a concepção de materiais que podem tirar proveito do processo de transferência de energia ressonante.

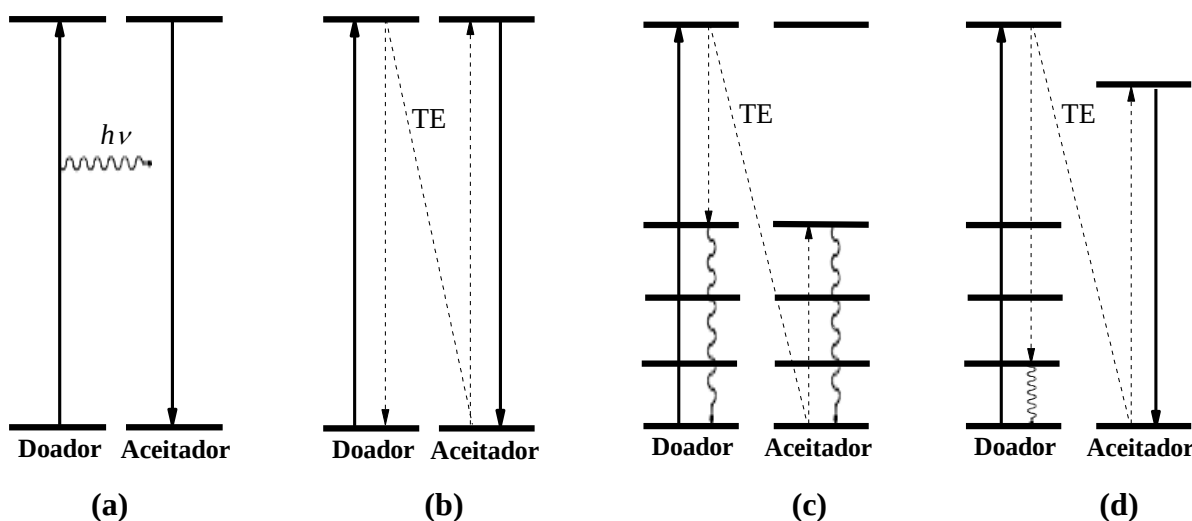


Figura 2.4: Representação esquemática dos mecanismos de (a) transferência de energia ressonante radiativa, (b) transferência de energia ressonante não radiativa, (c) relaxação cruzada entre centros iguais e (d) relaxação cruzada entre centros diferentes. As setas verticais sólidas indicam transições radiativas, as setas verticais tracejadas indicam transferência de energia entre íons e as setas senoidais indicam decaimento via fônon. TE = transferência de energia.

Förster^[55] discutiu sobre a taxa de transferência de energia quando essa interação é do tipo dipolo-dipolo elétrico, considerada efetiva para distâncias entre os íons de até 50-100 Å. Ele encontrou que a taxa de transferência varia com $\frac{1}{r^6}$, onde r é a distância entre D e A . No entanto, a transferência de energia só pode ocorrer se houver sobreposição espectral entre a

banda de emissão do íon doador e a banda de absorção do íon aceitador. Esta condição é conhecida como condição de ressonância.

A princípio, o aumento da concentração de um centro *A* luminescente em um dado material deve ser acompanhado pelo aumento na intensidade luminescente, devido à redução na distância média entre *D* e *A*. Entretanto, esse comportamento só ocorre até uma certa concentração de centros *A*. Acima desta concentração, a intensidade luminescente começa diminuir. Este processo é conhecido como saturação (*quenching*) de concentração da luminescência^[46]. Como a taxa de transferência de energia varia fortemente com a distância entre os íons e o aumento da concentração de centros *A* diminui a distância entre eles, a probabilidade de ocorrer transferência de energia entre os centros *A* aumenta. Logo, a energia de um centro *A* pode migrar sobre um grande número de centros antes de ser emitida. Porém, há sempre uma concentração de defeitos ou impurezas que podem atuar como centros aceitadores que podem relaxar para o estado fundamental por emissão multifônon (Figura 2.5).

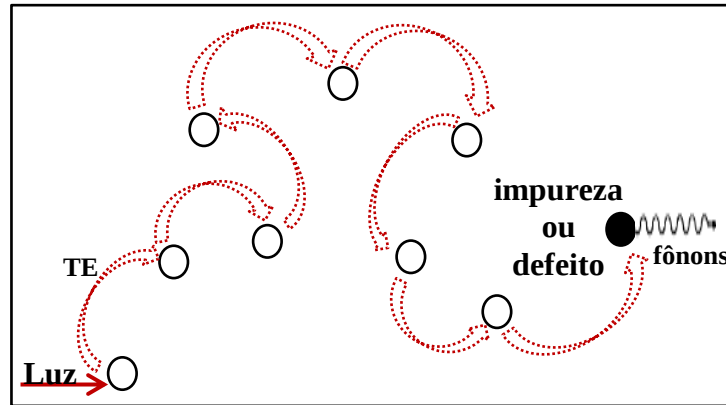


Figura 2.5: Esquema do processo de migração de energia para a saturação (*quenching*) de concentração da luminescência. TE = transferência de energia.

Qualquer que seja o mecanismo de transferência de energia, o tempo de vida do estado excitado do íon doador (τ) é afetado pela transferência de energia e, portanto, a taxa total de decaimento do estado do íon doador ($\frac{1}{\tau}$) é dada por:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{J0}} + W_{MF} + W_{TE} \quad (2.9)$$

onde τ_{J_0} é o tempo de vida radiativo do estado do íon doador, W_{MF} é a taxa de decaimento multifônon e W_{TE} é a taxa de transferência de energia.

Mecanismos de conversão descendente de energia

No capítulo 1, o processo de conversão descendente de energia (CDE) foi mencionado como sendo o mecanismo usado para aumentar a eficiência da célula fotovoltaica de Si-c, em função da conversão de fótons de alta energia em fótons de menor energia, minimizando as perdas por incompatibilidade espectral entre as regiões de máxima emissão solar e a de máxima eficiência fotovoltaica da célula de Si-c. A Figura 2.6 detalha alguns tipos de mecanismos CDE.

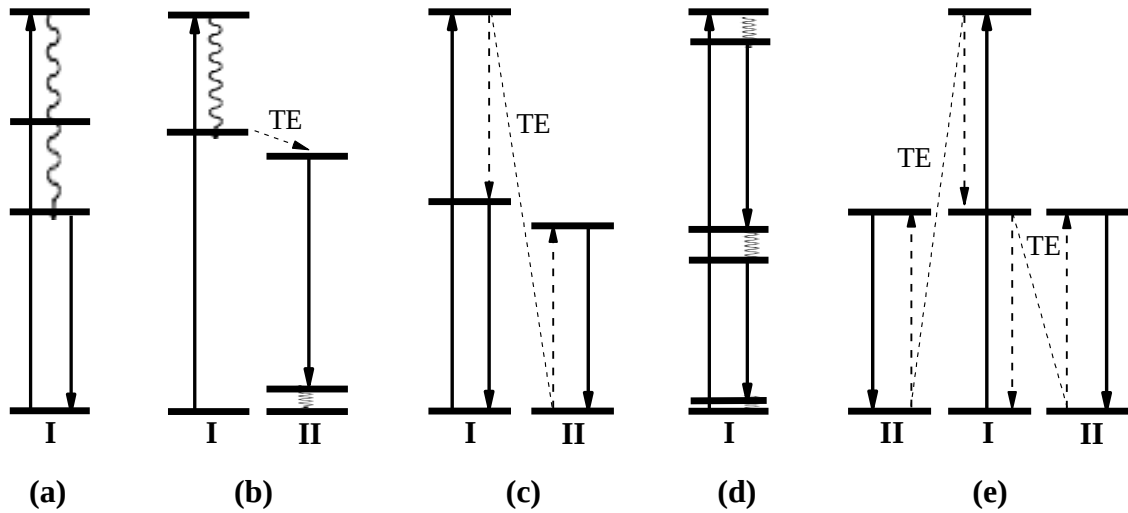


Figura 2.6: Representação esquemática de alguns dos possíveis mecanismos de conversão descendente de energia. As setas verticais sólidas indicam transições radiativas, as setas verticais tracejadas indicam transferência de energia entre íons e as setas senoidais indicam decaimento via fônon. TE = transferência de energia.

A Figura 2.6a mostra um mecanismo CDE, observado na maioria dos TRs³⁺[42,56], envolvendo apenas uma espécie de íon, onde a absorção de um fóton de alta energia é seguida por um decaimento multifônon e pela emissão de um fóton de menor energia que a absorvida. Já a Figura 2.6b representa um mecanismo CDE envolvendo dois íons de espécies distintas.

A Figura 2.6b mostra um dos mecanismos CDE observados no SrLn₂O₄:Sm³⁺-Eu³⁺[57] em função da excitação em 405 nm, no qual a absorção pelo Sm³⁺ (I) foi seguida por um

decaimento multifônon, uma transferência de energia para o Eu^{3+} (II) e emissão no vermelho (612 nm).

A Figura 2.6c representa o mecanismo CDE em que há relaxação cruzada entre os íons I e II. Este mecanismo pode ser observado em sistemas co-dopados com Nd^{3+} e Yb^{3+} [29].

O mecanismo CDE representado pela Figura 2.6d, pode ser visto no $\text{YF}_3: \text{Pr}^{3+}$ [22], onde um fóton de 185 nm foi absorvido. A primeira e segunda transições radiativas resultam na emissão de um fóton azul (408 nm) e um vermelho (620 nm), respectivamente.

O mecanismo de corte quântico, chamado de transferência de energia em duas etapas, é representado pela Figura 2.6e. Na primeira etapa, parte da energia do íon I é transferida para um íon vizinho II, por relaxação cruzada. Na segunda etapa, o íon I ainda excitado transfere a energia remanescente para um segundo íon II. Este mecanismo pode ser observado em sistemas co-dopados com Pr^{3+} - Yb^{3+} [58] e Tm^{3+} - Yb^{3+} [59].

Para melhorar a eficiência das células fotovoltaicas de Si-c ($E_g = 1,12$ eV), o mecanismo de corte quântico UV $\rightarrow$ Vis não é útil, uma vez que os comprimentos de onda de excitação UV envolvidos não estão presentes (ou minimamente) no espectro solar terrestre. Entretanto, o mecanismo de corte quântico Vis $\rightarrow$ IV próximo é bastante promissor.

Com o diagrama de Dieke (Figura 2.2) em mãos, fica evidente que o Yb^{3+} é perfeitamente adequado para ser usado como íon aceitador em um processo CDE. Ele possui um único estado excitado ($^2F_{5/2}$), cerca de 10.000 cm^{-1} acima do estado fundamental ($^2F_{7/2}$), o que corresponde à emissão de um fóton de ~ 980 nm, podendo ser absorvido pela célula fotovoltaica de Si-c. No entanto, para que o processo CDE seja eficiente, é necessário escolher um íon doador que possua um nível de energia de cerca de 20.000 cm^{-1} e um nível intermediário por volta de 10.000 cm^{-1} . Um exame detalhado do diagrama de Dieke permite identificar esses íons potenciais, e entre eles estão o Nd^{3+} e o Er^{3+} . A escolha pelo íon Nd^{3+} foi por ele apresentar uma forte absorção em torno de 580 nm, região de forte emissão solar, atuando como eficiente absorvedor da luz solar (Figura 2.7).

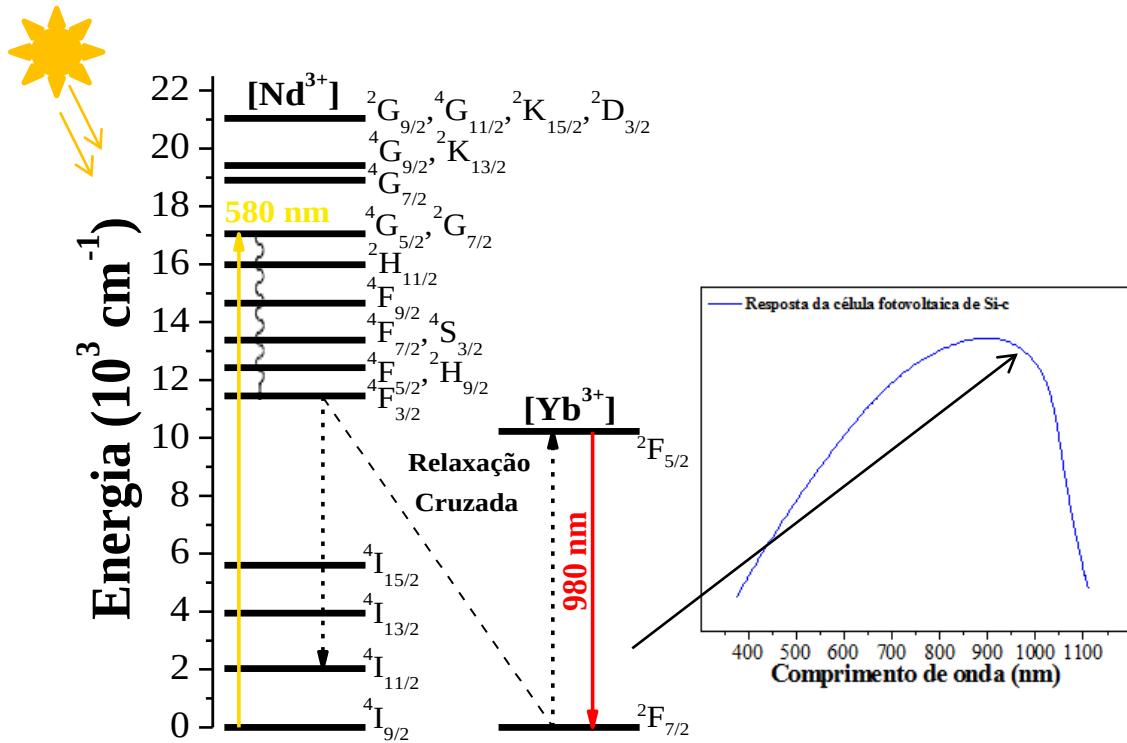


Figura 2.7: Diagrama dos níveis de energia e processo de relaxação cruzada entre os íons Nd^{3+} e Yb^{3+} .

Íon Neodímio (Nd^{3+})

O neodímio (Nd) é um elemento TR, pertencente ao grupo dos lantanídeos, de número atômico 60 e de configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^4$. O íon Nd^{3+} apresenta sua subcamada $4f$ com 3 elétrons, de configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 4f^3$.

A Figura 2.8a mostra o diagrama de níveis de energia da configuração $4f^3$ (Nd^{3+}) e o desdobramento dos estados $^{2S+1}L_J$ ocorrido devido à fraca interação do íon Nd^{3+} com o campo ligante, onde o estado $^4I_{9/2}$ é o fundamental. Íons excitados em níveis de energia superior à do nível $^4F_{3/2}$, podem relaxar via transições radiativas ou não radiativas (via fônon) até atingir o nível laser $^4F_{3/2}$, de onde podem decair radiativamente por meio de quatro transições $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (1800nm), $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ (1350 nm), $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (1060nm) e $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (880 nm)^[47] ou transferir parte da sua energia para outro íon Nd^{3+} , que se encontra no estado fundamental, por meio do processo de relaxação cruzada (Figura 2.8b).

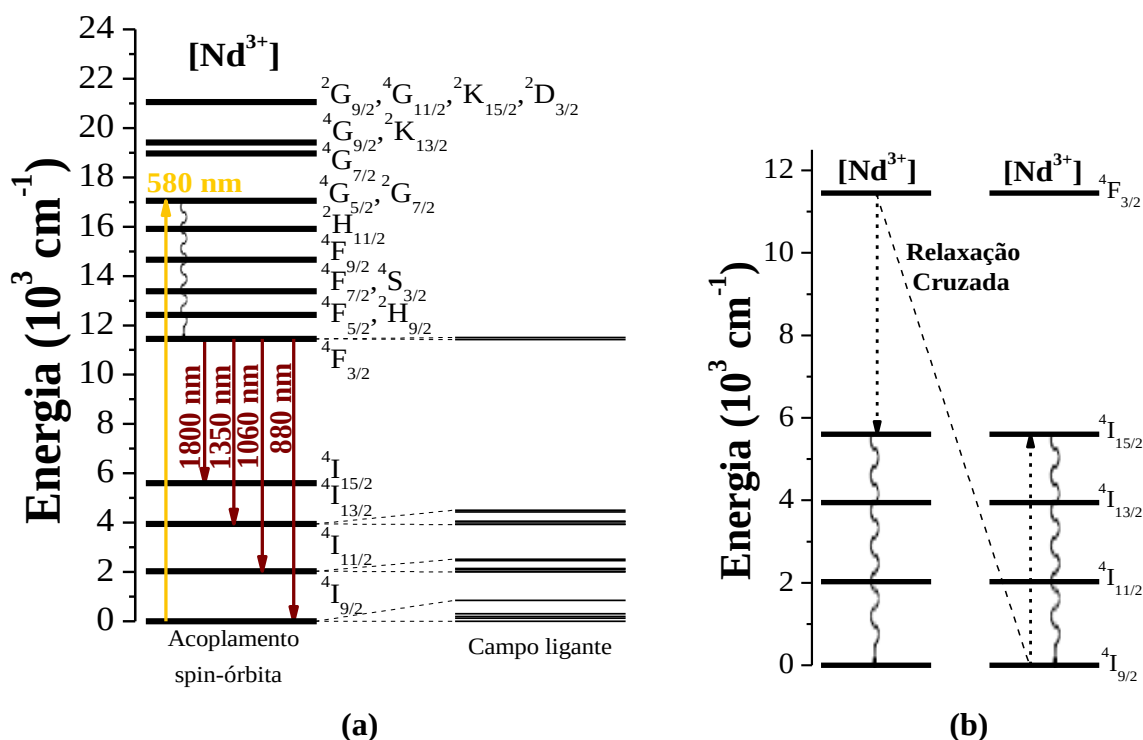


Figura 2.8: Ilustração esquemática do (a) desdobramento dos estados $^{2S+1}L_J$ do íon Nd^{3+} com configuração eletrônica $4f^3$ e (b) processo de relaxação cruzada entre íons Nd^{3+} .

Íon Itérbio (Yb^{3+})

O itérbio (Yb) é um elemento TR, pertencente ao grupo dos lantanídeos, de número atômico 70 e de configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14}$. Normalmente, ele é encontrado na natureza como íon trivalente (Yb^{3+}), onde apresenta sua subcamada $4f$ com 13 elétrons, de configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 4f^{13}$.

O esquema de níveis de energia da configuração $4f^{13}$ (Yb^{3+}) é muito simples, pois apresenta dois estados, o fundamental $^2F_{7/2}$ e o excitado $^2F_{5/2}$ separados por $\sim 10.000 \text{ cm}^{-1}$ (980 nm) (Figura 2.9), o que minimiza problemas referentes à perda de energia por meio de decaimento multifônon e relaxação cruzada.

O desdobramento dos estados $^{2S+1}L_J$ do íon Yb^{3+} , consequência do campo ligante da matriz hospedeira, quebra parcial ou totalmente a degenerescência dos estados fundamental e excitado (Figura 2.9). Este desdobramento acarreta uma banda larga de absorção e emissão por volta de 980 nm.

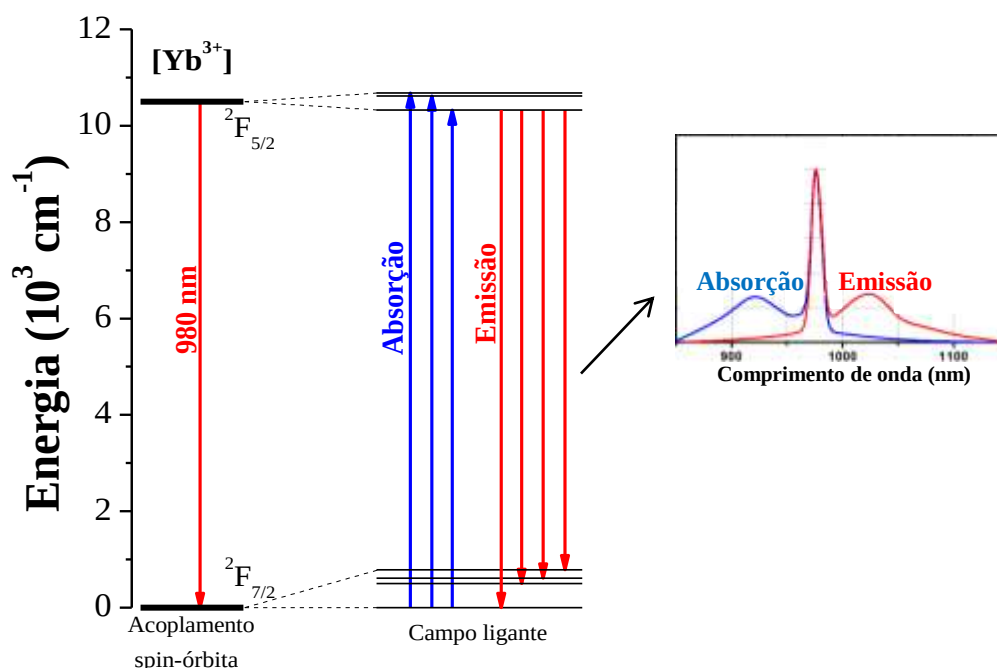


Figura 2.9: Ilustração esquemática do desdobramento dos estados $^{2S+1}L_J$ do íon Yb^{3+} com configuração eletrônica $4f^{13}$.

2.2 – Arranjos experimentais usados para a caracterização espectroscópica

Absorção óptica

Os espectros de absorção das amostras foram obtidos na região do ultravioleta, visível e infravermelho, utilizando um espectrofotômetro Lambda 900 UV/Vis/IV Perkin Elmer, que opera na região de comprimento de onda (λ) entre 180 e 3300 nm. Este espectrofotômetro é composto por: (1) duas lâmpadas: uma de halogênio (L_1) que emite na região Vis-IV ($350 < \lambda < 3300$ nm) e outra de deutério (L_2) que emite na região UV ($\lambda < 350$ nm); (2) dois monocromadores (M_1 e M_2) com configuração Czerny-Turner e (3) dois detectores: um de sulfeto de chumbo (PbS) que opera na faixa de 800 a 3000 nm (IV) e uma fotomultiplicadora que opera na faixa de 180 a 800 nm (UV-Vis).

A Figura 2.10 ilustra o esquema de funcionamento do espectrofotômetro Lambda 900 UV/Vis/IV Perkin Elmer. A luz emitida pelas lâmpadas incide no espelho E_1 que seleciona uma das lâmpadas. Em seguida, o feixe de luz é refletido pelos espelhos E_2 e E_3 passando por um conjunto de filtros, minimizando os efeitos de 2ª ordem. O feixe policromático é refletido pelo espelho E_4 , atravessa uma fenda e é direcionado por E_5 ao monocromador M_1 . Após a

difração, o feixe de luz já monocromático é refletido novamente pelo espelho E_5 , passa por uma fenda que limita a largura do espectro do feixe e é refletido pelo espelho E_6 atingindo o monocromador M_2 . No monocromador o feixe de luz é difratado novamente, melhorando a definição do λ , e chega aos espelhos E_7 e E_8 , que são responsáveis por direcionar o feixe de luz monocromático ao modulador eletromecânico (*chopper*). O modulador eletromecânico (ME) é um espelho girante, que ora reflete a luz, excitando a amostra (AM), e ora transmite o feixe, gerando a referência (R). A detecção dos feixes é feita por um dos dois detectores, dependendo da região observada. Após a comparação entre os feixes vindos da amostra e da referência, os dados são transferidos para o sistema de aquisição de dados no computador, onde são registrados.

Em operação, os monocromadores são ajustados para selecionar determinados comprimentos de onda, fazendo uma varredura na região desejada do espectro, obtendo ponto a ponto a potência luminosa na amostra I e na referência I_0 e, a partir da lei de Beer, calcular o log dessa relação (absorbância) em cada ponto da varredura, construindo o espectro de absorção.

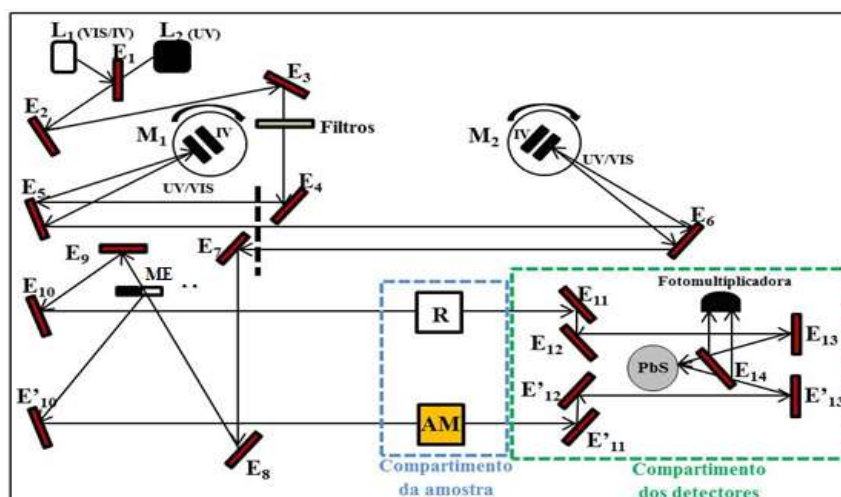


Figura 2.10: Esquema do espectrofotômetro comercial LAMBDA 900 UV/Vis/IV. L_1 = lâmpada de halogênio, L_2 = lâmpada de deutério, E = espelho, M = monocromador, ME = modulador eletromecânico, R = referência, AM = amostra e PbS = detector de sulfeto de chumbo.

Luminescência

Os espectros de luminescência das amostras foram obtidos nas regiões do visível e infravermelho. O experimento de luminescência é composto por: (1) laser de Argônio: λ de

excitação = 514,5 nm; (2) monocromador Thermo Jarrel Ash/82497, $f = 30$ cm e (3) dois foto-sensores: InGaAs que opera na faixa de 800 à 1800 nm (IV) e uma fotomultiplicadora que opera na faixa de 180 à 800 nm (UV-Vis).

A montagem experimental está esquematizada na Figura 2.11. O feixe de luz do laser passa por um prisma, para eliminar as emissões do gás Argônio, e em seguida é refletido pelos espelhos E_1 e E_2 e focalizado pela lente L_1 sobre a borda da amostra (AM), para evitar o processo de reabsorção. A luz emitida pela amostra é colimada e focalizada pelas lentes L_2 (móvel) e L_3 (fixa), passando pelo modulador eletromecânico (ME), onde parte da luz gera a referência e a outra parte segue para o filtro, em direção à fenda de entrada do monocromador (M). Em seguida, a luz difratada pelo monocromador é coletada por um foto-sensor. O sinal detectado é então amplificado por um amplificador (*Lock-in*). Por fim, o sinal é registrado pelo sistema de aquisição do computador, o qual também é responsável por controlar o motor de passo do sistema de varredura do monocromador.

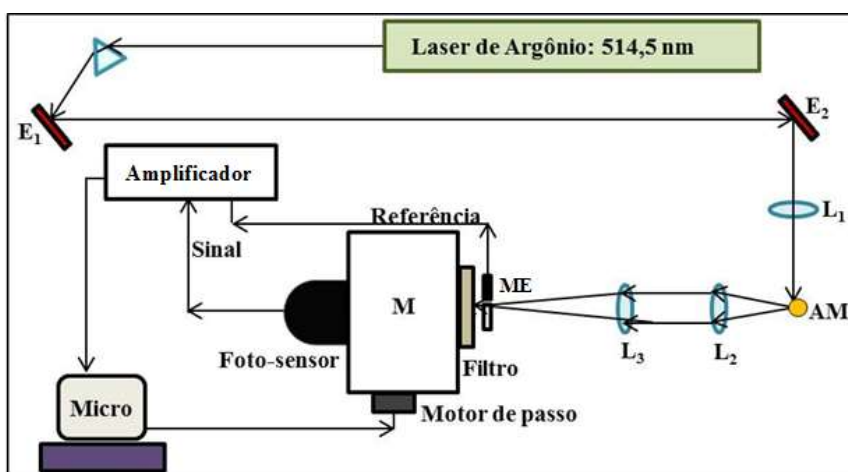


Figura 2.11: Esquema da montagem utilizada na medida de luminescência. E = espelho, L = lente, AM = amostra, ME = modulador eletromecânico e M = monocromador.

Tempo de subida e de decaimento

As curvas de evolução temporal da luminescência dos íons Nd^{3+} e Yb^{3+} foram obtidas na região do infravermelho. O experimento de evolução temporal é composto por: (1) laser Nd:YAG pulsado (largura do pulso = 5 ns e frequência = 10 Hz): λ de excitação = 1064 nm; (2) cristal gerador de 2º harmônico (KDP); (3) monocromador Thermo Jarrel Ash/82497, $f =$

30 cm; (4) dois foto-sensores: um de Si ou Ge (IV) e uma fotomultiplicadora Hamamatsu/R928 (UV-Vis) e (5) osciloscópio Tektronix, TDS 380, 400 MHz.

Na Figura 2.12 está representado o arranjo experimental utilizado nas medidas do tempo de vida do nível $^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} para as amostras TW-xNd e tempos de subida e de decaimento radiativo do nível $^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} para as amostras TW-1Nd-xYb. Quando o laser dispara, o osciloscópio é acionado para receber informações detectadas pelo foto-sensor. O feixe de bombeio oriundo do laser Nd:YAG, passa pelo cristal gerador do 2º harmônico, obtendo $\lambda = 532$ e 1064 nm. Parte do feixe é refletido pelo prisma e direcionado pelo espelho E_3 a um fotodiodo ligado ao osciloscópio, gerando a referência, enquanto a outra parte do feixe é difratada, de modo a selecionar $\lambda = 532$ nm. O feixe monocromático é refletido pelos espelhos E_1 e E_2 até a lente L_1 , que é responsável por focar o feixe de luz próximo à borda da amostra. A luz emitida pela borda da amostra é colimada pela lente L_2 e, posteriormente, é focalizada pela lente L_3 , passando pelo filtro, na fenda de entrada do monocromador. A luz na saída do monocromador é detectada por um foto-sensor. O sinal detectado é amplificado e então é registrado pelo osciloscópio, permitindo a visualização do tempo de subida e de decaimento temporal da luminescência.

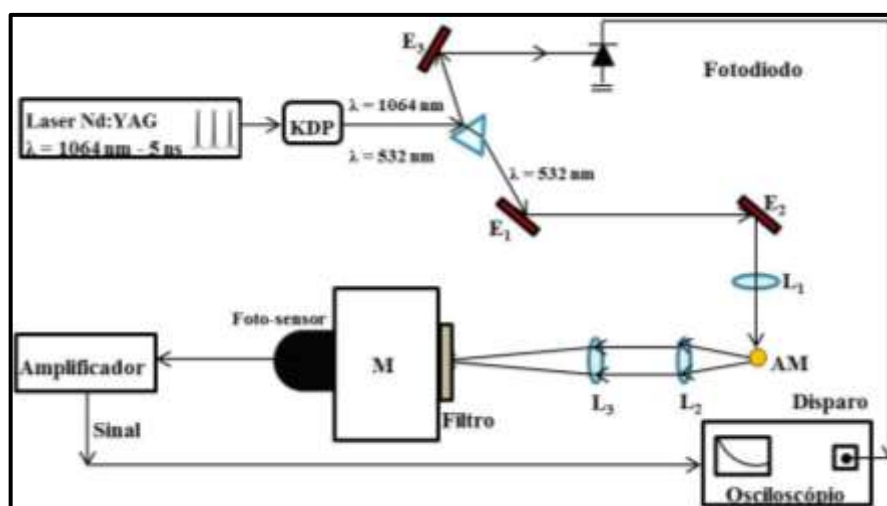


Figura 2.12: Esquema da montagem utilizada nas medidas de evolução temporal da luminescência. KDP = cristal gerador de 2º harmônico, E = espelho, L = lente, AM = amostra e M = monocromador.

Excitação

Os espectros de excitação foram obtidos utilizando um fluorímetro Horiba modelo SPEX Fluorolog, monitorando a emissão do íon Nd^{3+} em 870 e 600 nm. Este fluorímetro é

composto, basicamente, por: (1) lâmpada de Xenônio (Xe) de potência 150 W; (2) dois monocromadores duplos: um de excitação e um de detecção e (3) detector: uma fotomultiplicadora Hamamatsu/R928 (detecção na região do visível).

A Figura 2.13 esquematiza o interior do fluorímetro. Para obtenção do espectro de excitação, no compartimento 1 (monocromador de excitação) o ângulo da grade de difração varia, enquanto no compartimento 3 (monocromador de detecção) é fixo. A luz emitida pela lâmpada de Xe passa por uma fenda (F) e pelo monocromador duplo de excitação (compartimento 1). No interior do compartimento de amostra há um sensor de referência (SR) que é irradiado por uma pequena parcela da luz refletida em um espelho semi-refletor, corrigindo as intensidades dos λ s emitidos pela lâmpada. A outra parcela de luz passa pela amostra (AM), segue para o monocromador duplo de detecção e é detectado pela fotomultiplicadora ligada à fonte de alta tensão e ao amplificador. A fonte de alta tensão está em uma caixa separada que, além dela, contém a placa de comunicação e controle. Essa placa é incumbida da leitura do sinal proveniente do amplificador e do conversor tensão-frequência (C) que faz a leitura do sensor referência. Além das leituras de sinal, essa placa também controla a posição dos monocromadores (compartimentos 1 e 3) e lê os seus sensores de fim de curso, além de comunicar-se com um computador.

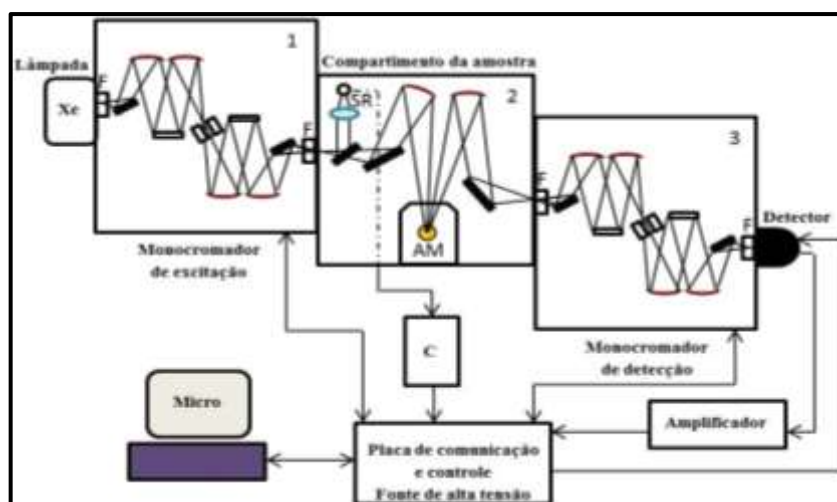


Figura 2.13: Esquema do fluorímetro SPEX fluorolog. F = fenda, SR = sensor de referência, AM = amostra e C = conversor tensão-frequência.

As medidas de absorção óptica, luminescência, tempos de subida e de decaimento e excitação foram realizadas junto ao Prof. Dr. Luiz Antônio de Oliveira Nunes (IFSC/USP).

Lente térmica

A técnica de lente térmica (LT) foi usada com a finalidade de determinar a eficiência quântica de fluorescência (η_{LT}) em função da concentração de Ln^{3+} incorporado no vidro telurito-tungstênio (TW).

O experimento de lente térmica é composto por: (1) um sistema laser de diodo (Verdi-G7, Coherent) com λ de operação a 532 nm e (2) um laser Ti:Safira (MBR-01, Coherent) com λ de excitação a 811,8 nm ou (3) um laser Ar^+ (Innova 308C, Coherent) com λ de excitação a 476 nm e 514,5 nm e (4) um laser HeNe com λ de prova a 632,8 nm.

A Figura 2.14 ilustra uma das configurações experimentais da técnica de lente térmica com feixe duplo no modo descasado utilizada neste trabalho. Nesta configuração, foram usados como fonte de excitação o laser de Ti:Safira bombeado pelo laser Verdi-G7, para gerar o efeito de lente térmica, e como feixe de prova o laser HeNe, para provar o efeito térmico gerado na amostra. A amostra (AM) foi colocada na cintura do feixe de excitação, onde a potência é máxima, e na posição confocal do feixe de prova. Um colimador foi colocado na frente do detector (D_2) para selecionar somente a parte central do feixe de prova. Um segundo detector (D_1) foi usado para dar início à aquisição dos dados experimentais por um osciloscópio.

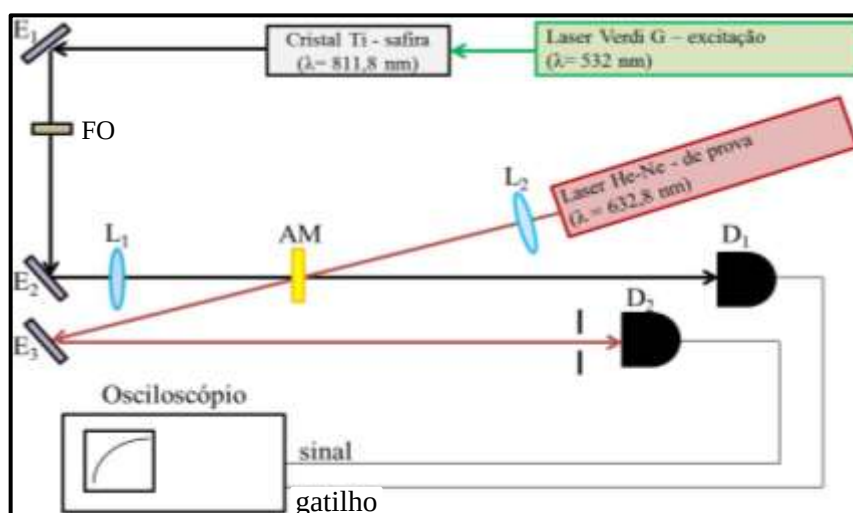


Figura 2.14: Configuração experimental utilizada nas medidas de lente térmica com feixe duplo no modo descasado. E = espelho, FO = foto-obturador, L = lente, AM = amostra e D = detector.

O efeito de LT tem como princípio básico, a variação do índice de refração da amostra com a temperatura. Quando um feixe laser com perfil de intensidade gaussiano atravessa a amostra, a energia absorvida por ela é convertida em calor, provocando uma mudança radial no índice de refração e fazendo-a se comportar como uma lente. O aquecimento local faz com que o feixe de prova sofra uma distorção ao passar pela amostra, que por sua vez produz uma mudança no comprimento do caminho óptico. Esta diferença de fase do feixe de prova pode ser quantificada pelo modelo proposto por Shen et al.^[60], para a configuração experimental de feixe duplo, de acordo com:

$$I_p(t) = I_p(0) \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{((1+2m)^2 + V^2)(t_c/2t) + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 \quad (2.10)$$

$$\theta = -\frac{P_{abs}}{k\lambda_p} \varphi \left(\frac{dS}{dT} \right) \quad (2.11)$$

$$m = \left(\frac{\omega_p}{\omega_{oe}} \right)^2 ; \quad V = \frac{Z_1}{Z_{cp}} + \frac{Z_{cp}}{Z_2} \left[1 + \left(\frac{Z_1}{Z_{cp}} \right)^2 \right] \quad (2.12)$$

onde $I_p(t)$ é a dependência temporal da intensidade do laser de prova no detector; $I_p(0)$ é a intensidade do sinal antes da formação da LT (t ou $\theta = 0$); θ é a amplitude do efeito e está relacionada com a diferença de fase, termicamente induzida, do feixe de prova após passar pela amostra ($P_{abs} = P_e \alpha_e L_{eff}$ é a potência absorvida; P_e é a potência do feixe de excitação; α_e é o coeficiente de absorção da amostra para o comprimento de onda do feixe de excitação; $L_{eff} = \frac{1 - e^{-L\alpha_e}}{\alpha_e}$ é a espessura efetiva da amostra); L é a espessura da amostra; k é a condutividade térmica; λ_p é o comprimento de onda do feixe de prova; φ é a fração de energia absorvida convertida em calor; dS/dT é a taxa de variação do caminho óptico com a temperatura; m e V são parâmetros geométricos (ω_p é o raio do feixe de prova e ω_{oe} é o raio do feixe de excitação, ambos na posição em que a amostra se encontra; Z_1 é a distância entre a cintura do feixe de prova e a amostra; $Z_{cp} = \pi\omega_{op}^2/\lambda_p$ é a distância confocal do feixe de prova; Z_2 é a distância percorrida, entre a amostra e o detector, pelo feixe de prova); $t_c = \omega_{oe}^2/4D$ é a constante de tempo característica de formação da LT (D é a difusividade térmica).

Os valores de θ são obtidos pelo ajuste da curva de intensidade temporal, obtida experimentalmente, com a Equação 2.10. Para amostras que não apresentam luminescência, espera-se que toda fração de energia absorvida pelo material seja convertida em calor, ou seja, $\varphi = 1$. Caso contrário, $\varphi = 1 - \eta_{LT}$, onde $\eta_{LT} = \lambda_{exc}/\lambda_{em}$ é a eficiência quântica da fluorescência obtida no experimento de LT, ou seja, é a fração de energia absorvida convertida em emissões radiativas, em que λ_{exc} é o comprimento de onda de excitação e λ_{em} é o comprimento de onda de emissão médio. Maiores detalhes sobre as propriedades termo-ópticas medidas em vidros ópticos por meio da espectrometria de lente térmica no modo descasado são encontrados na referência [61].

As medidas de lente térmica foram realizadas junto aos Profs. Dr. Sandro Márcio Lima, Dr. Luis Humberto da Cunha Andrade (UEMS – Dourados) e Dr. Luiz Antônio de Oliveira Nunes (IFSC/USP).

Capítulo 3 – Propriedades espectroscópicas de vidros teluritos-tungstênio dopados com Nd³⁺

Resumo

Neste trabalho foram investigadas as propriedades espectroscópicas dos vidros teluritos-tungstênio dopados com neodímio, preparados em atmosferas ambiente e rica em O₂. A conversão de unidades estruturais TeO₄ → TeO₃ foi causada pela adição de íons Nd³⁺, confirmada pelo espectro Raman. A relaxação do nível ⁴F_{3/2} é dominada pelos processos de decaimento radiativo e relaxação cruzada entre pares de íons Nd³⁺. A transferência de energia do íon Nd³⁺ para o grupo hidroxila foi desprezível quando comparada ao processo de relaxação cruzada. Os valores da eficiência quântica luminescente do nível ⁴F_{3/2} diminuiu com o aumento da concentração de Nd³⁺, independentemente se foi determinado pelo método de Judd-Ofelt ou pela técnica de lente térmica. A redução da intensidade de absorção no infravermelho, associada aos grupos OH, não alterou a eficiência quântica luminescente.

Experimental

Dois conjuntos de vidros teluritos-tungstênio dopados com neodímio com composição nominal (100 - x)(0,8TeO₂ + 0,2WO₃) + xNd₂O₃, onde x = 0; 0,05; 0,5; 1; 2 e 4 mol %, foram preparados pelo método convencional de fusão-resfriamento em atmosferas diferentes. Um foi preparado em atmosfera ambiente (Amb) e o outro em atmosfera rica em oxigênio (O₂). A Tabela 3.1 mostra a composição nominal (mol%) desses vidros.

Para a obtenção do conjunto de amostras preparadas em atmosfera Amb, os reagentes da Sigma-Aldrich (com pureza maior que 99%) foram pesados estequiometricamente, misturados e homogeneizados em um almofariz de ágata. Essas misturas foram levadas ao forno, num cadinho de platina com 5% de ouro, e aquecidas a partir da temperatura ambiente (T_{Amb}) até 250 °C à taxa de 7,5 °C/min. e então, aquecidas até a temperatura de fusão (T_f = 880 °C) à taxa de 4,2 °C/min., permanecendo nesta temperatura por 30 minutos, sem controle da atmosfera local. Após a fusão, os fundidos foram vertidos em um molde de aço pré-aquecido a uma temperatura próxima e abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g ≅ 350

Capítulo 3 - Propriedades espectroscópicas de vidros teluritos-tungstênio dopados com Nd^{3+}

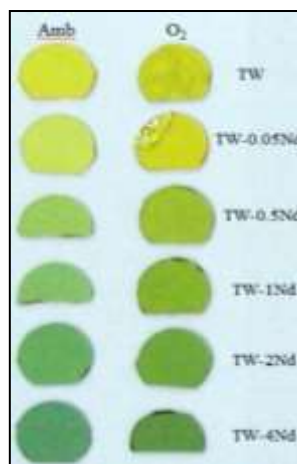
°C). Para a obtenção do conjunto de amostras preparadas em atmosfera de O_2 , o forno foi colocado dentro de uma câmara selada (Figura 3.1a), onde foi feito vácuo, seguido da injeção de O_2 , até a pressão interior atingir 1 atm, seguindo as mesmas condições de fusão-resfriamento das amostras preparadas em atmosfera Amb. Em seguida, os vidros foram levados para outro forno aquecido a uma temperatura levemente menor que a T_g , onde permaneceram por 2 horas, para o processo de recozimento, que tem por finalidade reduzir as tensões internas provocadas durante o resfriamento, e então, resfriados lentamente até atingir a T_{Amb} . Finalmente, os vidros produzidos foram cortados e polidos, atingindo espessuras entre 0,71 e 0,95 mm (Figura 3.1b). Todas as amostras apresentaram boa qualidade óptica, sem presença de bolhas.

Tabela 3.1: Composição nominal (mol%) dos vidros TW puro e dopados com Nd^{3+} .

	TeO_2	WO_3	Nd_2O_3
Vidros	(mol%)	(mol%)	(mol%)
TW	80	20	0
TW-0,05Nd	79,96	19,99	0,05
TW-0,5Nd	79,6	19,9	0,5
TW-1Nd	79,2	19,8	1,0
TW-2Nd	78,4	19,6	2,0
TW-4Nd	76,8	19,2	4,0



(a)



(b)

Figura 3.1: (a) Forno a vácuo e (b) vidros TW puro e dopados com Nd^{3+} preparados em atmosferas Amb e de O_2 .

Capítulo 3 - Propriedades espectroscópicas de vidros teluritos-tungstênio dopados com Nd³⁺

O estado vítreo desses vidros foi confirmado pela análise de difração de raios-x (DRX) usando radiação Cu K α . As densidades dos vidros (Tabela 3.2) foram determinadas pelo método de Arquimedes usando água destilada como líquido de imersão. Não foi observada diferença nas densidades dos vidros preparados em atmosferas Amb e O₂.

Tabela 3.2: Densidade (ρ) e volume molar (V_m) dos vidros TW puro e dopados com Nd³⁺.

Vidros	ρ	V_m
	(g/cm ³)	(cm ³ /mol)
TW	5,89	29,5
TW-0,05Nd	5,89	29,6
TW-0,5Nd	5,89	29,7
TW-1Nd	5,89	29,8
TW-2 Nd	5,93	29,9
TW-4Nd	5,94	30,4

O erro da densidade é de 0,02 e o do volume molar é 0,1.

Os espectros no infravermelho foram obtidos por transmitância num espectrofotômetro infravermelho a transformada de Fourier (FTIR), modelo Nexus 670 da Nicolet. Os espectros de absorção dos vidros foram registrados na faixa de 2000 a 4000 cm⁻¹ usando 64 scans, resolução de 4 cm⁻¹ e purga de nitrogênio (N₂). Medidas Raman foram realizadas pela excitação das amostras em 514,5 nm com um laser de argônio (Innova 308C, Coherent). Lentes com 4 mm de comprimento focal foram usadas para focar o feixe de laser nas amostras e detectar o sinal Raman. O espalhamento da luz foi filtrado e focado em uma fibra óptica acoplada a um monocromador (modelo iHR 320, Horiba Jobin Yvon) com CCD (Signature Hamamatsu S3903-1024Q PDA) para detecção. Os espectros de absorção dos vidros, a partir do estado fundamental, foram obtidos usando um espectrômetro UV/Vis/IV, Perkin Elmer Lambda 900, na faixa de 400 a 925 nm.

A luminescência $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_J$ ($J = 13/2, 11/2$ e $9/2$) foi medida pela excitação em 514,5 nm com um laser de argônio (Ar⁺) e depois foi corrigida pela concentração nominal de Nd³⁺ para garantir que todas as amostras absorveram a mesma quantidade de fótons. As medidas de tempo de vida luminescente do nível $^4F_{3/2}$ foram obtidas usando radiação de comprimento de

onda de 532 nm gerada pelo cristal gerador de 2º harmônico (KDP) bombeado pelo laser Nd:YAG pulsado, 5 ns (1064 nm, 10 Hz).

A técnica de lente térmica (LT) foi usada para medir a fração de energia absorvida que foi convertida em calor pelas amostras. Este resultado foi usado para determinar a eficiência quântica luminescente. A configuração experimental de LT foi de duplo feixe no modo descasado que usou um laser Ti:Safira sintonizado em 808 nm como fonte de excitação e um laser HeNe a 632,8 nm como feixe de prova. As curvas experimentais foram ajustadas usando o modelo teórico proposto por Shen et al.^[60]. Os parâmetros geométricos experimentais foram $m = 8,4$ e $V = 1,8$.

Resultados e discussão

As Figuras 3.2 (a) e (b) mostram os difratogramas dos vidros TW puro e dopados com Nd³⁺, preparados em atmosfera Amb e de O₂, respectivamente. Os difratogramas apresentaram dois halos que confirmam a estrutura amorfa dos vidros, ou seja, os vidros são carentes de um arranjo atômico regular e sistemático ao longo de distâncias atômicas relativamente grandes^[62].

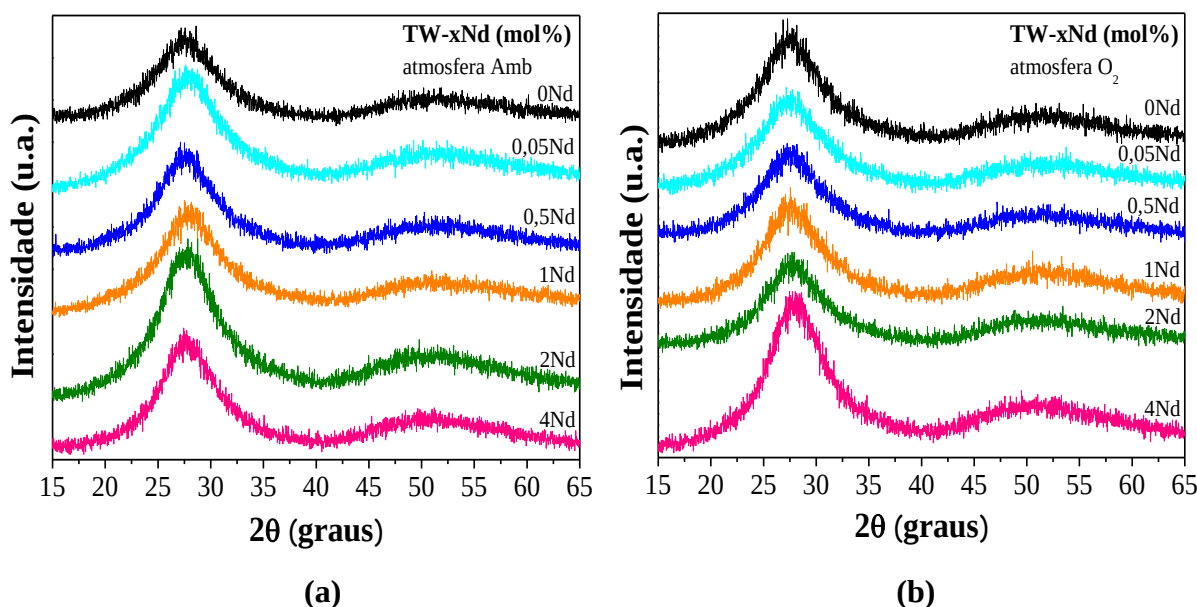


Figura 3.2: Difratogramas para os vidros TW puro e dopados com Nd³⁺ preparados em atmosferas **(a)** Amb e **(b)** O₂.

A Figura 3.3 mostra uma comparação entre os espectros de absorção no infravermelho (IV), na faixa de absorção dos grupos OH (3700 a 2000 cm⁻¹), dos vidros TW-1Nd preparados em atmosferas Amb e de O₂. As amplitudes das bandas de absorção centradas em ~3160 e 2200 cm⁻¹, associadas ao modo de estiramento dos grupos Te-OH...O-Te que formam ligações de hidrogênio mais fracas e mais fortes, respectivamente, com os oxigênios não ligantes (NBOs)^[63,64,65], foram reduzidas, em média, 48 e 44%, respectivamente, para os vidros preparados em atmosfera de O₂. Esses resultados indicam que a preparação dos vidros em atmosfera de O₂ foi um método eficiente de redução de grupos OH.

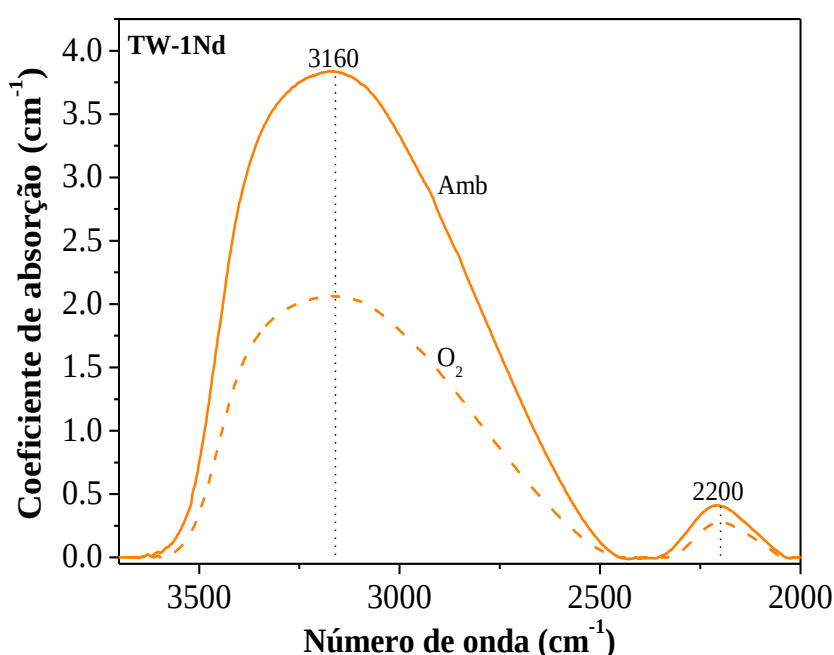


Figura 3.3: Espectro de absorção IV dos vidros TW-1Nd preparados em atmosferas Amb e de O₂.

A Figura 3.4 mostra os espectros de absorção dos vidros TW dopados com Nd³⁺, preparados em atmosfera de O₂, na faixa de 400 a 925 nm. As bandas de absorção correspondem aos íons Nd³⁺ excitados a partir do nível fundamental, ⁴I_{9/2}, e estão localizadas em 475 (²G_{9/2}, ⁴G_{11/2}, ²K_{15/2}, ²D_{3/2}), 514 (⁴G_{9/2}, ²K_{13/2}), 527 (⁴G_{7/2}), 585 (⁴G_{5/2}, ²G_{7/2}), 628 (²H_{11/2}), 682 (⁴F_{9/2}), 748 (⁴F_{7/2}, ⁴S_{3/2}), 804 (⁴F_{5/2}, ²H_{9/2}) e 874 nm (⁴F_{3/2}). As posições e perfis das bandas estão de acordo com os resultados observados em vidros fluoretos^[66], boratos^[67] e fosfatos^[68]. A adição de Nd³⁺ causou um aumento na intensidade dos picos de absorção e um deslocamento da borda de absorção para menores comprimentos de onda. Os espectros de

absorção dos vidros de mesma composição, preparados em atmosfera Amb, não foram inseridos devido à semelhança com os espectros dos preparados em atmosfera de O_2 .

A Figura 3.5 mostra uma relação linear entre a intensidade integrada da banda centrada em 585 nm ($^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$) e a concentração de Nd^{3+} para os vidros preparados em atmosferas Amb e de O_2 , indicando que a incorporação dos íons Nd^{3+} no vidro foi efetiva. O mesmo comportamento foi observado nas demais bandas de absorção.

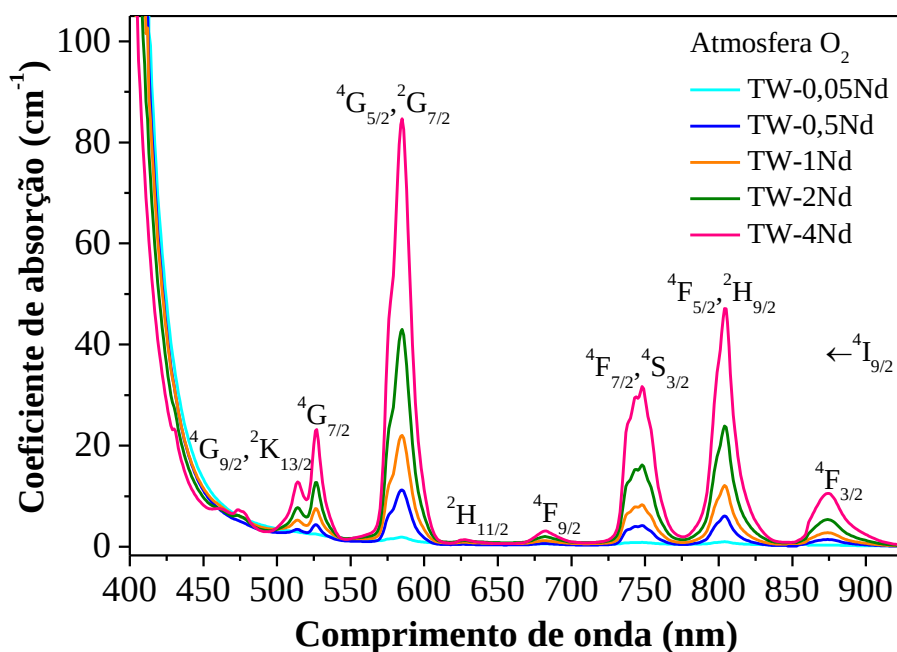


Figura 3.4: Espectros de absorção dos vidros TW dopados com Nd^{3+} preparados em atmosfera O_2 .

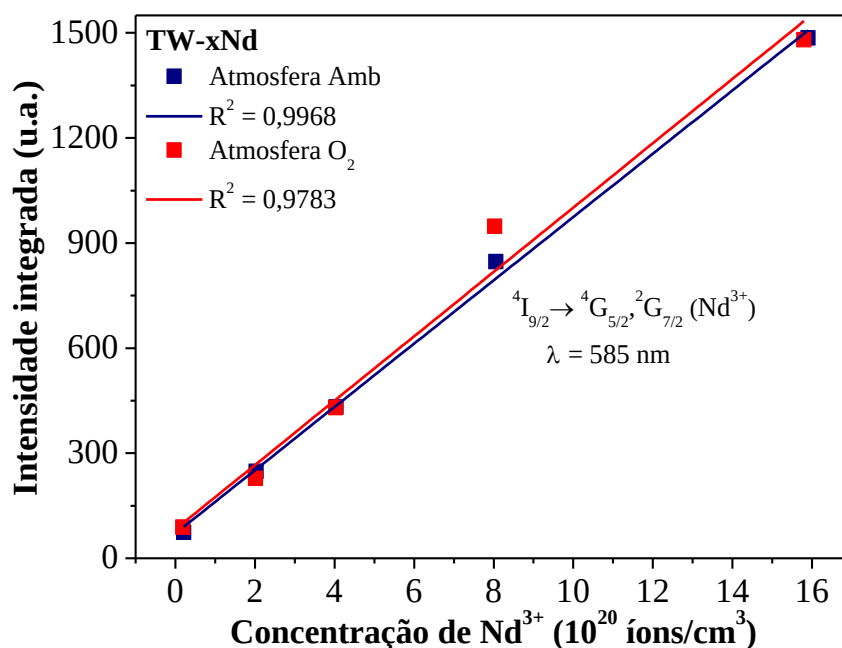


Figura 3.5: Intensidade integrada da banda centrada em 585 nm em função da concentração de íons Nd^{3+} para vidros TW dopados com Nd^{3+} preparados em atmosferas Amb e O_2 .

A Figura 3.6 é uma ampliação da faixa de comprimento de onda correspondente à borda de absorção mostrada na Figura 3.4. Observa-se no *inset* da figura que o deslocamento da borda de absorção para menores comprimentos de onda é proporcional à concentração de Nd^{3+} . Este deslocamento já foi observado em estudos anteriores^[32,69,70] e tem sido relacionado à conversão de unidades estruturais TeO_4 (tbp = bipirâmide trigonal) em unidades TeO_{3+1} e TeO_3 (tp = pirâmide trigonal) em função da substituição das ligações Te-O-Te por Te-O-Nd.

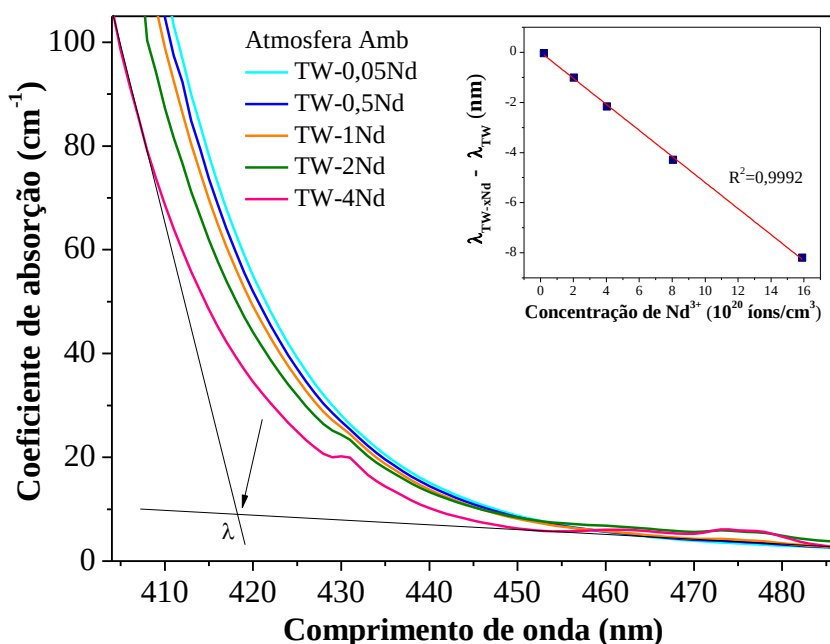


Figura 3.6: Ampliação dos espectros de absorção dos vidros TW dopados com Nd^{3+} preparados em atmosfera Amb. **Inset:** Variação do comprimento de onda da borda de absorção em função da concentração de Nd^{3+} .

A Figura 3.7a mostra os espectros Raman, na faixa de 1100 a 500 cm^{-1} , dos vidros TW e TW-4Nd, ambos preparados em atmosfera de O_2 . Os espectros mostram uma banda acentuada localizada em 930 cm^{-1} e uma banda larga por volta de 700 cm^{-1} . A primeira banda é associada à vibração de estiramento (*stretching*) de ligações W-O⁻ e/ou W=O em unidades tetraédricas (WO_4) e/ou octaédricas (WO_6)^[40,71,72,73]. A diminuição desta banda de absorção pode estar associada à mudança do estado de coordenação do íon W, de seis (WO_6) para quatro (WO_4)^[74]. Entretanto, um estudo mais detalhado deve ser realizado para confirmar esta mudança. A banda que se estende de 550 a 870 cm^{-1} é, na verdade, uma sobreposição de duas bandas, localizadas em ~ 670 e 750 cm^{-1} , associadas à ligação Te-O de unidades TeO_4 e à ligação Te-O de unidades $TeO_{3+1/3}$ ^[69,75,76], respectivamente. Nos vidros TW essas duas bandas não são bem definidas^[75], ao contrário dos vidros TeO_2 -ZnO- Nb_2O_5 (TZN) dopados com Nd^{3+} ^[69]. A adição de Nd^{3+} no vidro TZN provocou uma inversão nas intensidades dos picos localizados em 670 e 750 cm^{-1} . A fim de evidenciar a diferença entre nossos vidros, o espectro Raman TW-4Nd foi subtraído do espectro TW (Figura 3.7b). A intensidade a 650 cm^{-1} , associada às ligações Te-O de unidades TeO_4 , diminuiu em relação à intensidade localizada em 750 cm^{-1} , associada às ligações Te-O de unidades $TeO_{3+1/3}$. Assim, o deslocamento da borda de absorção para menores comprimentos de onda em função da adição

de Nd^{3+} , observado nos nossos vidros, ocorreu devido às mudanças estruturais (de tbp para tp).

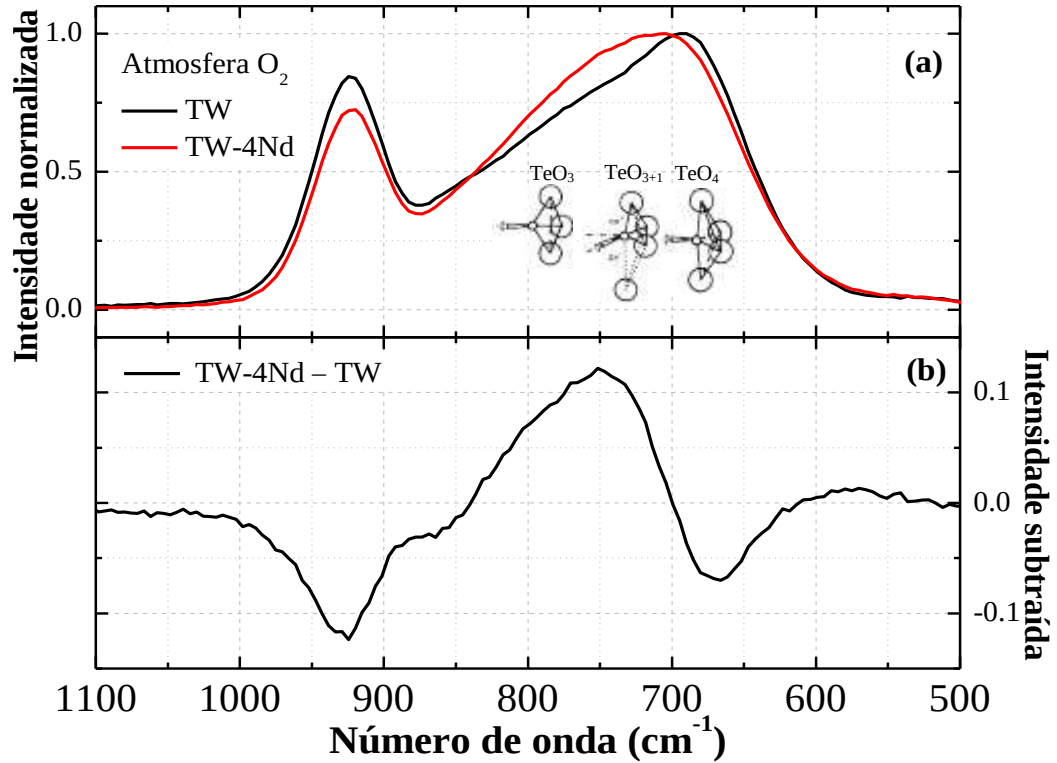


Figura 3.7: (a) Espectro de absorção Raman dos vidros TW e TW-4Nd preparados em atmosfera de O_2 e (b) diferença entre os dois espectros ($I_{TW-4Nd} - I_{TW}$).

As bandas de absorção do Nd^{3+} (Figura 3.4), centradas em $\bar{\lambda}_{abs}$, foram integradas para determinação das áreas, usadas no cálculo de Judd-Ofelt (JO). Para determinar os parâmetros de intensidade (Ω_2, Ω_4 e Ω_6), uma vez que as transições do Nd^{3+} são assumidas ser puramente de caráter dipolar elétrico, as intensidades de linha, para cada transição, foram medidas (S_{exp}^{de}) e calculadas (S_{calc}^{de}) (Apêndice A). Todos os valores obtidos estão listados na Tabela 3.3. Os valores Ω 's obtidos estão de acordo com aqueles reportados na referência [77]. Além disso, não foi observada qualquer diferença nos valores Ω 's entre os grupos de amostras estudadas (Amb e O_2).

Os parâmetros Ω 's podem ser aplicados para calcular as intensidades de linha correspondentes às transições ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}, {}^4I_{11/2}, {}^4I_{13/2}$ e ${}^4I_{15/2}$ do íon Nd^{3+} , e com isto, calcular as taxas de transição radiativa entre dois níveis dados, $W_R[{}^4F_{3/2},(SL)J]$, a probabilidade de

Capítulo 3 - Propriedades espectroscópicas de vidros teluritos-tungstênio dopados com Nd³⁺

transição radiativa normalizada para cada uma das transições, $\beta_R[{}^4F_{3/2},(SL)J]$, e o tempo de vida radiativo do nível ${}^4F_{3/2}$ (τ_{JO}).

Tabela 3.3: Parâmetros de absorção e parâmetros de intensidade de JO do vidro TW-1Nd preparado em atmosfera O₂.

Transição Nd ³⁺ : ⁴ I _{9/2} → ...	$\bar{\lambda}_{abs}$ (nm)	$S_{exp}^{de}[{}^4I_{9/2},(S'L')J']$ (10 ⁻²⁰ cm ²)	$S_{calc}^{de}[{}^4I_{9/2},(S'L')J']$ (10 ⁻²⁰ cm ²)
⁴ F _{3/2}	874	0,8	1,0
⁴ F _{5/2} , ² H _{9/2}	804	2,73	2,65
⁴ F _{7/2} , ⁴ S _{3/2}	748	2,39	2,46
⁴ F _{9/2}	682	0,16	0,17
⁴ G _{5/2} , ² G _{7/2}	585	6,56	6,57
⁴ G _{7/2} + ⁴ G _{9/2} , ² K _{13/2}	526	1,6	1,5
$\Omega_2 = 4,6 \times 10^{-20} \text{ cm}^2; \Omega_4 = 3,3 \times 10^{-20} \text{ cm}^2; \Omega_6 = 3,5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$			
$rms = 4,6 \times 10^{-21}$			

Tabela 3.4: Parâmetros de emissão do vidro TW-1Nd preparado em atmosfera O₂.

Transição Nd ³⁺ : ⁴ F _{3/2} → ...	$\bar{\lambda}_{em}$ (nm)	$W_R[{}^4F_{3/2},(SL)J]$ (10 ³ s ⁻¹)	$\beta_R[{}^4F_{3/2},(SL)J]$ (%)
⁴ I _{15/2}	1900	0,0303±0,0002	0,46±0,01
⁴ I _{13/2}	1337	0,670±0,005	10,2±0,3
⁴ I _{11/2}	1065	3,14±0,03	48,0±0,7
⁴ I _{9/2}	907	2,7±0,1	41±1
$\tau_{JO} = (154 \pm 4) \mu s$			

Os espectros de emissão, na faixa de 840 a 1430 nm, dos vidros TW dopados com Nd³⁺, preparados em atmosfera de O₂, são mostrados na Figura 3.8a. A radiação 514,5 nm (laser de argônio) excita os íons Nd³⁺ para o nível ⁴G_{9/2}, ²K_{13/2}, de acordo com a Figura 3.8b e após serem excitados, eles decaem rapidamente de forma não radiativa (gerando calor) até atingir o nível metaestável, ⁴F_{3/2}, de onde ocorrem as emissões para os níveis ⁴I_{9/2} (~907 nm), ⁴I_{11/2} (1065 nm) e ⁴I_{13/2} (1337 nm).

O desaparecimento da emissão em $\sim 880\text{nm}$ ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$), em função do aumento da concentração do Nd³⁺, está associado com a reabsorção dos fótons emitidos. Esse fenômeno não ocorre para as outras transições, pois não há nível correspondente para ocorrência de reabsorção.

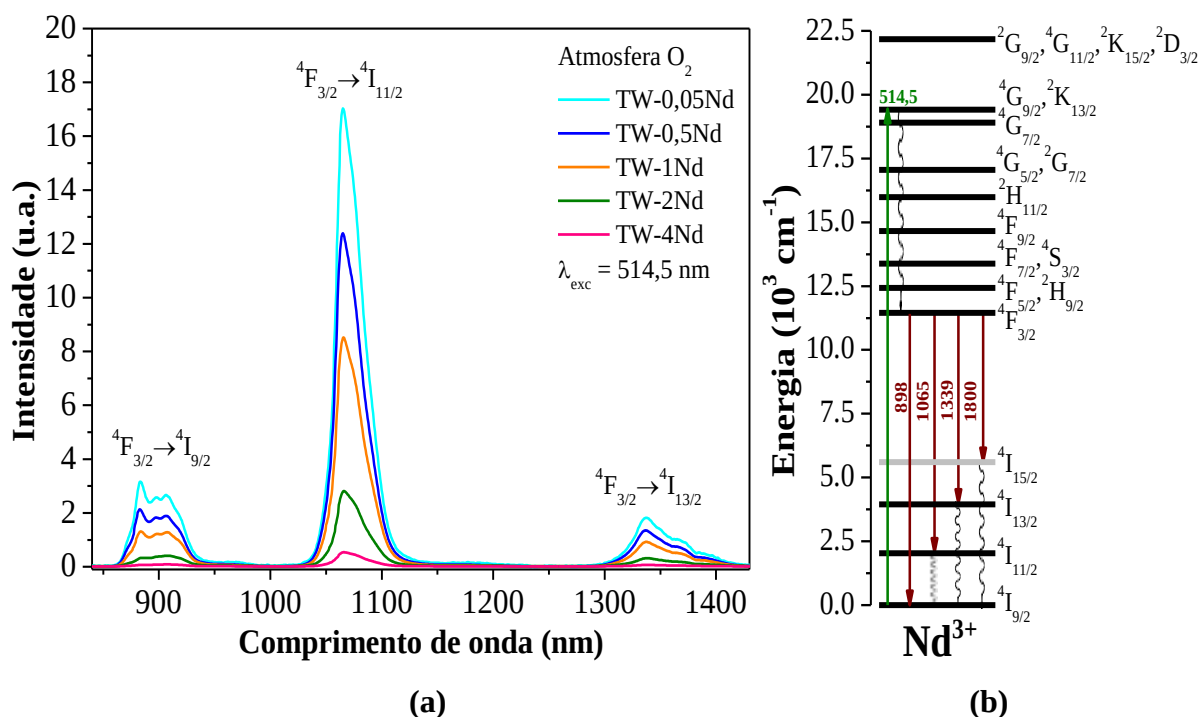


Figura 3.8: (a) Espectros de emissão no infravermelho dos vidros TW dopados com Nd³⁺ preparados em atmosfera de O₂ e (b) diagrama de níveis de energia do íon Nd³⁺ esquematizando os processos de absorção, decaimento via fônons e luminescência.

A emissão para o nível $^4I_{15/2}$ (1800 nm) não foi medida, pois se encontra próxima ao limiar de detecção do foto-sensor de InGaAs ($800 < \lambda < 1800\text{ nm}$). As posições e perfis das bandas de emissão observadas nestes vidros estão de acordo com os resultados observados em vidros boratos^[67], aluminatos^[42] e fosfatos^[78]. Os espectros de luminescência dos vidros de mesma composição, preparados em atmosfera Amb, não foram inseridos devido à semelhança com os espectros daqueles preparados em atmosfera de O₂.

A Figura 3.9 mostra a intensidade da emissão em 1065 nm, em função da concentração de Nd³⁺, para os vidros preparados em ambas atmosferas. Observa-se uma diminuição da intensidade luminescente com o aumento da concentração de Nd³⁺. Esta diminuição na luminescência indica que a fração de energia absorvida que é convertida em

calor (φ) aumentou. Este aumento na geração de calor é representado pelo aumento da taxa de decaimento não radiativo (W_{NR}) que contribui para o aumento da taxa de decaimento total (W). Observa-se, também, que o valor das intensidades dos vidros preparados em atmosfera de O₂ é semelhante ao dos vidros preparados em atmosfera Amb, indicando que a perda de energia por transferência para íons OH⁻ não deve ser relevante. Esse resultado foi uma surpresa, pois eram esperadas que as intensidades de emissão fossem maiores para os vidros preparados em atmosfera de O₂, já que estes apresentaram uma redução da quantidade de íons OH⁻ de ~50% (Figura 3.3) em relação os preparados em atmosfera Amb.

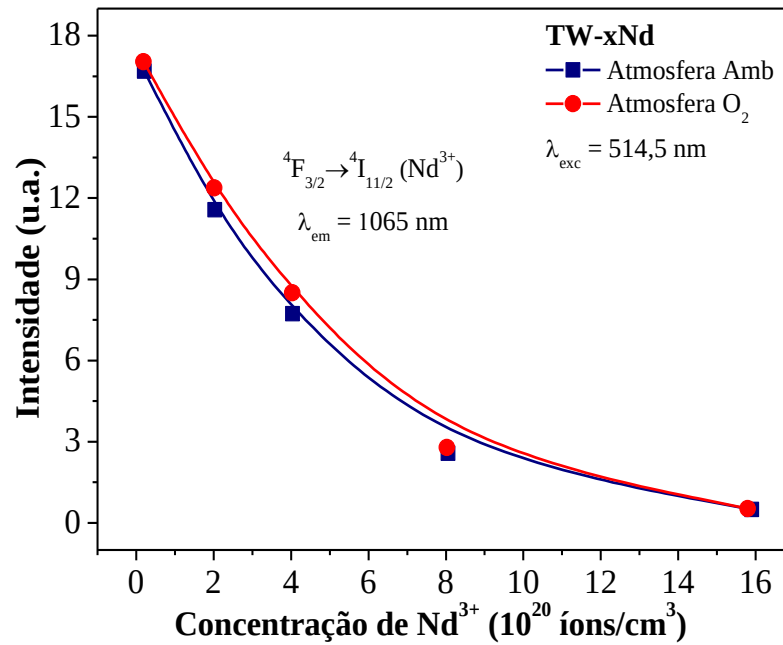


Figura 3.9: Intensidade da banda centrada em 1065 nm em função da concentração de Nd³⁺ para vidros TW dopados com Nd³⁺ preparados em atmosfera Amb e de O₂.

A Figura 3.10 mostra as curvas de decaimento temporal do sinal de luminescência da transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (1065 nm), com excitação em 532 nm, para os vidros TW dopados com Nd³⁺ preparados em atmosfera de O₂. Curvas de decaimento temporal similares foram obtidas para os vidros preparados em atmosfera Amb. O tempo de vida medido (τ_{exp}) do nível ${}^4F_{3/2}$ do íon Nd³⁺, para cada amostra dopada, foi determinado pela área abaixo das curvas (Tabela 3.5). A taxa de decaimento total para o nível ${}^4F_{3/2}$ (Nd³⁺) foi calculada pelo inverso do tempo de vida experimental, dada por $W = \tau_{exp}^{-1} = W_R + W_{NR}$, onde $W_R = \tau_{JO}^{-1}$ é a soma de todas as taxas de decaimentos radiativos originários do nível ${}^4F_{3/2}$ e W_{NR} é

a soma de todas as taxas de decaimentos não radiativos. Em consequência disso, os valores de W_{NR} foram calculados de acordo com:

$$W_{NR} = \frac{1}{\tau_{exp}} - \frac{1}{\tau_{JO}} \quad (3.1)$$

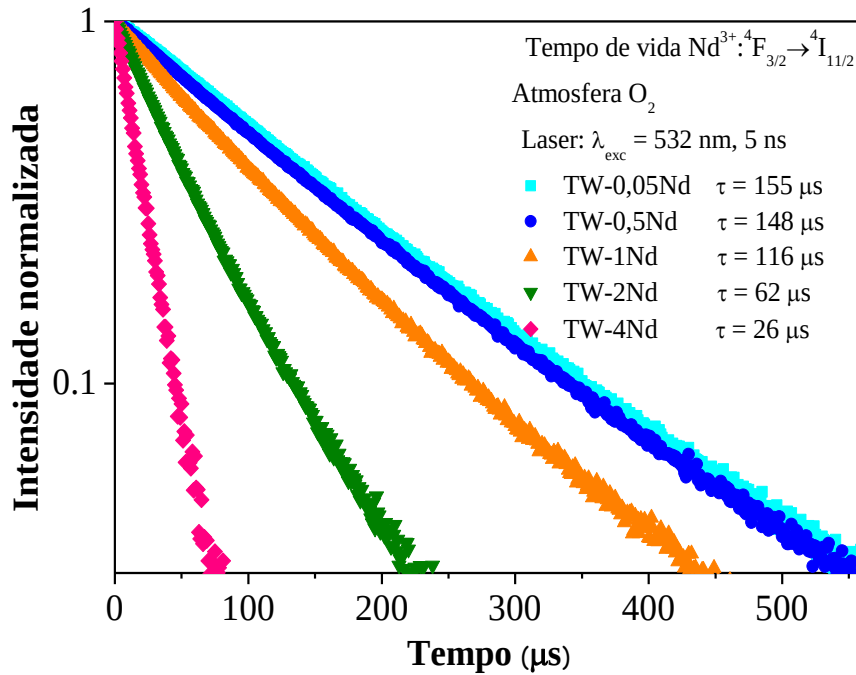


Figura 3.10: Curvas de decaimento temporal da luminescência da transição do Nd³⁺:⁴F_{3/2} → ⁴I_{11/2} (1065 nm) dos vidros TW dopados com Nd³⁺ preparados em atmosfera de O₂.

Tabela 3.5: Tempo de vida experimental (τ_{exp}), taxa de decaimento luminescente (W), taxa de decaimento não radiativo (W_{NR}), taxa de transferência de energia entre os íons Nd³⁺ e OH⁻ (W_{OH}) e taxa de transferência de energia entre íons Nd³⁺, via relaxação cruzada (W_{RC1}) para os vidros TW dopados.

(Amb)	τ_{exp}	$W = 1/\tau_{exp}$	W_{NR}	W_{OH}	W_{RC1}
Vidros	(μs)	(10 ³ s ⁻¹)	(10 ³ s ⁻¹)	(10 ³ s ⁻¹)	(10 ³ s ⁻¹)
TW-0,05Nd	152±1	6,58±0,04	-	-	-
TW-0,5Nd	141±1	7,09±0,05	0,6±0,2	0,6±0,1	-
TW-1Nd	115±1	8,70±0,08	2,2±0,3	1,0±0,1	1,2±0,4
TW-2Nd	58±1	17,2±0,3	10,7±0,5	1,6±0,2	9,1±0,7
TW-4Nd	22±1	45±2	39±2	2,9±0,2	36±2

Capítulo 3 - Propriedades espectroscópicas de vidros teluritos-tungstênio dopados com Nd³⁺

(O ₂)	τ_{exp}	$W = 1/\tau_{exp}$	W_{NR}	W_{OH}	W_{RC1}
Vidros	(μs)	($10^3 s^{-1}$)	($10^3 s^{-1}$)	($10^3 s^{-1}$)	($10^3 s^{-1}$)
TW-0,05Nd	155 $\pm$ 1	6,45 $\pm$ 0,04	-	-	-
TW-0,5Nd	148 $\pm$ 1	6,76 $\pm$ 0,05	0,3 $\pm$ 0,2	0,4 $\pm$ 0,1	-
TW-1Nd	116 $\pm$ 1	8,62 $\pm$ 0,08	2,2 $\pm$ 0,3	0,5 $\pm$ 0,1	1,7 $\pm$ 0,4
TW-2Nd	62 $\pm$ 1	16,1 $\pm$ 0,3	9,7 $\pm$ 0,5	0,7 $\pm$ 0,1	9,0 $\pm$ 0,6
TW-4Nd	26 $\pm$ 1	38 $\pm$ 1	32 $\pm$ 1	1,6 $\pm$ 0,2	30 $\pm$ 1

Para baixas concentrações de Nd³⁺, os valores dos tempos de vida medido e calculado foram similares em ambas atmosferas, indicando que houve pouca perda de energia por processos não radiativos. Entretanto, a diferença entre τ_{exp} e τ_{JO} , em ambas atmosferas, aumentou em função do aumento da concentração de Nd³⁺, aumentando a perda de energia por processos não radiativos e, conseqüentemente, aumentando W_{NR} , que também pode ser expressa por:

$$W_{NR} = W_{MF} + W_{OH} + W_{RC1} \quad (3.2)$$

onde W_{MF} é a taxa de decaimento multifônon, W_{OH} é a taxa de transferência de energia do íon Nd³⁺ para OH⁻ e W_{RC1} é a taxa de transferência de energia entre íons Nd³⁺ via relaxação cruzada (Nd³⁺:⁴F_{3/2} → ⁴I_{15/2}; Nd³⁺:⁴I_{9/2} → ⁴I_{15/2}).

W_{MF} depende da temperatura (T), da diferença de energia entre os níveis ⁴F_{3/2} e ⁴I_{15/2} do íon Nd³⁺ (ΔE) e da energia de fônon máxima do material hospedeiro ($\hbar\omega_{max}$), de acordo com:

$$W_{MF}(T) = C e^{-\alpha\Delta E} [1 - e^{-\hbar\omega_{max}/kT}]^{-p} \quad (3.3)$$

onde C e α são constantes positivas relacionadas ao material hospedeiro iguais a $4,2 \times 10^7 s^{-1}$ e $4,5 \times 10^{-3} cm^{[79]}$, respectivamente, k é a constante de Boltzmann ($8,617 \times 10^{-5} eV/K$) e $p = \frac{\Delta E}{\hbar\omega_{max}}$. Na temperatura ambiente, W_{MF} é relativamente baixa ($\sim 2 \times 10^{-3} s^{-1}$) para todos os vidros TW dopados com Nd³⁺. O baixo valor de W_{MF} é explicado pelo fato de que são necessários seis fônons, aproximadamente, para que o decaimento não radiativo ocorra (Figura 3.11a), podendo, então, ser desprezado. Além disso, W_{MF} é praticamente independente da

Capítulo 3 - Propriedades espectroscópicas de vidros teluritos-tungstênio dopados com Nd³⁺

concentração de Nd³⁺ e das condições de preparo, pois todos os vidros apresentaram energia de fônon máxima em torno de 940 cm⁻¹.

W_{OH} é proporcional às concentrações de íons doadores (Nd³⁺) e aceitadores (OH⁻) e é definida por^[19,33,34]:

$$W_{OH} = K_{Nd-OH} N_{Nd} \alpha_{OH} \quad (3.4)$$

onde N_{Nd} é a concentração de íons doadores (Nd³⁺) por cm³, α_{OH} é o coeficiente de absorção de “OH livre” à ~ 3000 cm⁻¹ e K_{Nd-OH} é uma constante determinada pelas forças de interação entre íons Nd³⁺ e OH⁻, independente da concentração desses íons^[79]. Levando em conta que o valor dessa constante para a interação entre íons Er³⁺ e OH⁻ é praticamente o mesmo em vidros tetrafosfatos (15×10^{-19} cm⁴s⁻¹)^[80] e teluritos (14×10^{-19} cm⁴s⁻¹)^[79], consideramos que o valor de K_{Nd-OH} em vidros teluritos é igual ao obtido em vidros tetrafosfatos ($6,2 \times 10^{-19}$ cm⁴ s⁻¹)^[80], sendo possível estimar o valor de W_{OH} para cada amostra e, conseqüentemente, obter os valores de $W_{CR1} = W_{NR} - W_{OH}$ (Tabela 3.5).

É interessante notar que apesar de α_{OH} ter diminuído com o aumento da concentração de íons Nd³⁺, o produto de N_{Nd} e α_{OH} aumentou, e conseqüentemente, W_{OH} também aumentou. Além disso, os valores estimados de W_{OH} para as amostras TW dopadas com Nd³⁺ preparadas em atmosfera de O₂ são menores que os das amostras preparadas em atmosfera Amb.

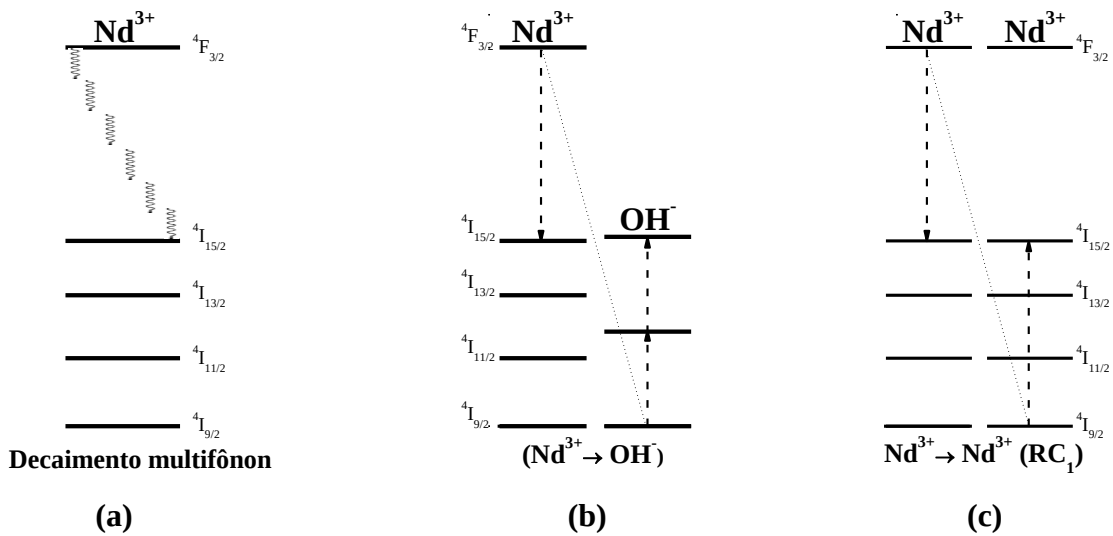


Figura 3.11: Diagrama esquemático: (a) decaimento multifônon entre os níveis 4F_{3/2} e 4I_{15/2} do Nd³⁺, (b) transferência de energia do íon Nd³⁺ para OH⁻ e (c) processo de relaxação cruzada entre íons Nd³⁺.

Capítulo 3 - Propriedades espectroscópicas de vidros teluritos-tungstênio dopados com Nd³⁺

Da Tabela 3.5 pode ser observado que os valores de W_{NR} aumentam com o aumento da concentração de Nd³⁺. Esse aumento foi, principalmente, devido aos valores de W_{RC1} , pois, W_{OH} contribuiu com menos de 10% para concentrações de Nd³⁺ maiores que 1 mol%. Portanto, a diminuição de τ_{exp} em função do aumento da concentração de Nd³⁺ está ligada ao processo de relaxação cruzada entre os íons Nd³⁺. Quanto maior for o número de íons Nd³⁺ na matriz vítrea, menor a distância entre eles (Tabela 3.6) e maior é a probabilidade desse processo ocorrer. A relaxação cruzada, identificada por RC₁, ocorre quando um íon Nd³⁺ que se encontra no nível excitado ⁴F_{3/2} transfere parte da sua energia para outro íon Nd³⁺ no estado fundamental ⁴I_{9/2}^[81], de modo que ambos terminem num mesmo nível intermediário ⁴I_{15/2} (Figura 3.11c). No final desse processo os dois íons Nd³⁺ localizados no nível ⁴I_{15/2} decaem de forma não radiativa, via fônons, para o estado fundamental.

No entanto, como, praticamente, não houve diferença na intensidade luminescente (Figura 3.9) das amostras de mesma composição preparadas em diferentes atmosferas, o processo de transferência de energia Nd³⁺ → OH⁻ deve ser relaxado para os vidros TW dopados com Nd³⁺. Uma explicação para este fato é que apenas um íon Nd³⁺ é necessário para a de-excitação não radiativa das transições no IV por relaxação cruzada (Figura 3.11c), enquanto que para a transferência de energia entre íons Nd³⁺ e OH⁻, são necessários, pelo menos, dois íons OH⁻^[82] (Figura 3.11b).

Tabela 3.6: Distância média entre dois íons Nd³⁺ para os vidros preparados em atmosferas Amb e O₂.

Vidros	$r_{(Nd-Nd)} = \sqrt[3]{1/N_{Nd}}^{[35]}$	Amb	O₂
	$r_{(Nd-Nd)}$	$r_{(Nd-Nd)}$	
	(nm)	(nm)	
TW-0,05Nd	3,64	3,75	
TW-0,5Nd	1,70	1,70	
TW-1Nd	1,35	1,35	
TW-2Nd	1,07	1,08	
TW-4Nd	0,857	0,859	

Os resultados discutidos até aqui sugerem que o aumento da concentração de Nd³⁺ causa a diminuição da eficiência quântica luminescente (η) do nível ⁴F_{3/2} (justificada pelo

Capítulo 3 - Propriedades espectroscópicas de vidros teluritos-tungstênio dopados com Nd³⁺

aumento notado em W_{NR}). Como consequência, a fração de energia absorvida pelo vidro que é convertida em calor (φ) deve aumentar. η pode ser estimada usando os tempos de vida radiativo e experimental ($\eta = \tau_{exp}/\tau_{JO}$). No contexto deste trabalho, este termo foi referenciado como eficiência quântica luminescente de JO (η_{JO}). Por outro lado, a técnica de lente térmica (LT) permite avaliar η , bem como φ , de acordo com:

$$\varphi C = -\frac{\theta}{\alpha_e L_{eff} P_e} = \theta \quad (3.5)$$

onde θ é a amplitude do sinal LT obtida pelo ajuste das curvas experimentais, α_e é o coeficiente de absorção, L_{eff} é a espessura efetiva da amostra, P_e é a potência de excitação e C é um parâmetro intrínseco da matriz.

Os valores de θ foram obtidos pelo ajuste da curva de intensidade temporal, obtida experimentalmente, com a Equação 2.10. Para as amostras não dopadas, $\varphi = 1$ e $C = \theta = 37 \text{ W}^{-1}$, próximo ao obtido para vidros TLT ($\theta = 34 \text{ W}^{-1}$)^[83]. Logo, o valor de φ para as amostras dopadas foi determinado pela comparação dos dados das amostras dopadas (θ_d) com os das não dopadas (θ_{nd}), sendo $\varphi = \theta_d/\theta_{nd}$, como é feito, usualmente, na determinação de η pela técnica LT^[61].

Quando a concentração de Nd³⁺ foi aumentada de 0,5 para 4 mol%, a fração de energia absorvida convertida em calor aumentou de 0,39 para 0,95 e de 0,41 para 0,88 para as amostras preparadas em atmosferas Amb e O₂, respectivamente. Com os valores de φ em mãos, foi possível estimar η usando a relação:

$$\eta_{LT} = 1 - \varphi \quad (3.6)$$

A Figura 3.12 mostra uma comparação entre as eficiências quânticas luminescentes obtidas pelo método de JO (η_{JO}) e pela técnica de LT (η_{LT}) para ambos os conjuntos de amostras. A diferença observada entre os valores de η está dentro da margem de erro de ambos os métodos usados. O mesmo comportamento foi observado em outros trabalhos: Suzuki et al.^[84] observaram que a eficiência quântica do vidro TeO₂-K₂O dopado com Nd³⁺ variou de 86% a 0,05 mol% de Nd₂O₃ para 18% a 2 mol% e concluíram que esta diminuição

foi devido ao quenching de concentração. Jaba et al.^[85] concluíram que a diminuição no tempo de vida do estado $^4F_{3/2}$ de 166 μs a 0,2% para 62 μs a 3%, para os vidros TeO_2 -ZnO dopados com Nd^{3+} , foi devido, exclusivamente, à transferência de energia entre íons Nd^{3+} . À mesma conclusão chegaram Rajeswari et al.^[36] quando observaram uma diminuição na eficiência quântica (de 93% para 33%) do nível $^4F_{3/2}$ do vidro TZNLNd em função do aumento da concentração de íons Nd^{3+} .

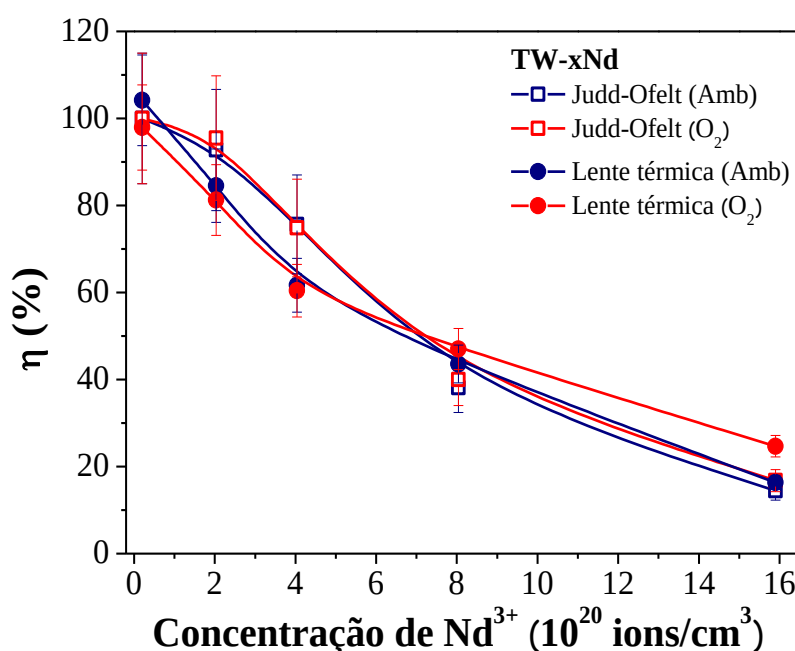


Figura 3.12: Eficiência quântica calculada pelo modelo de Judd-Ofelt e medida por lente térmica para os vidros TW-xNd preparados em atmosferas Amb e O_2 .

Conclusão

Vidros TW dopados com várias concentrações de íons Nd^{3+} foram preparados em atmosferas diferentes, Amb e O_2 , com o intuito de melhorar as propriedades espectroscópicas. Medidas de absorção óptica, luminescência e tempo médio de decaimento luminescente foram realizadas. Dos dados de LT foi possível estimar o calor absorvido pelas amostras vítreas e, consequentemente, a eficiência quântica luminescente. Por meio deste estudo concluiu-se que: (1) para cada conjunto de amostras, o aumento da concentração de íons Nd^{3+} na matriz vítrea $80TeO_2$ - $20WO_3$ (mol%) provocou mudanças estruturais ($TeO_4 \rightarrow TeO_{3+1/3}$) causando um deslocamento da borda de absorção para menores comprimentos de onda; (2) para

Capítulo 3 - Propriedades espectroscópicas de vidros teluritos-tungstênio dopados com Nd³⁺

concentrações maiores que 1 mol% de Nd³⁺ o principal mecanismo de perda luminescente foi o processo de relaxação cruzada; (3) as eficiências quânticas avaliadas por JO e LT concordam entre si e as pequenas diferenças observadas estão dentro da margem de erro; (4) a eficiência quântica para menores concentrações de Nd³⁺ está próxima de 1; (5) a redução de ~50% de íons OH⁻ no vidro TW dopado com Nd³⁺ aumentou ligeiramente o valor do tempo de vida do nível ⁴F_{3/2}, mas a melhora na eficiência quântica da luminescência não foi possível ser observada pelas medidas de lente térmica, pelo fato deste aumento estar dentro do erro experimental. É importante mencionar que, apesar de ser observada uma redução de W_{OH} do processo de preparação de Amb para O₂, todos os valores calculados para W_{OH} foram menores que os valores W_{RC1} , principalmente para maiores concentrações de Nd³⁺. Isto sugere que o processo de relaxação cruzada é o maior responsável pelo aquecimento do vidro, visto que qualquer melhoria na qualidade óptica devido à diminuição de íons OH⁻ foi difícil de ser medida pela técnica de LT. Este resultado permite que a preparação dos vidros TW dopados com Nd³⁺ seja feita em atmosfera Amb, sem a preocupação de perda de energia para íons OH⁻, tornando o processo de preparação mais fácil e barato.

Capítulo 4 - Alta eficiência de transferência de energia $Nd^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$ em vidro telurito-tungstênio: um conversor promissor para células solares

Capítulo 4 – Alta eficiência de transferência de energia $Nd^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$ em vidro telurito-tungstênio: um conversor promissor para células solares

Resumo

Neste estudo, a eficiência da transferência de energia é relatada para vidros telurito-tungstênio co-dopados com Nd^{3+} e Yb^{3+} (80TeO₂ - 20WO₃, em mol%). A correlação entre as concentrações de íons Yb^{3+} e o mecanismo de conversão descendente de energia (CDE) foi investigada usando espectroscopias óptica e de lente térmica, as quais permitiram a investigação dos processos radiativos e não radiativos envolvidos na transferência de energia do Nd^{3+} para o Yb^{3+} . A luminescência no infravermelho (IV) do Nd^{3+} , praticamente, desapareceu quando a concentração de 4 mol% de íons Yb^{3+} foi adicionada à matriz vítrea. Por outro lado, houve um aumento correspondente na emissão do itérbio por volta de 980 nm. Simultaneamente, houve uma redução no calor gerado pela amostra devido ao processo de relaxação cruzada $Nd^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$. Esses resultados indicam que o vidro telurito-tungstênio co-dopado com Nd^{3+} e Yb^{3+} é um sistema com potencial para ser usado como material conversor descendente de energia sob as células fotovoltaicas de Si-c a fim de evitar perdas por incompatibilidade espectral.

Experimental

Vidros telurito-tungstênio (TW) com composição nominal $(99 - x)(0,8TeO_2 + 0,2WO_3) + 1Nd_2O_3 + xYb_2O_3$, onde $x = 0; 0,5; 1; 2$ e 4 mol %, foram preparados pelo método melt-quenching convencional em atmosfera ambiente (Amb). A Tabela 4.1 mostra a composição nominal (mol%), o número de íons Yb^{3+} por cm³ e a nomenclatura dos vidros usados neste trabalho. Reagentes de qualidade Sigma-Aldrich (com pureza > 99%) foram pesados estequiometricamente, misturados e homogeneizados em um almofariz de ágata. Cada mistura foi levada ao forno, num cadinho de platina, e aquecida a partir da temperatura ambiente (T_{amb}) até 250 °C à taxa de 7,5 °C/min e então, aquecida até a temperatura de fusão, 880 °C, à taxa de 4,2 °C/min, permanecendo nesta temperatura por 30 minutos, sem controle

Capítulo 4 - Alta eficiência de transferência de energia $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ em vidro telurito-tungstênio: um conversor promissor para células solares

da atmosfera local. O material fundido obtido foi vertido sobre um molde de aço inoxidável pré-aquecido, a uma temperatura próxima e abaixo da temperatura de transição vítrea ($T_g \cong 350^\circ\text{C}$), recozido por 2 h para alívio das tensões internas e resfriado lentamente até atingir a T_{amb} . Finalmente, os vidros produzidos foram cortados e polidos, resultando em discos de aproximadamente 10 mm de diâmetro e espessura entre 0,90 e 1,1 mm.

Tabela 4.1: Composição nominal (mol%) e número de íons Yb^{3+} por cm^3 para os vidros TW co-dopados com íons Nd^{3+} e Yb^{3+} .

Vidros	TeO_2 (mol%)	WO_3 (mol%)	Nd_2O_3 (mol%)	Yb_2O_3 (mol%)	Yb^{3+} (10^{20} íons/cm^3)
TW-1Nd	79,2	19,8	1	-	-
TW-1Nd-0,5Yb	78,8	19,7	1	0,5	2,04
TW-1Nd-1Yb	78,4	19,6	1	1	4,06
TW-1Nd-2Yb	77,6	19,4	1	2	8,08
TW-1Nd-4Yb	76	19	1	4	16,0

Os espectros de absorção dos vidros, a partir do estado fundamental, foram obtidos usando um espectrômetro UV/Vis/IV, Perkin Elmer Lambda 900, na faixa de 425 a 1070 nm. A luminescência no infravermelho, $\text{Nd}^{3+}: ^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_J$ ($J = 13/2, 11/2$ e $9/2$) e $\text{Yb}^{3+}: ^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$, foi medida pela excitação em 514,5 nm com um laser de argônio (Ar^+). Os sinais de luminescência foram corrigidos pela concentração nominal de Nd^{3+} para garantir que todas as amostras absorveram a mesma quantidade de fótons. As medidas temporais da luminescência $\text{Nd}^{3+}: ^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ (1339 nm) e da luminescência $\text{Yb}^{3+}: ^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ (983 nm) foram obtidas usando o 2º harmônico (532 nm) de um laser Nd:YAG pulsado, 5 ns (1064 nm, 10 Hz). O espectro de excitação foi obtido usando um fluorímetro, no qual a emissão do íon Nd^{3+} foi monitorada a 600 nm e uma lâmpada de Xe (150 W) foi usada como fonte de excitação.

A técnica de lente térmica (LT) foi usada para medir a fração de energia absorvida que foi convertida em calor pelas amostras. Este resultado foi usado para calcular a eficiência quântica luminescente. A configuração experimental de LT foi de duplo feixe no modo descasado que usou um laser Ti:Safira sintonizado em 808 nm, bombeado a 532 nm por um laser Verdi-G7, ou um laser Ar^+ sintonizado em 476 e 514,5 nm como fontes de excitação e

Capítulo 4 - Alta eficiência de transferência de energia $Nd^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$ em vidro telurito-tungstênio: um conversor promissor para células solares

um laser HeNe a 632,8 nm como feixe de prova. As curvas experimentais foram fitadas usando o modelo teórico proposto por Shen et al.^[60]. Os parâmetros geométricos experimentais foram $m = 39$ e $V = 1,69$ para excitação em 476 nm, $m = 34,4$ e $V = 1,62$ para 514 nm e $m = 6$ e $V = 1,2$ para 808 nm.

Resultados e discussão

A Figura 4.1 ilustra um simplificado diagrama de níveis de energia para os íons Nd^{3+} e Yb^{3+} que indica as transições relevantes para esse estudo, inclusive os possíveis mecanismos de transferência de energia envolvidos entre os íons. Os processos de excitação e emissão, bem como os de relaxação cruzada ($Nd^{3+} \rightarrow Nd^{3+}$ (RC₁) e $Nd^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$ (RC₂ e RC₃)) e o de decaimento via fônons foram indicados por linhas sólidas, tracejadas e senoidais, respectivamente.

Para excitação do Nd^{3+} a 808 nm, ressonante com o nível $^4F_{5/2}, ^2H_{9/2}$, ocorre um rápido decaimento via fônons para o nível $^4F_{3/2}$, a partir do qual podem ocorrer transições radiativas (1339 nm, 1066 nm e 898 nm) para os níveis 4I_J ($J = 13/2, 11/2$ e $9/2$, respectivamente) ou processos de relaxação cruzada (RC₁ ou RC₂). Quando a excitação foi mudada para 514,5 nm, apenas um aumento proporcional no calor gerado pode ser observado. Por outro lado, quando a amostra foi excitada a 476 nm, uma redução do calor gerado na amostra e um aumento da taxa de transferência de energia para os íons Yb^{3+} , devido à adição do processo CR₃, podem ser esperados. Cada uma das transições radiativas e não radiativas foram confirmadas e serão discutidas nos parágrafos seguintes.

Capítulo 4 - Alta eficiência de transferência de energia $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ em vidro telurito-tungstênio: um conversor promissor para células solares

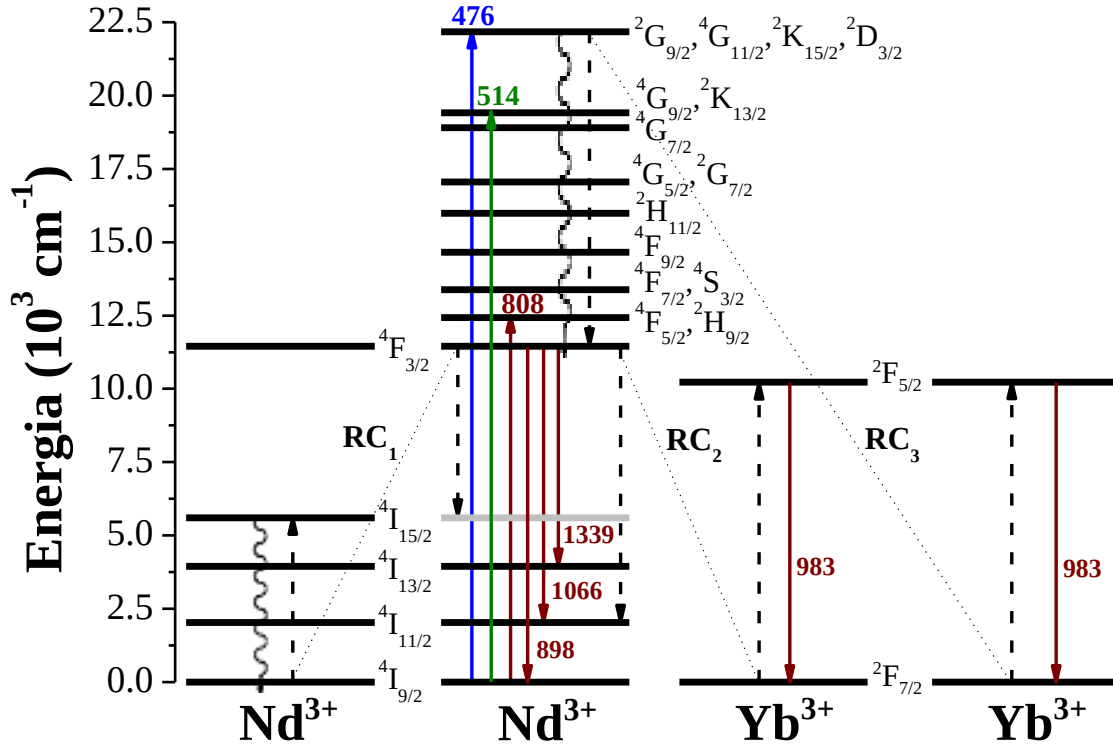


Figura 4.1: Representação esquemática do diagrama de níveis de energia dos íons Nd^{3+} e Yb^{3+} . As setas verticais sólidas, tracejadas e senoidais indicam absorção e emissão, processos de relaxação cruzada $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$ ($\text{Nd}^{3+}:^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$; $\text{Nd}^{3+}:^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ - RC_1) e $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ ($\text{Nd}^{3+}:^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$; $\text{Yb}^{3+}:^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ - RC_2 e $\text{Nd}^{3+}:^2\text{G}_{9/2}, ^4\text{G}_{11/2}, ^2\text{K}_{15/2}, ^2\text{D}_{3/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$; $\text{Yb}^{3+}:^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ - RC_3) e decaimento via fônons, respectivamente.

A Figura 4.2 mostra os espectros de absorção dos vidros TW co-dopados com 1 mol% de Nd^{3+} e 0; 0,5; 1; 2 e 4 mol% de Yb^{3+} , preparados em atmosfera Amb, na faixa de 425 a 1070 nm. As bandas de absorção correspondem aos íons Nd^{3+} e Yb^{3+} excitados, a partir do estado fundamental $^4\text{I}_{9/2}$ e $^2\text{F}_{7/2}$, respectivamente, e estão localizadas em 473 ($^2\text{G}_{9/2}$, $^4\text{G}_{11/2}$, $^2\text{K}_{15/2}$, $^2\text{D}_{3/2}$), 514 ($^4\text{G}_{9/2}$, $^2\text{K}_{13/2}$), 527 ($^4\text{G}_{7/2}$), 585 ($^4\text{G}_{5/2}$, $^2\text{G}_{7/2}$), 626 ($^2\text{H}_{11/2}$), 683 ($^4\text{F}_{9/2}$), 748 ($^4\text{F}_{7/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$), 804 ($^4\text{F}_{5/2}$, $^2\text{H}_{9/2}$) e 874 nm ($^4\text{F}_{3/2}$) no íon Nd^{3+} e em 978 nm ($^4\text{F}_{5/2}$) no íon Yb^{3+} . A adição de Yb^{3+} causou um aumento na intensidade do pico de absorção localizado em 978 nm e um deslocamento da borda de absorção para menores comprimentos de onda.

A Figura 4.3a mostra que a intensidade integrada da banda centrada em 585 nm, associada ao íon Nd^{3+} , é mantida praticamente constante em função da concentração de Yb^{3+} , pois a concentração de Nd^{3+} foi fixada em 1 mol%, enquanto que, a Figura 4.3b mostra uma relação linear entre a intensidade da banda centrada em 978 nm ($\text{Yb}^{3+}:^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$) em

Capítulo 4 - Alta eficiência de transferência de energia $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ em vidro telurito-tungstênio: um conversor promissor para células solares

função da concentração de Yb^{3+} . Isso indica que a incorporação, tanto dos íons Nd^{3+} quanto dos íons Yb^{3+} , foi efetiva.

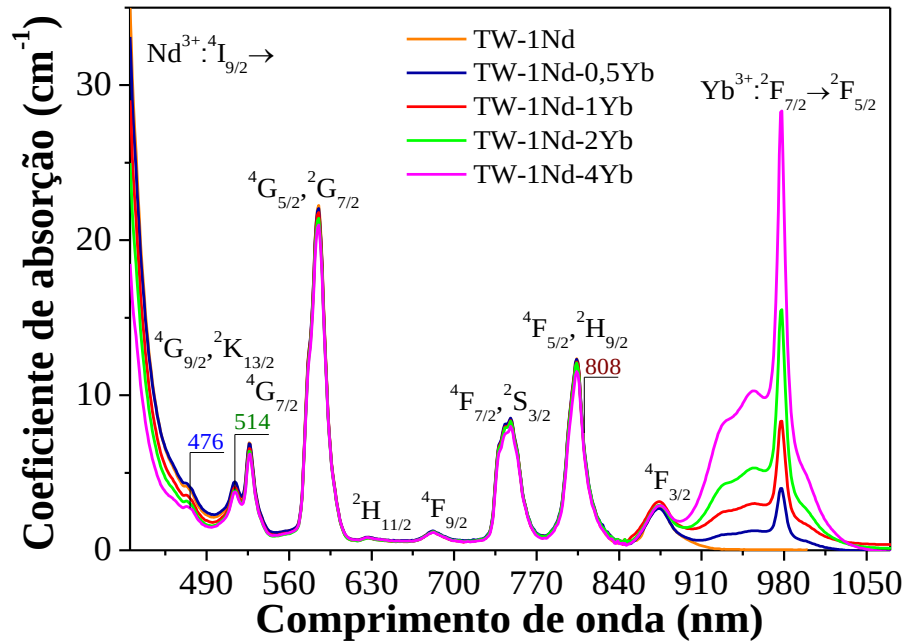


Figura 4.2: Espectros de absorção dos vidros TW co-dopados com Nd^{3+} e Yb^{3+} preparados em atmosfera Amb.

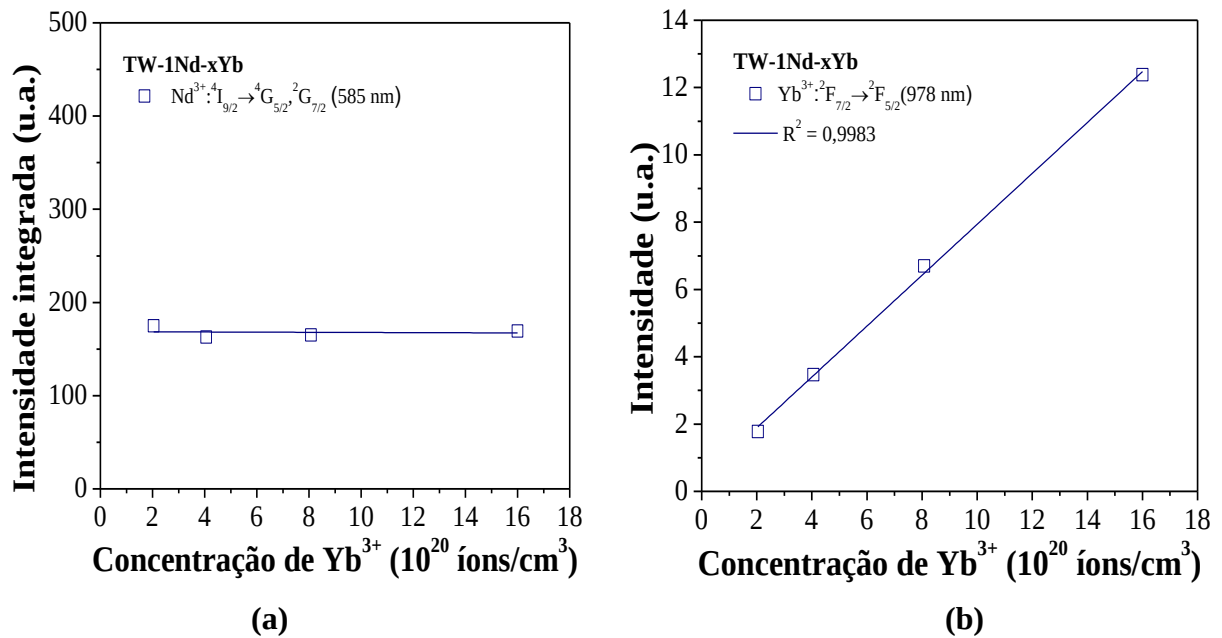


Figura 4.3: (a) Intensidade integrada da banda centrada em 585 nm, associada ao íon Nd^{3+} e (b) intensidade da banda centrada em 978 nm, associada ao íon Yb^{3+} , em função da concentração de Yb^{3+} , para vidros TW co-dopados com Nd^{3+} e Yb^{3+} preparados em atmosfera Amb.

Capítulo 4 - Alta eficiência de transferência de energia $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ em vidro telurito-tungstênio: um conversor promissor para células solares

A Figura 4.4 é uma ampliação da faixa de comprimento de onda correspondente à borda de absorção. O *inset* mostra que o deslocamento da borda de absorção para menores comprimentos de onda é proporcional à concentração de Yb^{3+} , indicando que a adição de Yb^{3+} pode estar causando mudanças nas unidades estruturais do vidro^[32].

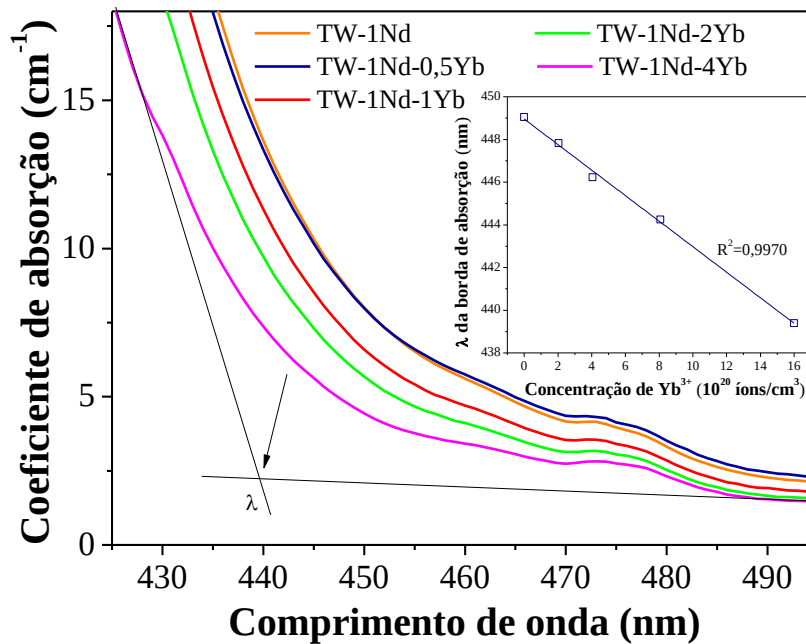


Figura 4.4: Ampliação dos espectros de absorção dos vidros TW co-dopados com Nd^{3+} e Yb^{3+} preparados em atmosfera Amb. **Inset:** Comprimento de onda da borda de absorção em função da concentração de Yb^{3+} .

Os espectros de luminescência no infravermelho (Figura 4.5) dos vidros TW co-dopados com Nd^{3+} e Yb^{3+} preparados em atmosfera Amb, na faixa de 850 a 1450 nm, foram obtidos por meio da excitação ressonante no nível $^4\text{G}_{9/2}$, $^2\text{K}_{13/2}$ dos íons Nd^{3+} em 514,5 nm (laser Ar^+). Os resultados mostram que após serem excitados, os íons decaem rapidamente de forma não radiativa, gerando calor, até o nível metaestável, $^4\text{F}_{3/2}$, de onde ocorrem as emissões para os níveis $^4\text{I}_{9/2}$ ($\lambda_{\text{em}} = 898$ nm), $^4\text{I}_{11/2}$ ($\lambda_{\text{em}} = 1066$ nm) e $^4\text{I}_{13/2}$ ($\lambda_{\text{em}} = 1339$ nm). A emissão para o nível $^4\text{I}_{15/2}$ ($\lambda_{\text{em}} = 1800$ nm) não foi medida, pois se encontra próxima ao limiar de detecção do foto-sensor de InGaAs ($800 < \lambda < 1800$ nm). Além das bandas de emissão do íon Nd^{3+} , uma banda em torno de 1000 nm, referente à transição $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ do íon Yb^{3+} , sobrepõe a emissão do Nd^{3+} em 1066 nm. A origem da emissão do Yb^{3+} com excitação do Nd^{3+} foi devido aos processos RC_2 e RC_3 (Figura 4.1).

Capítulo 4 - Alta eficiência de transferência de energia $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ em vidro telurito-tungstênio: um conversor promissor para células solares

O perfil da banda de emissão do Yb^{3+} mudou consideravelmente com a concentração de Yb^{3+} , principalmente por causa do processo de reabsorção do mesmo, no qual para baixas concentrações de Yb^{3+} a intensidade da banda de emissão em 983 nm é maior do que em 1008 nm, exibindo uma inversão na intensidade para maior concentração, pois quanto maior o número de íons Yb^{3+} , maior a probabilidade de um íon Yb^{3+} reabsorver a luz emitida por um Yb^{3+} vizinho.

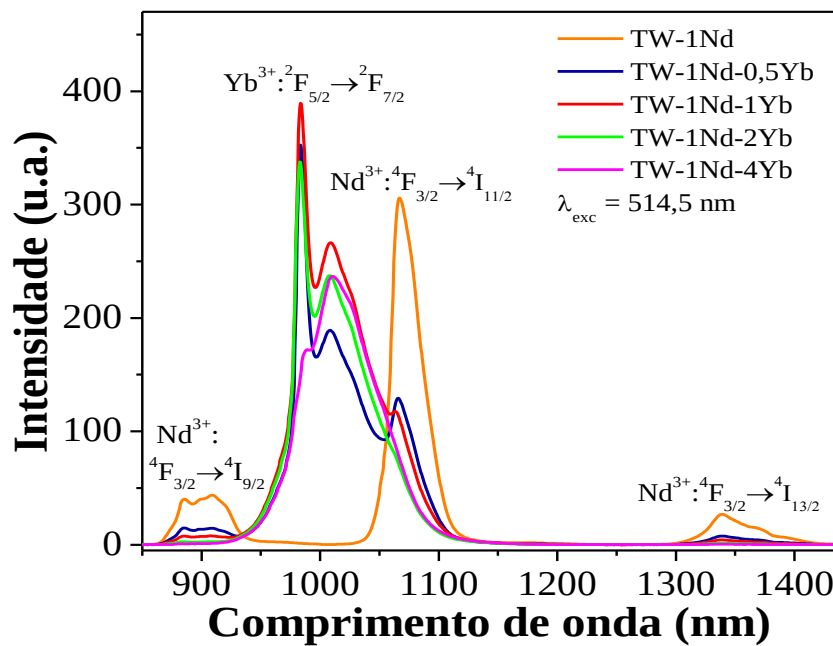


Figura 4.5: Espectros de emissão no infravermelho dos vidros TW co-dopados com Nd^{3+} e Yb^{3+} preparados em atmosfera Amb.

A fim de confirmar a transferência de energia entre os íons Nd^{3+} e Yb^{3+} , as intensidades das transições $\text{Nd}^{3+}: 4\text{F}_{3/2} \rightarrow 4\text{I}_{9/2}$ (898 nm) e $\text{Yb}^{3+}: 2\text{F}_{5/2} \rightarrow 2\text{F}_{7/2}$ (1008 nm) foram monitoradas em função da concentração de Yb^{3+} (Figura 4.6). A intensidade da banda do Nd^{3+} (898 nm) diminuiu rapidamente com o aumento da concentração de Yb^{3+} de 0 a 1 mol% e, então, diminuiu levemente com a subsequente adição de íons Yb^{3+} . Por outro lado, a emissão do Yb^{3+} (1008 nm) aumentou rapidamente com a adição de Yb^{3+} , atingindo um máximo em 1 mol% de Yb^{3+} , a partir da qual diminuiu suavemente.

A diminuição da intensidade da emissão em 898 nm (Nd^{3+}) e o aumento em 1008 nm (Yb^{3+}) é explicada pelo processo de relaxação cruzada entre íons Nd^{3+} e Yb^{3+} (RC_2)^[86,87], pois

Capítulo 4 - Alta eficiência de transferência de energia $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ em vidro telurito-tungstênio: um conversor promissor para células solares

quanto maior a concentração de íons Yb^{3+} , mais próximos eles se encontram e maior é a probabilidade de ocorrer transferência de energia $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$. O processo RC_2 ocorre quando um íon Nd^{3+} que se encontra no nível excitado $^4\text{F}_{3/2}$ transfere parte da sua energia para um íon Yb^{3+} no estado fundamental $^2\text{F}_{7/2}$, de modo que os íons Nd^{3+} e Yb^{3+} terminam em um nível intermediário. No final desse processo o íon Nd^{3+} localizado no nível $^4\text{I}_{11/2}$ decai de forma não radiativa, enquanto que o íon Yb^{3+} decai radiativamente, ambos para o estado fundamental (Figura 4.1). No entanto, a diminuição da intensidade da banda de emissão a 1008 nm (Yb^{3+}), a partir da concentração de 1mol% de Yb^{3+} , pode estar relacionada ao processo de migração para defeitos e possível transferência de volta do Yb^{3+} para Nd^{3+} ($\text{Yb}^{3+}: ^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$; $\text{Nd}^{3+}: ^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$)^[29]. Como consequência, o processo RC_1 pode ter sido favorecido e um aumento de calor na amostra deve ser esperado.

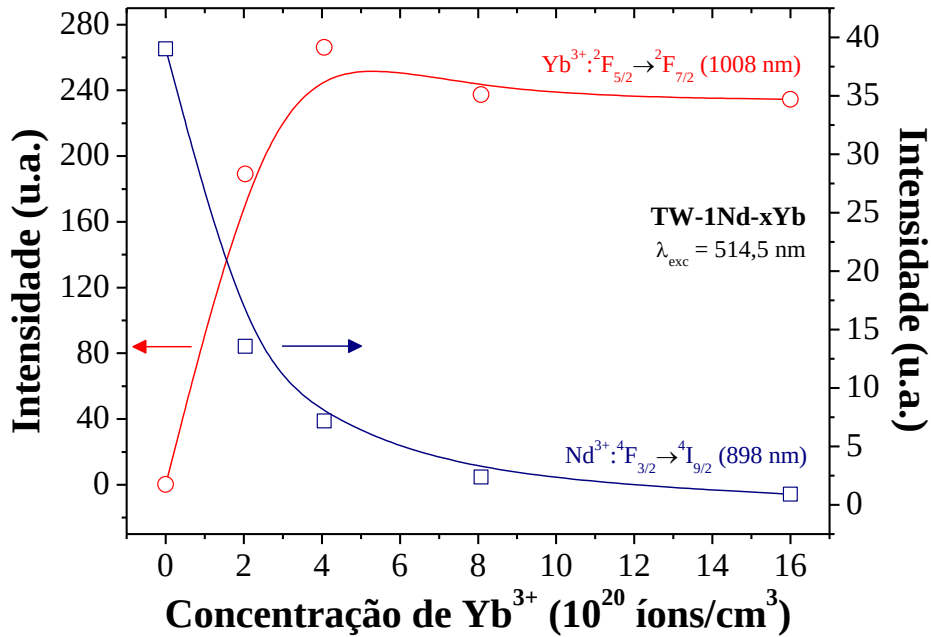


Figura 4.6: Intensidade das bandas de emissão dos íons Yb^{3+} e Nd^{3+} centradas em 1008 e 898 nm, respectivamente, em função da concentração de Yb^{3+} para os vidros TW co-dopados com Nd^{3+} e Yb^{3+} preparados em atmosfera Amb.

A Figura 4.7 mostra as curvas de tempo de vida luminescente da transição $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ (1339 nm) para os vidros TW co-dopados com íons Nd^{3+} e Yb^{3+} , preparados em atmosfera Amb, sob excitação em 532 nm, ressonante com o nível $^4\text{G}_{7/2}$ do íon Nd^{3+} .

Capítulo 4 - Alta eficiência de transferência de energia $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ em vidro telurito-tungstênio: um conversor promissor para células solares

Para o vidro TW-1Nd, o tempo de vida obtido experimentalmente ($115 \pm 1 \mu\text{s}$) foi menor que o calculado pela teoria de Judd-Ofelt ($154 \pm 4 \mu\text{s}$), indicando a presença de relaxação cruzada entre os íons Nd^{3+} (RC_1). Entretanto, para os vidros co-dopados, nos quais a concentração de Nd^{3+} é mantida em 1 mol%, a adição de 0,5 mol% de Yb^{3+} ao vidro TW-1Nd reduziu em 63% o tempo de vida da transição $\text{Nd}^{3+}:^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$, além de que o aumento da concentração de Yb^{3+} de 0,5 para 4 mol% diminuiu o tempo de vida de 42 para 5 μs . Esses resultados podem ser atribuídos ao processo de transferência de energia entre íons Nd^{3+} e Yb^{3+} (RC_2), pois a taxa de transferência de energia via RC_1 foi mantida constante ($1,2 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$).

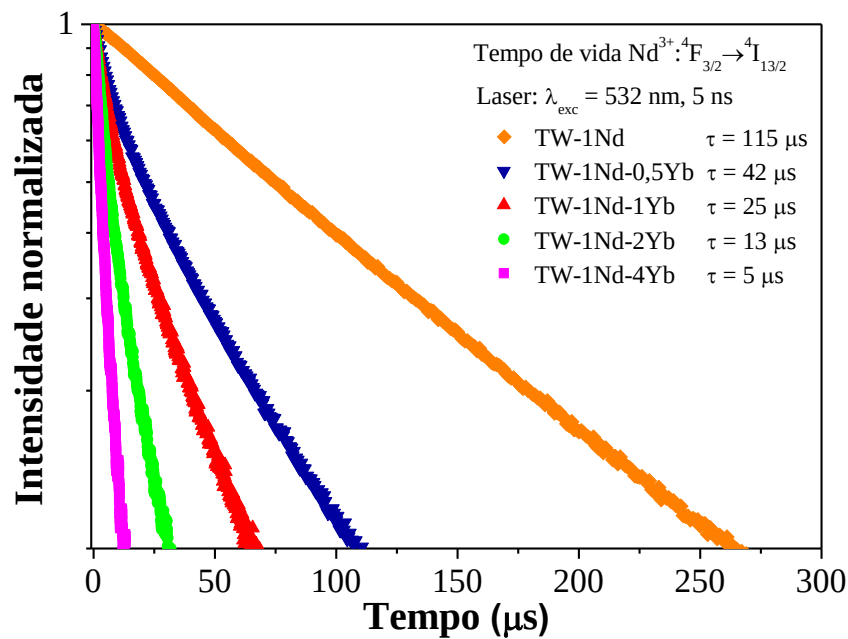


Figura 4.7: Curvas de tempo de vida luminescente da transição $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ (1339 nm) dos vidros TW co-dopados com íons Nd^{3+} e Yb^{3+} preparados em atmosfera Amb.

A eficiência da transferência de energia via RC_2 (η_{RC_2}) pode ser calculada de acordo com a equação:

$$\eta_{\text{RC}_2}(\%) = \left(1 - \frac{\tau_{1\text{Nd}-x\text{Yb}}}{\tau_{1\text{Nd}}}\right) \times 100 \quad (4.1)$$

onde $\tau_{1\text{Nd}-x\text{Yb}}$ e $\tau_{1\text{Nd}}$ são os tempos de vida luminescentes da transição $\text{Nd}^{3+}:^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ dos vidros dopados e não dopado com Yb^{3+} , respectivamente. A Figura 4.8 mostra que η_{RC_2}

Capítulo 4 - Alta eficiência de transferência de energia $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ em vidro telurito-tungstênio: um conversor promissor para células solares

aumentou de 63 para 96% com o aumento da concentração de Yb^{3+} de 0,5 para 4 mol%, respectivamente. O valor máximo obtido para η_{RC_2} é comparável ao dos vidros fluoretos (94%)^[29] e aluminatos (92%)^[30] e maior do que aqueles reportados para vidros fosfatos^[88,89] e metafosfatos^[90] (~ 75%).

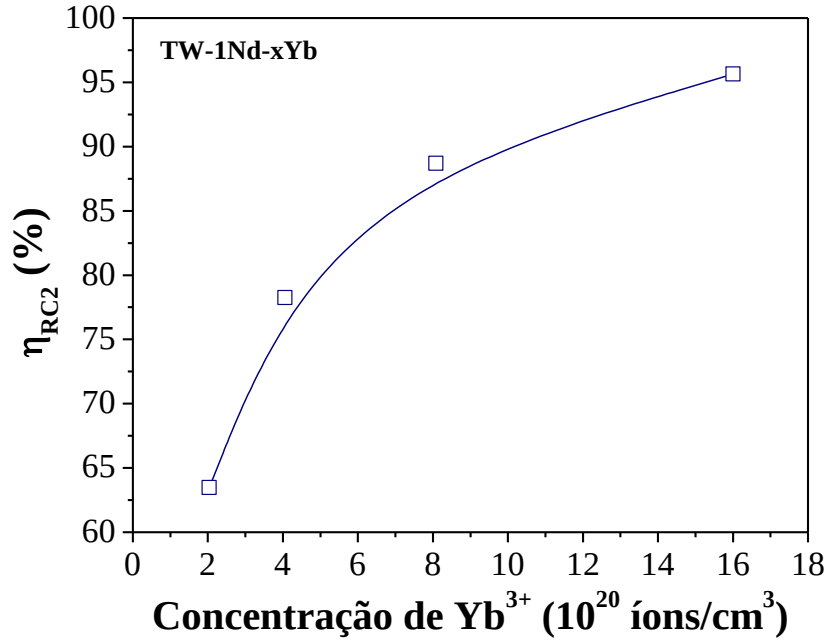


Figura 4.8: Eficiência da transferência de energia via RC_2 (η_{RC_2}) dos vidros TW co-dopados com íons Nd^{3+} e Yb^{3+} preparados em atmosfera Amb.

Para estimar a taxa de transferência de energia do processo RC_2 , W_{RC_2} , medidas cinéticas CDE foram realizadas. A Figura 4.9 mostra a resposta cinética CDE, normalizada, da luminescência detectada em 983 nm, referente à transição $\text{Yb}^{3+}: {}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$, para os vidros TW co-dopados com Nd^{3+} e Yb^{3+} excitados em 532 nm (pulso laser de 5 ns). Os transientes foram ajustados de acordo com a equação^[91,92]:

$$I(t) = A \left(e^{-\frac{t}{\tau_1}} - e^{-\frac{t}{\tau_2}} \right) \quad (4.2)$$

Capítulo 4 - Alta eficiência de transferência de energia $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ em vidro telurito-tungstênio: um conversor promissor para células solares

onde τ_1 e τ_2 representam os tempos de decaimento e subida do transiente, respectivamente. O tempo de subida está associado ao tempo necessário para que todos os íons excitados, que participem de RC_2 , cheguem até o nível $^2\text{F}_{5/2}$.

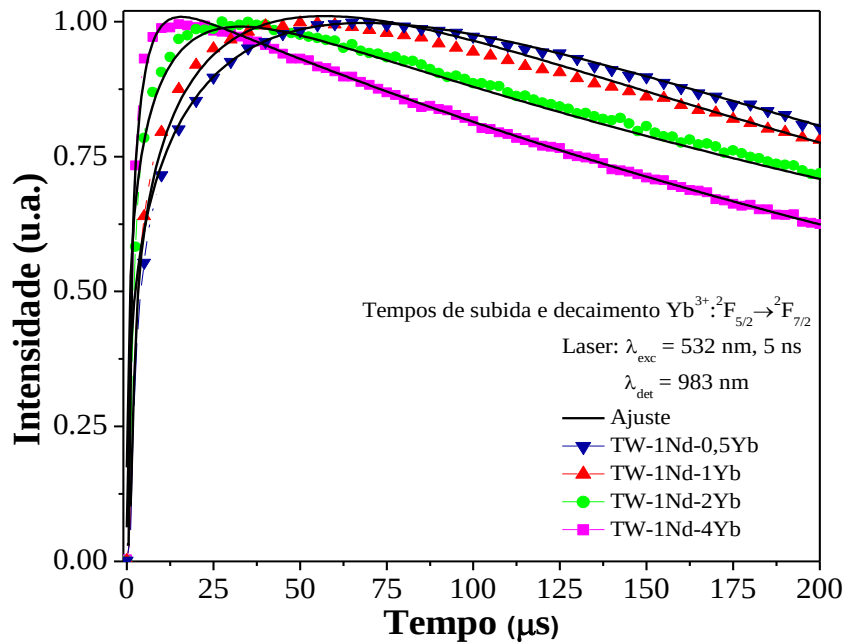


Figura 4.9: Resposta cinética CDE da luminescência da transição $\text{Yb}^{3+}: ^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ (983 nm) dos vidros TW co-dopados com Nd^{3+} e Yb^{3+} preparados em atmosfera Amb.

A Figura 4.10 mostra que o aumento na concentração de Yb^{3+} , de 0,5 para 4 mol%, causou uma diminuição no tempo de subida, ou seja, provocou um aumento na taxa de transferência de energia via RC_2 , calculada por $W_{\text{RC}2} = \frac{1}{\tau_2}$, de $(13,6 \pm 0,2) \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ para $(2,0 \pm 0,4) \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Esses valores são muito grandes quando comparados ao de $W_{\text{RC}1}$, $(1,2 \pm 0,4) \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$, indicando que a probabilidade de ocorrer transferência de energia $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ é muito maior do que $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$.

Capítulo 4 - Alta eficiência de transferência de energia $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ em vidro telurito-tungstênio: um conversor promissor para células solares

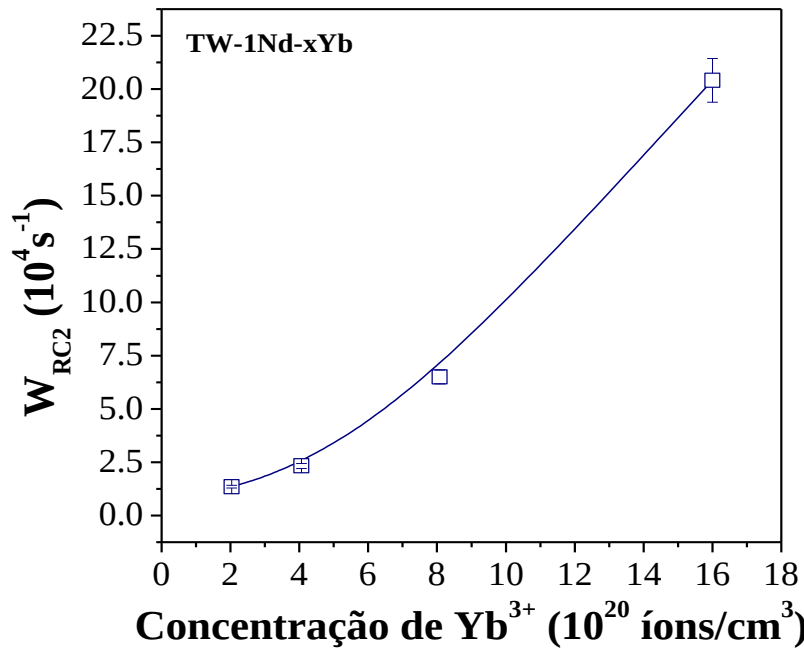


Figura 4.10: Taxa de transferência de energia do processo RC_2 para os vidros TW co-dopados com Nd^{3+} e Yb^{3+} preparados em atmosfera Amb.

Há trabalhos^[29,30] que apresentaram, além do processo RC_2 , outros processos de relaxação cruzada. No entanto, para verificar a existência de um processo de relaxação cruzada adicional nos vidros TW co-dopados com Nd^{3+} e Yb^{3+} , foram realizadas medidas com monitoramento da emissão do íon Nd^{3+} em 600 nm, utilizando uma lâmpada de Xe como fonte de excitação, para obtenção dos espectros de excitação na faixa de 300 a 550 nm (Figura 4.11).

Este experimento mostrou que a intensidade do pico de emissão diminuiu em função do aumento da concentração de Yb^{3+} para comprimentos de onda de excitação entre 425 e 490 nm (nível $^2\text{G}_{9/2}, ^4\text{G}_{11/2}, ^2\text{K}_{15/2}, ^2\text{D}_{3/2}$), enquanto que, para excitação em 514,5 e 532 nm (níveis $^4\text{G}_{9/2}, ^2\text{K}_{13/2}$ e $^4\text{G}_{7/2}$, respectivamente), a intensidade foi mantida (Figura 4.12). Esses resultados indicam a presença de um processo RC_3 ($\text{Nd}^{3+}: ^2\text{G}_{9/2}, ^4\text{G}_{11/2}, ^2\text{K}_{15/2}, ^2\text{D}_{3/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$; $\text{Yb}^{3+}: ^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$) quando o íon Nd^{3+} é excitado entre 425 e 490 nm (Figura 4.1).

Não foi possível calcular a eficiência da transferência de energia via RC_3 , pois não foi possível medir o tempo de vida do nível $^2\text{G}_{9/2}, ^4\text{G}_{11/2}, ^2\text{K}_{15/2}, ^2\text{D}_{3/2}$ devido a este encontrar-se próximo à banda de absorção da matriz vítrea (Figura 4.2). No entanto, RC_2 deve ser mais

Capítulo 4 - Alta eficiência de transferência de energia $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ em vidro telurito-tungstênio: um conversor promissor para células solares

eficiente do que RC_3 , pois o decaimento multifônico é mais eficiente para o nível $\text{Nd}^{3+}:^2\text{G}_{9/2}, ^4\text{G}_{11/2}, ^2\text{K}_{15/2}, ^2\text{D}_{3/2}$ do que para o nível $\text{Nd}^{3+}:^4\text{F}_{3/2}$.

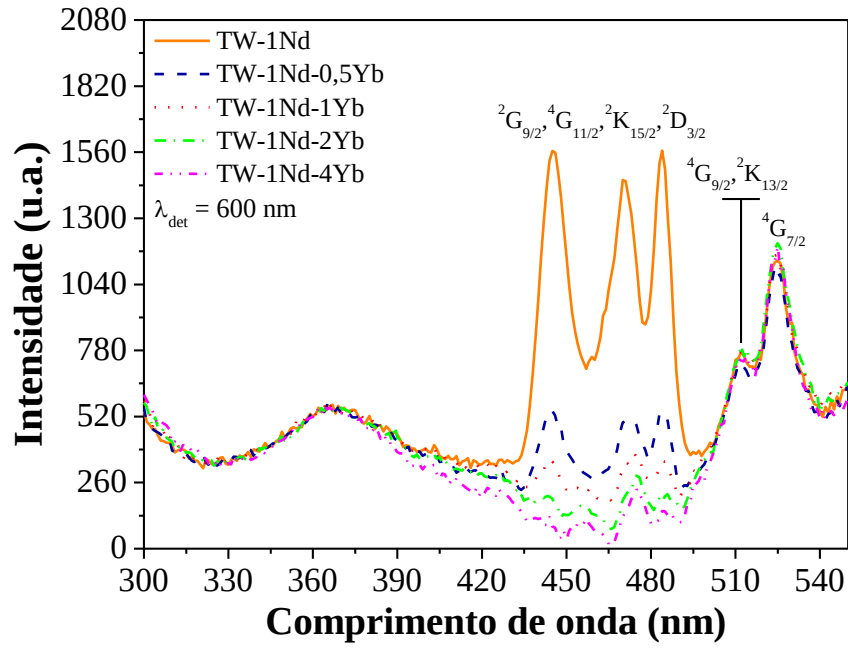


Figura 4.11: Espectros de excitação, com emissão monitorada em 600 nm, em função da concentração de Yb^{3+} para os vidros TW co-dopados com íons Nd^{3+} e Yb^{3+} preparados em atmosfera Amb.

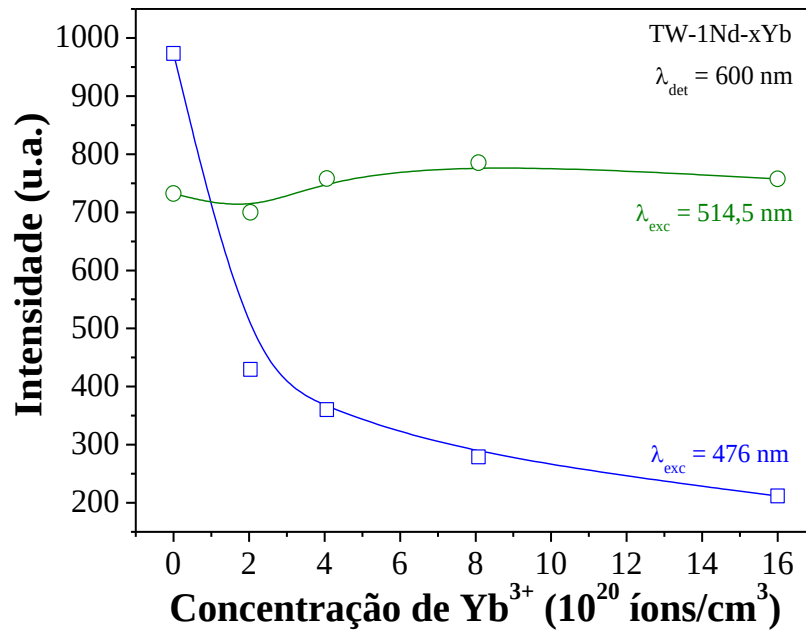


Figura 4.12: Intensidade do pico de emissão para excitações em 514,5 e 476 nm em função da concentração de Yb^{3+} para os vidros TW co-dopados com íons Nd^{3+} e Yb^{3+} preparados em atmosfera Amb.

Capítulo 4 - Alta eficiência de transferência de energia $Nd^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$ em vidro telurito-tungstênio: um conversor promissor para células solares

A existência dos processos RC_2 e RC_3 devem minimizar o calor gerado na amostra em função da adição de Yb^{3+} . Para verificar isto, medidas de lente térmica foram realizadas usando três comprimentos de onda de excitação diferentes.

A Figura 4.13 mostra a fração de energia absorvida que foi convertida em calor em função da concentração de Yb^{3+} para os vidros TW co-dopados com Nd^{3+} e Yb^{3+} , excitados em 808, 514,5 e 476 nm ressonantes com os níveis $^4F_{5/2}, ^2H_{9/2}$; $^4G_{9/2}, ^2K_{13/2}$ e $^2G_{9/2}, ^4G_{11/2}, ^2K_{15/2}, ^2D_{3/2}$, respectivamente. Independentemente do comprimento de onda de excitação, as três curvas obtidas apresentaram comportamentos similares em função da concentração de Yb^{3+} . O aumento da energia de bombeio de 808 nm para 514,5 nm aumentou a fração de energia absorvida que foi convertida em calor. Este aumento pode ser devido à absorção da matriz e/ou à relaxação adicional via fônons ($Nd^{3+}: ^4G_{9/2}, ^2K_{13/2} \rightarrow ^4F_{5/2}, ^2H_{9/2}$). Para excitação em 476 nm, o aumento do calor gerado, em relação à excitação em 514,5 nm, pode ser devido à maior absorção da matriz em 476 nm e/ou à relaxação adicional via fônons ($Nd^{3+}: ^2G_{9/2}, ^4G_{11/2}, ^2K_{15/2}, ^2D_{3/2} \rightarrow ^4G_{9/2}, ^2K_{13/2}$).

Uma redução do calor gerado no vidro foi observada até a concentração de 2 mol% de Yb^{3+} , independentemente do comprimento de onda de excitação. Essa redução é esperada aumentar cada vez mais com a adição de Yb^{3+} , pois deve estar associada ao processo RC_2 .

No entanto, para a concentração de 4 mol% de Yb^{3+} (excitação em 808 e 514,5 nm) foi observado um leve aumento do calor gerado, que deve estar associado ao processo de transferência de energia de volta $Yb^{3+} \rightarrow Nd^{3+}$ seguido por RC_1 (Figura 4.14), gerando calor ao invés de emitir. Um comportamento similar era esperado para excitação em 476 nm, porém houve uma redução ao invés de um aumento do calor gerado. Logo, a presença do processo RC_3 pode ser uma das explicações para essa redução.

Capítulo 4 - Alta eficiência de transferência de energia $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ em vidro telurito-tungstênio: um conversor promissor para células solares

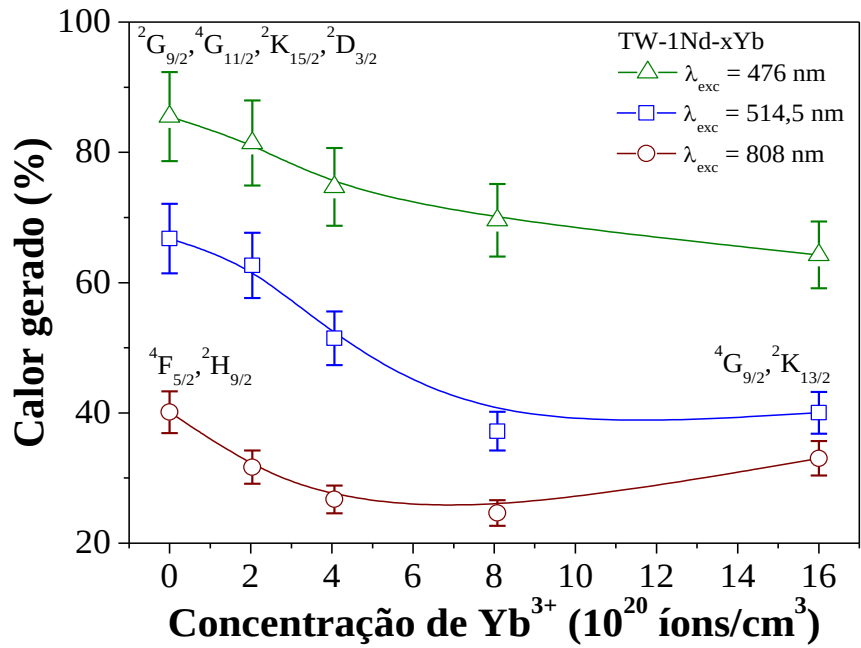


Figura 4.13: Calor gerado (%) pelos vidros TW co-dopados com Nd^{3+} e Yb^{3+} quando excitados em 808, 514,5 e 476 nm.

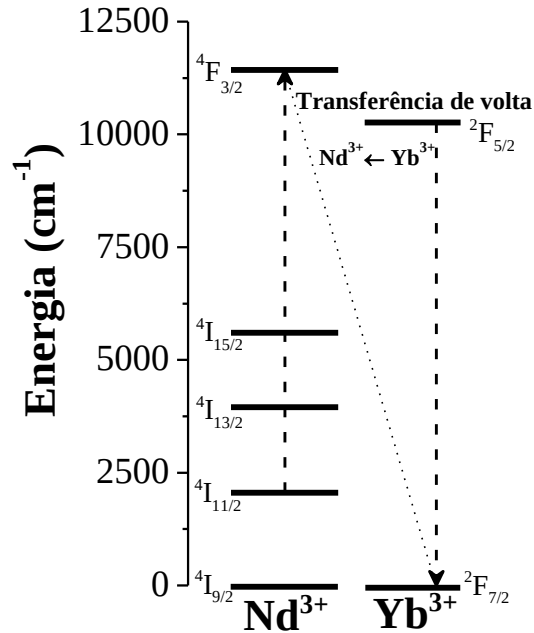


Figura 4.14: Diagrama esquemático do processo de transferência de energia de volta $\text{Yb}^{3+}: ^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$; $\text{Nd}^{3+}: ^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$.

Capítulo 4 - Alta eficiência de transferência de energia $Nd^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$ em vidro telurito-tungstênio: um conversor promissor para células solares

Conclusão

Este trabalho descreveu a observação de um processo de transferência de energia $Nd^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$ eficiente nos vidros TW co-dopados com Nd^{3+} e Yb^{3+} . As análises foram apoiadas numa combinação complementar de parâmetros espectroscópicos e fototérmicos. A partir dos espectros de luminescência, a transferência de energia $Nd^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$ foi observada qualitativamente e a eficiência dessa transferência foi avaliada quantitativamente por valores do tempo de vida. O valor máximo η_{RC_2} obtido (96%) é comparável aos dos vidros fluoretos e aluminatos. Outro processo de relaxação cruzada entre íons Nd^{3+} e Yb^{3+} (RC_3) foi observado devido à redução na emissão do Nd^{3+} (600 nm) após excitação em 476 nm. Nesse caso, a excitação em 476 nm pode ser seguida por RC_3 , que excita um íon Yb^{3+} , $Nd^{3+}:^2G_{9/2}, ^4G_{11/2}, ^2K_{15/2}, ^2D_{3/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$; $Yb^{3+}:^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ e, então, por RC_2 , excitando um segundo íon Yb^{3+} , resultando num total de dois fótons emitidos.

Todos os resultados foram confirmados pela medida da fração de energia absorvida convertida em calor, usando a técnica de lente térmica, que mostrou a redução esperada em função da adição de Yb^{3+} . A partir desses dados, concluiu-se que este sistema vítreo tem potencial para melhorar a eficiência da célula fotovoltaica de Si-c.

Apêndice A: Cálculo dos parâmetros de Judd-Ofelt

Neste apêndice, o cálculo dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (JO), para o vidro TW-1Nd (Amb), é resumido. Para o cálculo dos parâmetros Ω_t são necessários: (i) o espectro de absorção do íon TR^{3+} na amostra; (ii) o número de íons TR^{3+} por cm^3 e (iii) o índice de refração do vidro em questão ou da matriz vítrea, pois a variação no valor deste não altera os valores de Ω_t . Os dados (i) e (ii) são usados para obtenção das intensidades de linha experimentais que quando igualadas às intensidades de linha calculadas fornecem os valores de Ω_t .

As intensidades de linha experimentais, S_{exp}^{de} , são dadas pela expressão:

$$S_{exp}^{de} = \frac{3hc(2J+1)}{8\pi^3 e^2 \bar{\lambda}} \left[\frac{9n}{(n^2+2)^2} \right] N^{-1} \int \alpha(\lambda) d\lambda \quad (\text{A.1})$$

onde h é a constante de Planck ($6,63 \cdot 10^{-27}$ erg.s); c é a velocidade da luz ($3 \cdot 10^{10}$ cm/s); J é o momento angular total do estado fundamental dos íons ativadores ($J = 9/2$ para o estado $^4\text{I}_{9/2}$ dos íons Nd^{3+}); e é a carga do elétron ($4,81 \cdot 10^{-10}$ stc, sendo $\text{stc}^2 = \text{g.cm}^3/\text{s}^2$); $\bar{\lambda}$ é o comprimento de onda médio das bandas de absorção entre os níveis $J \rightarrow J'$; $n = n(\lambda)$ é o índice de refração no comprimento de onda médio $\bar{\lambda}$ (2,2 para os vidros TW)^[93]; N é a concentração de íons ativadores e $\int \alpha(\lambda) d\lambda$ é o coeficiente de absorção integrado no comprimento de onda $\bar{\lambda}$ correspondente à transição $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow J'$.

A Figura A.1 mostra o espectro de absorção do vidro TW-1Nd preparado em atmosfera Amb [coeficiente de absorção (α) x comprimento de onda (λ)].

De posse do espectro, foram obtidas as áreas e os comprimentos de onda médios de cada transição (Tabela A.1).

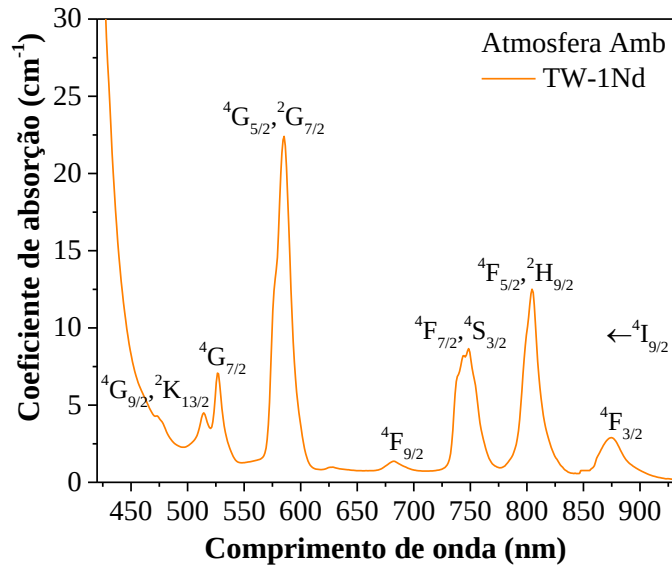


Figura A.1: Espectro de absorção do vidro TW-1Nd, preparado em atmosfera Amb, utilizado para obtenção das áreas.

No entanto, para obter S_{exp}^{de} é necessário calcular o número de íons Nd^{3+} ($N_{Nd^{3+}}$) por cm^3 presente no vidro TW-1Nd (Amb). Segue abaixo os detalhes desse cálculo:

Dados necessários

- Fórmula: $79,2TeO_2 + 19,8WO_3 + 1Nd_2O_3$ (mol%)
- Massa inicial do vidro TW-1Nd (Amb) antes de cortar e polir: mi_{TW-1Nd}

$$\text{Composição: } mi_{(TeO_2)} + mi_{(WO_3)} + mi_{(Nd_2O_3)} = mi_{TW-1Nd}$$

$$7,1956 \text{ g} + 2,6133 \text{ g} + 0,1916 \text{ g} = mi_{TW-1Nd} = 10,0005 \text{ g}$$

- Volume do vidro TW-1Nd (Amb) cortado e polido: $V_{TW-1Nd} = 0,0636 \text{ cm}^3$
- Massa do vidro TW-1Nd (Amb) cortado e polido: $m_{TW-1Nd} = 0,3747 \text{ g}$
- Massa molecular do Nd_2O_3 : $MM_{Nd_2O_3} = 336,4822 \text{ g/mol}$
- Massa de Nd_2O_3 no vidro TW-1Nd (Amb) cortado e polido: $m_{(Nd_2O_3)}$

$$\begin{array}{ccc} mi_{(Nd_2O_3)} & \begin{array}{c} \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{array} & mi_{TW-1Nd} \\ m_{(Nd_2O_3)} & \begin{array}{c} \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{---} \end{array} & m_{TW-1Nd} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{ccc} 0,1916 \text{ g} & \begin{array}{c} \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{array} & 10,0005 \text{ g} \\ m_{(Nd_2O_3)} & \begin{array}{c} \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{---} \end{array} & 0,3747 \text{ g} \end{array}$$

$$m_{(Nd_2O_3)} = 7,18 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

- Número de mols de Nd_2O_3 no vidro TW-1Nd (Amb) cortado e polido: $n_{(Nd_2O_3)}$

$$n_{(Nd_2O_3)} = \frac{m_{(Nd_2O_3)}}{MM_{Nd_2O_3}} = \frac{0,0072}{336,4822} \longrightarrow n_{(Nd_2O_3)} = 2,13 \cdot 10^{-5} \text{ mols}$$

Apêndice A**Cálculo dos parâmetros de Judd-Ofelt**

Cálculo do número de íons Nd^{3+} por cm^3 no vidro TW-1Nd (Amb): $N_{\text{Nd}^{3+}}$

$$N_{\text{Nd}^{3+}} = \frac{2 \cdot n(\text{Nd}_2\text{O}_3) \cdot N_{\text{Avogadro}}}{V_{\text{TW-1Nd}}} = \frac{2,2,13 \cdot 10^{-5} \cdot 6,023 \cdot 10^{23}}{0,0636} \longrightarrow N_{\text{Nd}^{3+}} = 4,04 \cdot 10^{20} \text{ íons/cm}^3$$

Tabela A.1: Transições do íon Nd^{3+} no vidro TW-1Nd (Amb), comprimento de onda médio ($\bar{\lambda}$), área da banda de absorção e intensidade de linha experimental (S_{exp}^{de}) para cada transição.

Transição $\text{Nd}^{3+}:^4\text{I}_{9/2} \rightarrow \dots$	$\bar{\lambda}$ (nm)	Área ($\text{cm}^{-1} \times \text{nm}$)	S_{exp}^{de} (10^{-20} cm^2)
$^4\text{F}_{3/2}$	874	65,874610267521	0,82
$^4\text{F}_{5/2} + ^2\text{H}_{9/2}$	804	203,898956976757	2,77
$^4\text{F}_{7/2} + ^4\text{S}_{3/2}$	748	166,306859663380	2,43
$^4\text{F}_{9/2}$	682	10,661170069661	0,17
$^4\text{G}_{5/2} + ^2\text{G}_{7/2}$	585	356,480774200918	6,65
$^4\text{G}_{7/2} + ^4\text{G}_{9/2} + ^2\text{K}_{13/2}$	526	79,736454354434	1,65

As intensidades de linha para transições de dipolo elétrico, S^{de} , entre os estados inicial e final, $|4f^3SLJ\rangle$ e $|4f^3S'L'J'\rangle$, são dadas por:

$$S_{\text{calc}}^{de} = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \langle 4f^3SLJ | U^{(t)} | 4f^3S'L'J' \rangle \right|^2 \quad (\text{A.2})$$

onde Ω_t ($t = 2, 4$ e 6) são os parâmetros de intensidade e $\langle |U^{(t)}| \rangle$ são os elementos de matriz reduzida de operador tensorial unitário $U^{(t)}$. A tabela A.2 mostra os valores de $|\langle |U^{(t)}| \rangle|^2$ para algumas transições do Nd^{3+} , obtidos por Kaminskii et al.^[94].

Tabela A.2: O quadrado dos elementos de matriz reduzidos para as transições do Nd^{3+} ^[94]. As transições que apresentam contribuição de mais de um nível, tiveram seus elementos somados.

Transição $\text{Nd}^{3+}:^4\text{I}_{9/2} \rightarrow \dots$	$ \langle U^{(2)} \rangle ^2$	$ \langle U^{(4)} \rangle ^2$	$ \langle U^{(6)} \rangle ^2$
$^4\text{F}_{3/2}$	0,0000	0,2293	0,0548
$^4\text{F}_{5/2} + ^2\text{H}_{9/2}$	0,0102	0,2451	0,5127
$^4\text{F}_{7/2} + ^4\text{S}_{3/2}$	0,0010	0,0450	0,6598
$^4\text{F}_{9/2}$	0,0009	0,0092	0,0417
$^4\text{G}_{5/2} + ^2\text{G}_{7/2}$	0,9736	0,5941	0,0673
$^4\text{G}_{7/2} + ^4\text{G}_{9/2} + ^2\text{K}_{13/2}$	0,0665	0,2182	0,1271

Assumindo, para cada transição, que a intensidade de linha experimental é igual à teórica ($S_{exp}^{de} = S_{calc}^{de}$), obtemos um sistema de equações (Tabela A.3).

Tabela A.3: Sistema de equações: $S_{exp}^{de} = S_{calc}^{de}$ para cada transição do Nd^{3+} .

Transição	
$Nd^{3+}:^4I_{9/2} \rightarrow \dots$	Sistema de equações
$^4F_{3/2}$	$0,82 \cdot 10^{-20} = 0,0000\Omega_2 + 0,2293\Omega_4 + 0,0548\Omega_6$
$^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$	$2,77 \cdot 10^{-20} = 0,0102\Omega_2 + 0,2451\Omega_4 + 0,5127\Omega_6$
$^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$	$2,43 \cdot 10^{-20} = 0,0010\Omega_2 + 0,0450\Omega_4 + 0,6598\Omega_6$
$^4F_{9/2}$	$0,17 \cdot 10^{-20} = 0,0009\Omega_2 + 0,0092\Omega_4 + 0,0417\Omega_6$
$^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$	$6,65 \cdot 10^{-20} = 0,9736\Omega_2 + 0,5941\Omega_4 + 0,0673\Omega_6$
$^4G_{7/2} + ^4G_{9/2} + ^2K_{13/2}$	$1,65 \cdot 10^{-20} = 0,0665\Omega_2 + 0,2182\Omega_4 + 0,1271\Omega_6$

Esse sistema de equações foi resolvido por um programa que utiliza o método dos mínimos quadrados^[95] e o seu uso é necessário devido à complexidade do sistema, pois o número de equações obtidas (6) é maior que o número de incógnitas (3). Sua solução forneceu os parâmetros de intensidade de JO (Ω_t) – Tabela A.4.

Tabela A.4: Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt do vidro TW-1Nd (Amb).

	Ω_2	Ω_4	Ω_6
Vidro	(10^{-20} cm^2)	(10^{-20} cm^2)	(10^{-20} cm^2)
TW-1Nd (Amb)	4,6	3,4	3,5

Referências Bibliográficas

- [1] Silva E.P.da. Fontes renováveis de energia: produção de energia para um desenvolvimento sustentável – 1 ed. – São Paulo: Editora Livraria da Física, 2014.
- [2] Villalva, M.G; Gazoli, J.R. Energia solar fotovoltaica: conceitos e aplicações – 1 ed. – São Paulo: Editora Érica, 2012.
- [3] Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL). Disponível em: < <http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/capacidadebrasil.cfm> >. Acesso em 27 out. 2015.
- [4] Solstício Energia. Disponível em: < <http://www.solsticioenergia.com.br/sobre-energia-solar/mercado-fotovoltaico/> >. Acesso em 27 out. 2015.
- [5] Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL). Disponível em: < http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/energia_solar/3_4_2.htm > Acesso em 27 out. 2015.
- [6] ENEVA. Disponível em: < [http://www.eneva.com.br/pt/sala-de-imprensa/noticias/Paginas/MPX-conecta-usina-solar-de-Taua-\(CE\)-a-rede-eletrica-nacional.aspx](http://www.eneva.com.br/pt/sala-de-imprensa/noticias/Paginas/MPX-conecta-usina-solar-de-Taua-(CE)-a-rede-eletrica-nacional.aspx) > Acesso em 27 out. 2015.
- [7] Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL). Disponível em: < http://www.aneel.gov.br/arquivos/PDF/PeD_2011-ChamadaPE13-2011.pdf > Acesso em 27 out. 2015.
- [8] Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL). Disponível em: < http://www.aneel.gov.br/arquivos/PDF/P&D_Est_013-2011-r2.pdf > Acesso em 27 out. 2015.
- [9] Tractebel Energia. Disponível em: < http://www.tractebelenergia.com.br/wps/portal/internet/imprensa/press-release/conteudos/Release_Operacao_Usina_Solar > Acesso em 27 out. 2015.
- [10] USINA SOLAR. Disponível em: < <http://www.portalsolar.com.br/usina-solar.html> > Acesso em 27 out. 2015.
- [11] Tractebel Energia. Disponível em: < <http://www.tractebelenergia.com.br/wps/portal/internet/parque-gerador/usinas-complementares/solar-cidade-azul> > Acesso em 27 out. 2015
- [12] Empresa de Pesquisa Energética (EPE). Disponível em: < <http://www.epe.gov.br/Estudos/Documents/PDE2023.pdf> > Acesso em 15 nov. 2015.

- [13] Ministério de Minas e Energia (MME). Disponível em: < http://www.mme.gov.br/web/guest/pagina-inicial/manchete/-/asset_publisher/neRB8QmDsbU0/content/energia-solar-alcanca-desagio-recorde-no-2-ler-de-21-9-;jsessionid=394A3753191292E62999C8F2361E092C.srv154?redirect=http%3A%2F%2Fwww.mme.gov.br%2Fweb%2Fguest%2Fpagina-inicial%2Fmanchete%3Bjsessionid%3D394A3753191292E62999C8F2361E092C.srv154%3Fp_id%3D101_INSTANCE_neRB8QmDsbU0%26p_p_lifecycle%3D0%26p_p_state%3Dnormal%26p_p_mode%3Dview%26p_p_col_id%3Dcolumn-1%26p_p_col_count%3D8 > Acesso em 15 nov. 2015.
- [14] Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial (ABDI). Disponível em: < http://www.abdi.com.br/Paginas/noticia_detalhe.aspx?i=3598 > Acesso em 27 out. 2015.
- [15] WWF – Brasil. Disponível em: < http://www.wwf.org.br/wwf_brasil/?45522/Gerao-de-energia-solar-ganha-fora-aps-iseno-de-ICMS-aprovada-pelos-estados > Acesso em 27 out. 2015.
- [16] APS NEWS. Disponível em: < <http://www.aps.org/publications/apsnews/200904/physicshistory.cfm> > Acesso em 04 nov. 2015.
- [17] Richards BS. Enhancing the performance of silicon solar cells via the application of passive luminescence conversion layers. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2006; 90:2329-2337.
- [18] Shockley W, Queisser HJ. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of Applied Physics*. 1961; 32:510-519.
- [19] Beard MC, Knutsen KP, Yu P, Luther JM, Song Q, Metzger WK, Ellingson RJ, Nozik AJ. Multiple exciton generation in colloidal silicon nanocrystals. *Nano Letters*. 2007; 7:2506-2512.
- [20] Reference solar spectral irradiance: Air mass 1,5. Disponível em: < <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/> > Acesso em 24 dez. 2015.
- [21] Shalav A, Richards BS, Green MA. Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: Up-conversion. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2007; 91:829-842.
- [22] Richards BS. Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: Down-conversion. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2006; 90:1189-1207.

- [23] Trupke T, Green MA, Würfel P. Improving solar cell efficiencies by downconversion of high-energy photons. *Journal of Applied Physics*. 2002; 92:1668-1674.
- [24] Semwal K, Bhatt SC. Study of Nd³⁺ ion as a Dopant in YAG and Glass Laser. *International Journal of Physics*. 2013; 1:15-21.
- [25] Wegh RT, Donker H, Oskam KD, Meijerink A. Visible quantum cutting in LiGdF₄:Eu³⁺ through downconversion. *Science*. 1999; 283:663-666.
- [26] González-Pérez S, Martín IR, Rivera-López F, Lahoz F. Temperature dependence of Nd³⁺→Yb³⁺ energy transfer processes in co-doped oxyfluoride glass ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2007; 353:1951-1955.
- [27] Parent C, Lurin C, Le Flem G. Nd³⁺→Yb³⁺ energy transfer in glasses with composition close to LiLnP₄O₁₂ metaphosphate (Ln = La, Nd, Yb). *Journal of Luminescence*. 1986; 36:49-55.
- [28] Reisfeld R, Kalisky Y. Nd³⁺ and Yb³⁺ germinate and tellurite glasses for fluorescent solar energy collectors. *Chemical Physics Letters*. 1981; 80:178-183.
- [29] Borrero-González LJ, Nunes LAO. Near-infrared quantum cutting through a three-step energy transfer process in Nd³⁺-Yb³⁺ co-doped fluorindogallate glasses. *Journal of Physics Condensed Matter*. 2012; 24:385501.
- [30] Borrero-González LJ, Nunes LAO, Bianchi GS, Astrath FBG. Near-infrared quantum cutting in OH- free Nd³⁺-Yb³⁺ co-doped low-silica calcium aluminosilicate glasses. *Journal of Applied Physics*. 2013; 114:013103.
- [31] Wang JS, Vogel EM, Snitzer E. Tellurite glass: a new candidate for fiber devices. *Optical Materials*. 1994; 3:187-203.
- [32] Nazabal V, Todoroki S, Nukui A, Matsumoto T, Suehara S, Hondo T, Araki T, Inoue S, Rivero C, Cardinal T. Oxyfluoride tellurite glasses doped by erbium: thermal analysis, structural organization and spectral properties. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2003; 325:85-102.
- [33] Zhao S, Chen B, Wen L, Hu L. Spectral properties and stability of Er³⁺-doped TeO₂-WO₃ glass. *Materials Chemistry and Physics*. 2006; 99:210-213.
- [34] Iparraguirre I, Azkargota J, Fernández-Navarro JM, Al-Saleh M, Fernández J, Balda R. Laser action and upconversion of Nd³⁺ in tellurite bulk glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2007; 353:990-992.

- [35] Hager IZ, El-mallawany R, Bulou A. Luminescence spectra and optical properties of $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-LiO}_2$ glasses doped with Nd, Sm and Er rare earth ions. *Physica B*. 2011; 406:972-980.
- [36] Rajeswari R, Surendra Babu S, Jayasankar CK. Spectroscopic characterization of alkali modified zinc-tellurite glasses doped with neodymium. *Spectrochimica Acta Part A*. 2010; 77:135-140.
- [37] Bilir G, Ozen G. Optical absorption and emission properties of Nd^{3+} in $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$ and $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-CdO}$ glasses. *Physica B*. 2011; 406:4007-4013.
- [38] El-Mallawany, R. The optical properties of tellurite glasses. *Journal of Applied Physics*. 1992; 72:1774-1777.
- [39] Al-Ani SKJ, Hogarth CA, El-Mallawany, RA. A study of optical absorption in tellurite and tungsten-tellurite glasses. *Journal of Materials Science*. 1985; 20:661-667.
- [40] Ersundu AE, Çelikkilek, Aydin S. Characterization of B_2O_3 and/or WO_3 containing tellurite glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2012; 358:641-647.
- [41] Ebendorff-Heidepriem H, Kuan K, Oermann MR, Knight K, Monro TM. Extruded tellurite glass and fibers with low OH content for mid-infrared applications. *Optical Materials Express*. 2012; 2: 432-442.
- [42] Pecoraro E, Nunes LAO, Sampaio JA, Gama S, Baesso M. Estudo espectroscópico de vidros a base de aluminato de cálcio contendo Nd^{3+} . *Química Nova*; 2000:161-166.
- [43] Navarra G, Iliopoulos I, Militello V, Rotolo SG, Leone M. OH-related infrared absorption bands in oxide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2005; 351:1796-1800.
- [44] Massera J, Haldeman A, Jackson J, Rivero-Baleine C, Petit L, Richardson K. Processing of tellurite-based glass with low OH content. *Journal of the American Ceramic Society*. 2011; 94 [1]:130-136.
- [45] Wang PF, Li WN, Peng B, Lu M. Effect of dehydration techniques on the fluorescence spectral features and OH absorption of heavy metals containing fluoride tellurite glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2012; 358:788-793.
- [46] Solé JG, Bausá LE, Jaque D. An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids. John Wiley & Sons, 2005.

- [47] Brown DC. High-peak-power Nd:glass laser systems. New York: Springer Series in Optical Sciences, 1981; 25.
- [48] Dieke G. Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals. New York: Interscience Publishers, 1968.
- [49] Broer LJF, Gorter CJ, Hoogschagen J. On the intensities and the multipole character in the spectra of rare earth ions. *Physica*. 1945; 11:231-250.
- [50] Judd BR. Optical absorption intensities of rare earth ions. *Physical Review*. 1962; 127:750-761.
- [51] Ofelt GS. Intensities of spectra of rare-earth. *The Journal of Chemical Physics*. 1962; 37:511-520.
- [52] Yen WM, Selzer PM. Laser spectroscopy of solids. New York: Springer-Verlag, 1981.
- [53] Carnall WT, Fields PR, Rajnak K. Electronic energy levels in the trivalent lanthanide aquo ions. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , and Tm^{3+} . *The Journal of Chemical Physics*. 1968; 49:4424-4442.
- [54] Simon J, Andre JJ. Molecular Semiconductors: Photoelectrical Properties and Solar Cells. Berlin: Springer-Verlag, 1985.
- [55] Di Bartolo B. Energy transfer processes in condensed matter, Mato ASI series. Series b, Physics. New York: Plenum Press.
- [56] Figueiredo MS, Santos FA, Yukimitu K, Moraes JCS, Silva JR, Baesso ML, Nunes LAO, Andrade LHC, Lima SM. Luminescence quantum efficiency at 1,5 μm of Er^{3+} -doped tellurite glass determined by thermal lens spectroscopy. *Optical Materials*. 2013; 35:2400-2404.
- [57] Li P, Wang Z, Yang Z, Guo Q. $\text{SrIn}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{3+}$, Sm^{3+} : A Red Emitting Phosphor with a Broadened Near-Ultraviolet Absorption Band for Solid-State Lighting. *Journal of the Electrochemical Society*. 2011; 158:H1201-H1205.
- [58] Ende BM van der, Aarts L, Meijerink A. Lanthanide ions as spectral converters for solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2009; 11:11081-11095.
- [59] Ye S, Zhu B, Luo J, Chen J, Lakshminarayana G, Qiu J. Enhanced cooperative quantum cutting in Tm^{3+} - Yb^{3+} codoped glass ceramics containing LaF_3 nanocrystals. ***Optics Express***. 2008; 16:8989-8994.
- [60] Shen J, Lowe RD, Snook RD. A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry. *Chemical Physics*. 1992; 385-396.

- [61] Lima SM, Sampaio JA, Catunda T, Bento AC, Miranda LCM, Baesso ML. Mode-mismatched thermal lens spectrometry for thermo-optical properties measurement in optical glasses: a review. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2000; 273:215-227.
- [62] William D. Callister, Jr. – Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução – Editora LTC – 5ª edição.
- [63] Efimov AM, Kostyreva TG, Sycheva GA. Water-related IR absorption spectra for alkali zinc pyrophosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1998; 238:124-142.
- [64] O'Donnell MD, Miller CA, Furniss D, Tikhomirov, Seddon AB. Fluorotellurite glasses with improved mid-infrared transmission. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2003; 331:48-57.
- [65] Feng X, Shi J, Segura M, White NM, Kannan P, Loh WH, Calvez L, Zhang X, Brilland L. Halo-tellurite glass fiber with low OH content for 2-5 μm mid-infrared nonlinear applications. *Optics Express*. 2013; 21:18949-18954.
- [66] Tian Y, Zhang J, Jing X, Xu S. Optical absorption and near infrared emissions of Nd^{3+} doped fluorophosphate glass. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2012; 98:355–358.
- [67] Vijaya Kumar K, Suresh Kumar A. Spectroscopic properties of Nd^{3+} doped borate glasses. *Optical Materials*. 2012; 35:12–17.
- [68] Yan-Li M, Zhen-Rong S, Xiu-Li J, Pei-Zhen D, Fu-Xi G. Spectroscopic properties of Nd-doped phosphate glass with a high emission cross section. *Chinese Physics*. 2002; 11:613-618.
- [69] Kamalaker V, Upender G, Ramesh Ch, Mouli VC. Raman spectroscopy, thermal and optical properties of $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5\text{-Nd}_2\text{O}_3$ glasses. *Spectrochimica Acta A*. 2012; 89:149-154.
- [70] Liao G, Chen Q, Xing J, Gebavi H, Milanese D, Fokine M, Ferraris M. Preparation and characterization of new fluorotellurite glasses for photonics application. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2009; 355:447-452.
- [71] Gandhi Y, Kityk IV, Brik MG, Rao PR, Veeraiah N. Influence of tungsten on the emission features of Nd^{3+} , Sm^{3+} and Eu^{3+} ions in $\text{ZnF}_2\text{-WO}_3\text{-TeO}_2$ glasses. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010; 508:278-291.
- [72] Charton P, Gengembre L, Armand P. $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$ glasses: Infrared, XPS and XANES structural characterizations. *Journal of Solid State Chemistry*. 2002; 168:175-183.

- [73] Dimitrov V, Arnaudov M, Dimitriev Y. IR-spectral study of the effect of WO_3 on the structure of tellurite glasses. *Monatshefte für Chemie*. 1984; 115:987-991.
- [74] Ersundu AE, Çelikkilek M, Solak N, Aydin S. Glass formation area and characterization studies in the $\text{CdO-WO}_3\text{-TeO}_2$ ternary system. *Journal of The European Ceramic Society*. 2011; 31:2775-2781.
- [75] Upender G, Bharadwaj S, Awasthi AM, Mouli VC. Glass transition temperature-structural studies of tungstate tellurite glasses. *Materials Chemistry and Physics*. 2009; 118:298-302.
- [76] Sokolov VO, Plotnichenko VG, Dianov EM. Structure of $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$ glasses. *Inorganic Materials*. 2007; 43:194-212.
- [77] Kalaycioglu H, Cankaya H, Ozen G, Ovecoglu L, Sennaroglu A. Lasing at 1065 nm in bulk Nd^{3+} -doped telluride-tungstate glass. *Optics Communications*. 2008; 281:6056-6060.
- [78] Andrade AA, Pilla V, Lourenço SA, et.al. Fluorescence quantum efficiency dependent on the concentration of Nd^{3+} doped phosphate glass. *Chemical Physics Letters*. 2012; 547:38-41.
- [79] Guo Y, Li M, Hu L, et.al. Effect of fluorine ions on 2,7 μm emission in $\text{Er}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ -codoped fluorotellurite glass. *The Journal of Physical Chemistry*. 2012; 116:5571-5576.
- [80] Zhang L, Hu H. The effect of OH^- on IR emission of Nd^{3+} , Yb^{3+} and Er^{3+} doped tetraphosphate glasses. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2002; 63:575-579.
- [81] Reddy CM, Vijaya N, Raju BDP. NIR fluorescence studies of neodymium ions doped sodium fluoroborate glasses for 1.06 μm laser applications. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2013; 115:297-304.
- [82] Ehrmann PR, Campbell JH. Nonradiative energy losses and radiation trapping in neodymium-doped phosphate laser glasses. *Journal of the American Ceramic Society*. 2002; 85:1061-1069.
- [83] Lima SM, Falco WF, Bannwart ES, Andrade LHC, Oliveira RC, Moraes JC, Yukimitu K, Araújo EB, Falcão EA, Steimacher A, Astrath NGC, Bento AC, Medina AN, Baesso ML. Thermo-optical characterization of tellurite glasses by thermal lens, thermal relaxation calorimetry and interferometric methods. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2006; 352:3603-3607.
- [84] Suzuki T, Kawai H, Nasu H, Hughes M, Ohishi Y, Mizuno S, Ito H, Hasegawa K. Quantum efficiency of Nd^{3+} -doped glasses under sunlight excitation. *Optical Materials*. 2011; 33:1952-1957.

- [85] Jaba N, Kanoun A, Mejri H, Brenier A. Time-resolved luminescence data on the 1060 nm transition in Nd^{3+} -doped zinc tellurite glasses. *Journal of Physics Condensed Matter*. 2000; 12:7303-7309.
- [86] Terra IAA, Borrero-González LJ, Figueredo TR, Almeida JMP, Hernandez AC, Nunes LAO, Malta OL. Down-conversion process in Tb^{3+} - Yb^{3+} co-doped Calibo glasses. *Journal of Luminescence*. 2012; 132:1678-1682.
- [87] Lakshminarayana G, Yang H, Ye S, Liu Y, Qiu J. Co-operative downconversion luminescence in $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$: SiO_2 - Al_2O_3 - LiF - GdF_3 glasses. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2008; 41:175111.
- [88] Rivera-Lopez F, Babu P, Basarapoornima Ch, Jayasankar CK. Efficient $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ energy transfer processes in high phonon energy phosphate glasses for 1.0 μm Yb^{3+} laser. *Journal Applied Physics*. 2011; 109:123514.
- [89] Balda R, Peña JI, Arriandiaga MA, Fernandez J. Efficient $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ energy transfer in 0.8 CaSiO_3 -0.2 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ eutectic glass. *Optics Express*. 2010; 18:13842-13850.
- [90] Liegard F, Doualan JL, Moncorge R, Bettinelli M. $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ energy transfer in a co-doped metaphosphate glass as a model for Yb^{3+} laser operation around 980 nm. *Applied Physics B*. 2005; 80:985-991.
- [91] Terra IAA, Borrero-González LJ, Nunes LAO, Belançon MP, Rohling JH, Baesso ML, Malta OL. Analysis of energy transfer processes in Yb^{3+} - Tb^{3+} co-doped, low-silica calcium aluminosilicate glasses. *Journal Applied Physics*. 2011; 110:083108.
- [92] Salley GM, Valiente R and Guedel. Luminescence upconversion mechanisms in Yb^{3+} - Tb^{3+} systems. *Journal of Luminescence*. 2001; 94-95:305-309.
- [93] Shaltout I, Yi Tang, Braunsteint R and Shaishas EE. FTIR Spectra and Some Optical Properties of Tungstate-Tellurite Glasses. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1996; 157, 9:1223-1230.
- [94] Kaminskii AA, Boulon G, Buoncristiani M, Di Bartolo B, Kornienko A and Mironov V. Spectroscopy of a New Laser Garnet $\text{Lu}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$. *Physica Status Solid a*. 1994; 141:471-494.
- [95] Andrade LHC. Estudo das Propriedades Ópticas de Fibras Cristalinas de $\text{CVO}:\text{Nd}^{3+}$ e $\text{CMO}:\text{Nd}^{3+}/\text{Nb}^{5+}$. Instituto de Física de São Carlos (USP) – Tese de Doutorado – 2003.

