



Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós- Graduação em Química

**Estudo e desenvolvimento de materiais fotoconversores dopados com íons terras raras
para aplicações em células solares**

Wesley Cardoso Muscelli

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da USP, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Ciências. Área: **Química.**

Ribeirão Preto- SP

2017

WESLEY CARDOSO MUSCELLI

**Estudo e desenvolvimento de materiais fotoconversores dopados com íons terras raras
para aplicações em células solares**

Orientador: Profa. Dra. Rogéria Rocha Gonçalves

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da USP, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Ciências. Área: **Química.**

Ribeirão Preto

2017

Versão corrigida da Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química no dia 10/08/2017. A versão original encontra-se disponível na Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP

FICHA CATALOGRÁFICA

Muscelli, Wesley Cardoso

“Estudo e desenvolvimento de materiais fotoconversores dopados com íons terras raras para aplicações em células solares”

Ribeirão Preto, 2017

218p.:Il; 30 cm

Tese (Doutorado) apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto - Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientador: Dra. Rogéria Rocha Gonçalves

1. Materiais fotoconversores. 2. Íons terras raras. 3. Células solares.

Nome: Wesley Cardoso Muscelli

Título: Estudo e desenvolvimento de materiais fotoconversores dopados com íons terras raras para aplicações em células solares

Tese apresetada à Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo para a
obtenção do título de Doutor em Ciências,
Área de Concentração: Química

Aprovado em: Ribeirão Preto, ____ de _____ de 2017.

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dra. **Rogéria Rocha Gonçalves (orientador)** Instituição: **FFCLRP-USP**

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Seja você quem for, seja qual for a posição social que você tenha na vida, a mais alta ou a mais baixa, tenha sempre como meta muita força, muita determinação e sempre faça tudo com muito amor com muita fé em Deus, que um dia você chega lá. De alguma forma você chega lá

Ayrton Senna

Chegar ao cérebro pelo músculo e ao espírito pelo corpo

Nuno Cobra

Ser é Ser

Percebido

George Berkeley

Dedico esta tese:

Aos meus pais, Santo e Fátima, pela dedicação carinho e amor de sempre. Meus maiores exemplos, com toda a certeza desse mundo, de como seguir em frente trabalhando sem passar encima de ninguém, convivendo com o próximo com respeito e empatia e acima de tudo vivendo em família com amor incondicional.

À minha irmã Thaís, minha amiga, conselheira e parceira

Ao meu avô Giustino. O cara!

Agradeço:

Ao pessoal do laboratório que tive a oportunidade de conviver durante esses anos de doutoramento. Em especial, Rafael, Felipe, Silvânia e Fábio, pelas risadas, trocas de conhecimento e pelos sufocos compartilhados. E também aos mais novos, Mateus, Lucas, Fernanda, Luiz e Denis. E a Karmel.

À profa. Rogéria, por ter primeiramente me aceitado como seu aluno, pela orientação, e pelo vasto conhecimento de química/materiais/espectroscopia concedidos. Pelos bons momentos de convivência. Buscar sempre o seu melhor, nas condições em que se está inserido e o mais importante, dedicação no que se propõe a trabalhar. Esse foi o lema aprendido!

Ao laboratório de Materiais Fotônicos do Instituto de química da Unesp de Araraquara e a o prof. Sidney José Lima Ribeiro, pela disponibilização dos equipamentos e por toda ajuda.

Ao professor Oswaldo Serra pela disponibilização dos equipamentos. Ao Paulo César (PC) pelo acompanhamento e dicas nas análises.

Ao grupo de pesquisa Sol-Gel da Universidade de Franca, e aos professores Dr. Eduardo José Nassar e Dr. Lucas Alonso Rocha, por ter disponibilizado os equipamentos para inúmeras medidas.

Aos professores que participaram do exame de qualificação Dra. Andreia Simone Stucchi e prof. Dr. José Maurício Almeida Caiut. Por todos os conselhos, dicas e correções, que me ajudaram muito.

Ao grupo de pesquisa CNR-IFN-CSMFO pelo conhecimento aprendido e bons momentos de convivência. Em especial, agradeço a Maurizio Ferrari pela ajuda e suporte. Alessandro Chiasera, Andrea Chiapini e Chistina Armeline e Giorgio Speranza também pelo conhecimento e ajuda. À Lídia Zur, Serelamulu, Ana Piotrowska, Iustyna Vasilchenko, Martina, Lam Tran pelos bons momentos de convivência no laboratório. Aos brasileiros que conheci em Trento. Elvelin, Pablo, José Guilherme, Jaqueline, Priscila, Tiago, Michael, Milene e outros que tive o prazer de compartilhar momentos agradáveis.

RESUMO

MUSCELLI, W. C. **Estudo e desenvolvimento de materiais fotoconversores dopados com íons terras raras para aplicações em células solares**, 2017. 233f. Tese (Doutorado em Ciências) Departamento de Química, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2017

Os materiais fotovoltaicos de maior importância comercial ainda são aqueles constituídos por semicondutores inorgânicos. Nesse contexto, células solares de silício demonstram algumas vantagens como o baixo custo de fabricação, fácil passivação e texturização. No entanto, o maior inconveniente do emprego das células solares de silício está relacionado com as eficiências de conversão do espectro solar em eletricidade. A eficiência máxima teórica de dispositivos fotovoltaicos de junção simples é de apenas 30%. Uma das estratégias de aumento das baixas eficiências inerentes a essas células de silício consiste no ajuste do espectro solar ao *band gap* do material semicondutor. Nesse sentido, materiais que apresentam **conversão ascendente** ou **conversão descendente** de energia podem ser utilizados para tal finalidade. O processo de conversão ascendente envolve a conversão de dois ou mais fótons de menor energia em um fóton de maior energia por íons lantanídeos opticamente ativos, ao passo que o processo de conversão descendente consiste na conversão de um fóton de maior energia em dois fótons de menor energia. No presente trabalho foram estudados sistemas $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$, $\text{SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ e $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$, com razão molar de Si/(Nb, Ta, Hf) de 70/30 e dopados com íons terras raras (Pr^{3+} , $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e Eu^{3+}), na forma de xerogéis e guias de onda. Esses materiais foram sintetizados pela metodologia sol-gel. Buscou-se averiguar a influência da concentração de íons lantanídeos e também da temperatura de tratamento térmico nos processos de cristalização. Especificamente, avaliou-se o efeito da transferência de energia matriz-íon e íon-íon em função da concentração de dopantes e também como o teor de íons lantanídeos influencia os processos de conversão de fótons na região do UV/VIS para o infravermelho próximo e também do infravermelho próximo para a região do visível. Guias de onda desses sistemas ainda foram estudados em relação às suas propriedades ópticas, objetivando aplicações como concentradores solares luminescentes.

Palavras-chave: células solares, elementos terras raras, conversão ascendente, conversão descendente, metodologia sol-gel.

ABSTRACT

MUSCELLI, W. C. **Study and development of rare earth-doped materials for solar cell applications**, 2017. 233f. Tese (Doutorado em Ciências) Departamento de Química, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2017

The most important commercial photovoltaic materials are those ones composed by inorganic semiconductors. In this context, silicon solar cells show some advantages such as low manufacturing cost, easy passivation and texturization. However, the biggest drawback of using silicon solar cells is related to the conversion efficiencies of the solar spectrum into electricity. The theoretical maximum efficiency of the single junction PV devices is at about 30%. One of the strategies to increase the low efficiencies inherent to these silicon cells is the adjustment of the solar spectrum to the band gap of the semiconductor material. In this sense, materials which show upconversion or downconversion of energy processes could be used for these purposes. The upconversion process involves the conversion of two or more low energy photons into a higher energy photon by optically active lanthanide ions, whereas the downconversion consists of converting a higher energy photon into two photons with lower energy. In the present work, SiO₂-Nb₂O₅, SiO₂-Ta₂O₅ and SiO₂-HfO₂ systems with Si/(Nb, Ta, Hf) molar ratio of 70/30 and doped with rare earth ions (Pr³⁺, Pr³⁺ / Yb³⁺, Tm³⁺ / Er³⁺ / Yb³⁺, Tm³⁺ / Yb³⁺ and Eu³⁺) were synthesized in xerogels and waveguides forms. These materials were synthesized by sol-gel methodology. It was investigated the influence of the lanthanide ion concentration as well as the annealing temperature on the crystallization processes. Specifically, the effect of energy transfer between matrix-ion and ion-ion as a function of the concentration of dopants was evaluated, as well as how the content of lanthanide ions influences the conversion processes of photons in the UV / VIS region to the near infrared and also from near infrared to the visible region. Waveguides of these systems were studied in respect of their optical properties, aiming applications as luminescent solar concentrators.

Keywords: silicon solar cell, rare earths, upconversion, downconversion, sol-gel methodology.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Análise do progresso de desenvolvimento das células solares em termo de eficiências de conversão, reportado pelo Centro Nacional para fotovoltaicos no laboratório nacional de energia renovável.	3
Figura 2 – Gráfico de intensidade de absorção de fótons em função do comprimento de onda do espectro solar.	5
Figura 3 – Função de distribuição radial para os orbitais 4f, 5s e 5p para um íon Nd^{3+} livre como exemplo ilustrativo da natureza interna dos orbitais 4f.	9
Figura 4 – Desdobramento das configurações eletrônicas em virtude das diferentes perturbações para uma dada configuração $4f^n$ dos íons lantanídeos.	15
Figura 5 – Níveis de energia de íons lantanídeos TR^{3+} calculados considerando os íons inseridos em uma matriz de fluoreto de lantânio.	17
Figura 6 – Diagrama parcial de níveis de energia do íon Eu^{3+}	20
Figura 7 – Fluxograma para determinação da simetria dos íons Eu^{3+} em função dos desdobramentos dos picos de emissão.	23
Figura 8 – Representação esquemática dos processos de transferência de energia.	25
Figura 9 – Diagrama de energia simplificado do íon Érbio e o processo de conversão descendente de energia.	29
Figura 10 – Diagrama de energia simplificado de conversão descendente entre um íon Érbio vizinho a um íon Itérbio.	30
Figura 11 – Representação ilustrativa dos diagramas de energia e do mecanismo de transferência de energia (CET) cooperativa entre os íons $\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	32
Figura 12 – Diagrama de níveis de energia com os processos de transferência de energia $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ (i) transferência de energia ressonante em dois passos e (ii) transferência de energia cooperativa.	34
Figura 13 – Diagrama de níveis de energia dos íons Tm^{3+} e Yb^{3+} com o mecanismo de conversão descendente por transferência de energia cooperativa.	36
Figura 14 – Diagrama esquemático dos níveis de energia dos íons Gd^{3+} e Eu^{3+} com a representação do mecanismo de conversão descendente	37
Figura 15 – Representação ilustrativa dos diagramas de energia e dos mecanismos de transferência de energia (CET) cooperativa entre os íons $\text{Ce}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	38
Figura 16 – Diagrama esquemático dos níveis de energia dos íons Gd^{3+} , Er^{3+} e Tb^{3+} com a representação do mecanismo de conversão descendente.	39

Figura 17 – Representação ilustrativa de um modelo de dispositivo fotovoltaico constituído pela célula solar e a camada conversora de energia (conversão ascendente).....	40
Figura 18 – Demonstrativo das possíveis formas de conversão ascendente entre íons terras-raras. Em a) o mecanismo <i>Addition de Photon par Transferts d`Energie – APTE</i> , b) GSA/ESA, c) Sensibilização cooperativa, d) Luminescência cooperativa, e) geração de segundo harmônico e f) absorção de dois fótons a partir de um estado virtual.	42
Figura 19 – Representação ilustrativa de um guia de onda.....	46
Figura 20 – Diferentes geometrias de um guia de onda. Em a) guia de onda simétrico, em b) guia de onda assimétrico, c) canal e em d) seção transversal de um guia de onda canal com meios circundantes de diferentes índices de refração.....	47
Figura 21 – Representação do fenômeno de reflexão total interna em função do ângulo de incidência dos feixes luminosos na interface que separa dois meios de índices de refração diferentes.	49
Figura 22 – Diferentes trajetórias descritas por um feixe em um guia de onda e as respectivas classificações; a) modo de radiação, b) modo do substrato e c) modo guiado.....	51
Figura 23 – Representação ilustrativa do fenômeno de reflexão total interna.	53
Figura 24 – Representação de uma função de onda senoidal no espaço e no tempo. (a) Função senoidal descrita em tempo constante. (b) Função de onda descrita em um ponto constante no espaço.	55
Figura 25 – (a) Representação gráfica de um número complexo ao longo dos eixos real (Re) e imaginário (Im). (b) Exemplos de valores tomados por $e^{i\theta}$ em função de valores de θ	58
Figura 26 – Ondas planares com trajetórias ao longo do eixo x.	59
Figura 27 – Representação do campo elétrico E e do campo magnético B perpendiculares entre si e também perpendiculares ao vetor de onda k..	61
Figura 28 – Distribuição do campo em relação aos possíveis modos de um guia de onda planar.	65
Figura 29 – Representação da propagação dos modos guiados na polarização TE para um guia de onda que suporta cinco modos guiados.	66
Figura 30 – Representação ilustrativa da influência da rugosidade superficial nos ângulos de reflexão de um feixe que se propaga no interior de um guia de onda planar e, portanto, na atenuação da intensidade de um modo guiado.	68
Figura 31 – Representação esquemática da estrutura dos géis obtidos via catálise ácida (a) e básica (b).....	75

Figura 32 – Representação esquemática dos possíveis materiais e as respectivas rotas do processo sol-gel.	76
Figura 33 – Exemplos de mecanismos de olação.....	77
Figura 34 – Representação ilustrativa da transição sol-gel.....	79
Figura 35 – Representação esquemática da evolução da viscosidade η e do módulo de elasticidade G com o tempo de gelatinização.....	81
Figura 36 – Evolução temporal do sistema durante os processos de gelatinização, envelhecimento e secagem.	82
Figura 37 – Representação ilustrativa dos diferentes ambientes químicos da estrutura de sílica em que os íons Eu^{3+} estão inseridos em função da temperatura de tratamento químico. Em (a) a estrutura do gel hidratado (<i>wet gel</i>), (b) gel tratado a $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$, (c) $T > 200\text{ }^\circ\text{C}$ e (d) gel completamente densificado.	84
Figura 38 – Ilustração das etapas do processo de dip-coating: (a) Imersão, (b) início, (c) deposição e secagem, (d) secagem, (e) evaporação e (f) processo contínuo.....	85
Figura 39 – Perfil do filme aderido à superfície do substrato em movimento de ascensão....	86
Figura 40 – Processo de deposição por imersão em estado estacionário com etapas sequenciais do desenvolvimento da estrutura sol-gel do filme.....	88
Figura 41 – Representação da fase T do óxido de nióbio Nb_2O_5	93
Figura 42 – Representação da fase H do óxido de nióbio Nb_2O_5	94
Figura 43 – Difratogramas dos nanocompósitos S1, S2 e S3 tratados termicamente a (a) $900\text{ }^\circ\text{C}$ e (b) $1100\text{ }^\circ\text{C}$. As principais reflexões da fase T (■) e da fase M (●) estão também indicadas.	99
Figura 44 – Espectros de infravermelho dos nanocompósitos S1, S2 e S3 tratados termicamente a (a) $900\text{ }^\circ\text{C}$ e (b) $1100\text{ }^\circ\text{C}$	102
Figura 45 – Espectros de excitação, com emissão fixada em 980 nm , das amostras tratadas termicamente a (a) $900\text{ }^\circ\text{C}$ e (b) $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Os comprimentos de onda relativos aos máximos das bandas de excitação, dos espectros das amostras tratadas termicamente em $900\text{ }^\circ\text{C}$ e $1100\text{ }^\circ\text{C}$, estão apresentados em (c) e (d).....	104
Figura 46 – Espectros de emissão, obtidos com comprimento de onda de excitação de 300 nm , dos nanocompósitos S1, S2 e S3 tratados termicamente a (a) $900\text{ }^\circ\text{C}$ e (b) $1100\text{ }^\circ\text{C}$	105
Figura 47 – Espectros de emissão, obtidos com comprimento de onda de excitação de 482 nm , dos nanocompósitos S1, S2 e S3 tratados termicamente a (a) $900\text{ }^\circ\text{C}$ e (b) $1100\text{ }^\circ\text{C}$	106

Figura 48 – Espectros de emissão, obtidos com fonte de excitação em 350 nm, dos nanocompósitos S1, S2 e S3 tratados termicamente a (a) 900 °C e (b) 1100 °C.....	108
Figura 49 – Espectros de emissão, obtidos sob comprimento de onda de excitação de 350 nm, dos nanocompósitos S1, S2 e S3 tratados termicamente a (a) 900 °C e (b) 1100 °C. As principais emissões observadas para os íons Pr ³⁺ e Yb ³⁺ sob os comprimentos de onda de excitação de 350 nm e 448 nm estão apresentados ilustrativamente nos respectivos diagramas de energia em (c).	110
Figura 50 – Perfis de índice de refração dos guias de onda planares (a) W1, (b) W2 e (c) W3, reconstruídos a partir dos valores de índices de refração efetivos obtidos com laser de comprimento de onda de 632,8 nm nas polarizações TE e TM. Os índices de refração efetivos nas polarizações TE (■) e TM (●) estão também demonstrados.....	112
Figura 51 – Perfis de campo elétrico ao quadrado para os modos TE ₀ e TM ₀ no comprimento de onda de 632,8 nm para os guias de onda (a) W1, (b) W2 e (c) W3. Os coeficientes de confinamento nas polarizações TE e TM estão apresentados entre parênteses.....	113
Figura 52 – Diagrama de níveis de energia com os processos de conversão descendente (a). Espectros de excitação ($\lambda_{em} = 980$ nm) (b). Espectros de emissão das amostras SiNb:0.5Prx%Y em função da concentração de íons Yb ³⁺ com comprimento de onda de excitação fixado em $\lambda_{ex} = 448$ nm (c) e $\lambda_{ex} = 586$ nm (d). (e)/(f) gráficos das intensidades de pico em função da concentração de íons Yb ³⁺	119
Figura 53 – Espectros de emissão obtidos sob excitação de 350 nm para as amostras (a) SiNb:0,5Prx%Yb e (b) SiNb:x%Pr. (c) Gráfico da intensidade de pico em função da concentração de íons Yb ³⁺ para as amostras SiNb0,5%Prx%Yb.....	121
Figura 54 – Espectro de excitação ($\lambda_{em} = 980$ nm) (a), Espectros de emissão com excitação fixada em $\lambda_{ex} = 448$ nm (b) e $\lambda_{ex} = 586$ nm (c) das amostras SiNb:x%P. O diagram de níveis de energia de dois íons Pr ³⁺ com os possíveis mecanismos de relaxação cruzada e relaxação via fônons de rede (d).....	123
Figura 55 – Curvas de decaimento das amostras SiO ₂ :Nb ₂ O ₅ dopadas com íons Pr ³⁺ e das amostras co-dopadas com íons Pr ³⁺ e Yb ³⁺ . Em (a) estão apresentadas as curvas de decaimento para amostras em função da concentração de íons Pr ³⁺ (SiNb: y% Pr ³⁺ , y = 0,3, 0,5 e 1,0) e em (b) as curvas de decaimento para as amostras em função da concentração de íons Yb ³⁺ (SiNb:0,5% Pr ³⁺ :x% Yb ³⁺ , x = 0, 0,25, 0,5 e 1,0).....	125
Figura 56 – (a) Espectros de excitação das amostras SiNb:x%Yb dopadas com diferentes concentrações molares de íons Yb ³⁺ . Esses espectros foram obtidos monitorando a emissão característica dos íons Yb ³⁺ em 980 nm. (b) Espetros de emissão obtidos para as mesmas amostras com excitação fixada em 355 nm.....	130
Figura 57 – Diagrama de níveis de energia dos íons Yb ³⁺	131
Figura 58 – Espectros de emissão (conversão ascendente) das amostras TDO1, TDO2 e TDO3 obtidos com potência de excitação (a) 400 mW e (b) 700 mW.	136

Figura 59 – Espectros de emissão (conversão ascendente) das amostras (a) TDO1, (b) TDO2 e (c) TDO3, obtidos com fonte de excitação de 980 nm (laser de diodo) e com valores de potência de excitação de 100 mW até 800 mW.....	137
Figura 60 – Gráficos na escala log-log das intensidades de emissão em 530, 545 e 670 nm em função dos valores de potência de excitação para as amostras TDO1, TDO2 e TDO3.....	138
Figura 61 – Representação ilustrativa do processo de conversão ascendente para os íons Tm^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} com comprimento de onda de excitação de 980 nm.....	140
Figura 62 – Representação ilustrativa do processo de conversão ascendente regido por 3 e 2 fótons para os íons Tm^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} com comprimento de onda de excitação de 980 nm. .	141
Figura 63 – Representação ilustrativa do processo de conversão ascendente para os íons Tm^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} com comprimento de onda de excitação de 980 nm.....	142
Figura 64 – Diagrama de cromaticidade CIE para as amostras (a) TDO1, (b) TDO2 e (c) TDO3. O símbolo (●) representa as coordenadas de cromaticidade obtidas em função das potências de excitação para as amostras TDO1, TDO2 e TDO3.	145
Figura 65 – Representação da fase L do óxido de Tântalo (Ta_2O_5).....	150
Figura 66 – Difrátogramas de raios X das amostras Ta-S1 e Ta-S2 tratadas termicamente a 900 °C.....	155
Figura 67 – Espectros de infravermelho das amostras Ta-S1 e Ta-S2 tratadas termicamente a 900 °C com número de onda compreendido entre (a) 4000 - 400 cm^{-1} e (b) 1500 - 400 cm^{-1}	156
Figura 68 – Espectros de excitação para as amostras Ta-S1 e Ta-S2 monitorando a emissão em (A) 1600 nm, (B) 1195 nm e (C) 980 nm.....	158
Figura 69 – Espectros de emissão das amostras Ta-S1 e Ta-S2 com comprimento de onda de excitação fixado em (a) 300 nm, (b) 470 nm e (c) 683 nm. (d) Diagrama de níveis de energia dos íons Tm^{3+} e Yb^{3+}	161
Figura 70 – Espectros de emissão obtidos empregando-se um laser de excitação com comprimento de onda de 980 nm. Em (a) estão apresentados os espectros de emissão para a amostra Ta-S1 e em (b) para a amostra Ta-S2.	162
Figura 71 – Gráficos linearizados em escala log-log das intensidades integradas das emissões em 476 nm e 793 nm em função da potência do laser de comprimento de onda de 980 nm. Em (a) estão apresentados os gráficos para amostra Ta-S1 e em (b) para a amostra Ta-S2.....	163
Figura 72 – Representação ilustrativa do processo de conversão ascendente entre íons Tm^{3+} e Yb^{3+} com excitação em 980 nm.	165
Figura 73 – Diagrama de cromaticidade CIE para as amostras (a) Ta-S1 e (b) Ta-S2 em função da potência de excitação de 980 nm.....	166

Figura 74 – Espectros de emissão para o guia de onda WTa-S1 em (a) e para o guia de onda WTa-S2 em (b) (adquiridos com potência do laser em 1500 mW).....	168
Figura 75 – Imagens de microscopia de força atômica do guia de onda WTa-S1.....	169
Figura 76 – Imagens de microscopia de força atômica para o guia de onda WTa-S2.....	170
Figura 77 – Diagrama de níveis de energia com os processos de conversão descendente. Em (i) está demonstrado ilustrativamente o diagrama de níveis com o processo de transferência de energia em duas etapas e em (ii) o processo de transferência de energia cooperativa.	174
Figura 78 – Espectros de excitação ($\lambda_{em} = 980$ nm) (a). Espectros de emissão das amostras SiNb:0,5Px%Y em função da concentração de íons Yb ³⁺ com comprimento de onda de excitação fixado em $\lambda_{ex} = 448$ nm (b) e $\lambda_{ex} = 586$ nm (c).	176
Figura 79 – Espectro de excitação ($\lambda_{em} = 1047$ nm) (a), espectros de emissão com excitação fixada em $\lambda_{ex} = 448$ nm (b) e $\lambda_{ex} = 586$ nm (c) das amostras SiTa:x%P. O diagrama de níveis de energia de dois íons Pr ³⁺ com os possíveis mecanismos de relaxação cruzada e relaxação via fônons de rede (d).	178
Figura 80 – Espectros de emissão das amostras SiTa:x%P (a) e das amostras SiTa:x%P z%Yb (b) obtidos com excitação fixada em 448 nm.....	179
Figura 81 – Representação ilustrativa de um concentrador solar luminescente.	195
Figura 82 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície dos guias de onda: a) e b) micrografias da superfície do guia de onda WG1 e c) e d) micrografia do guia de onda WG5.	200
Figura 83 – Espectros de transmissão dos guias de onda dopados com íons Eu ³⁺	201
Figura 84 – Simulação do número de modos guiados em função da espessura dos guias de onda em diferentes comprimentos de onda.	202
Figura 85 – a) Espectros de emissão dos guias de onda SiO ₂ :HfO ₂ dopados com íons Eu ³⁺ obtidos com excitação em 488 nm e selecionando o modo guiado TE ₀	203
Figura 86 – Curva de decaimento obtida selecionando o modo TE ₀ do guia de onda WG2. A curva foi adquirida com excitação fixada em 514,5 nm e emissão em 613 nm.	205
Figura 87 – Perfis de campo elétrico ao quadrado para os modos TE ₀ and TM ₀ no comprimento de onda de 632,8 nm. Em (a) está apresentado o perfil para o guia WG5, (b) para o guia de onda WG4, (c) para o guia WG2 e em (d) para o guia de onda WG1. Os coeficientes de confinamento nas duas polarizações estão apresentados entre parênteses.	207
Figura 88 – Perfis de índice de refração em função da profundidade obtidos pelo método de Wentzel-Kramers-Brillouin a partir dos índices de refração efetivos nas polarizações TE e TM. Em a) e b) estão os perfis para o guia de onda WG4 e em c) e d) os perfis para o guia de onda WG5.	208

Figura 89 – Espectros de transmissão dos guias de onda co-dopados com íons $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. .211

Figura 90 – (a) e (b) Fotografias do guia de onda WGP4 guiando nos comprimentos de onda de 543,5 nm e 632,8 nm com o modo TE_0 selecionado. (c) Perfil de índice de refração em função da profundidade para o guia de onda WGP4.213

LISTADE TABELAS

Tabela 1. Configurações eletrônicas e raios iônicos dos elementos terras raras nos seus principais estados de oxidação	10
Tabela 2. Propriedades eletrônicas dos íons Tr^{3+} livres	18
Tabela 3. Número máximo de componentes Stark em função da simetria e do número quântico J.....	19
Tabela 4. Energias vibracionais máximas de alguns materiais inorgânicos.....	31
Tabela 5. Parâmetros ópticos dos guias de onda W1, W2 e W3 obtidos com laser de 632,8 nm	111
Tabela 6. Concentração molar de dopantes e código das amostras sintetizadas	115
Tabela 7. Valores de tempo de vida τ_a , ETE e ηT das amostras SiNb:x\%P e SiNb:0,5Px\%Y obtidos com emissão fixada em 611 nm e com fonte de excitação de 457 nm.	126
Tabela 8. Concentração molar de dopantes e código das amostras sintetizadas	127
Tabela 9. Concentração molar de dopantes e código das amostras sintetizadas	134
Tabela 10. Valores experimentais de n (número de fotóns) das emissões em 530, 545 e 670 nm	138
Tabela 11. Razão entre as intensidades das emissões R1 ($I_{525\text{ nm}}/I_{543\text{ nm}}$), R2 ($I_{654\text{ nm}}/I_{671\text{ nm}}$), R3 ($I_{654\text{ nm}}/I_{525\text{ nm}}$) e R4 ($I_{654\text{ nm}}/I_{488\text{ nm}}$)	144
Tabela 12. Coordenadas de cor (X, Y) para os espectros de conversão ascendente, obtidos em diversas potências de excitação, das amostras TDO1, TDO2 e TDO3	146
Tabela 13. Coordenadas de cor obtidos a partir dos espectros de emissão para as amostras Ta-S1 e Ta-S2 em função da potência de excitação (laser de diodo, $\lambda_{\text{exc}} = 980\text{ nm}$)	166
Tabela 14. Parâmetros ópticos para os guias de onda WTa-S1 e WTa-S2 de mesma composição dos nanocompósitos, obtidos com laser de comprimento de onda de 632,8.....	167
Tabela 15. Concentração molar de dopantes e código das amostras sintetizadas	174
Tabela 16. Valores de energia de <i>band gap</i> , índice de refração e energia de fônon de alguns materiais	177
Tabela 17. Valores de energia de <i>band gap</i> de alguns materiais constituintes de células solares	196
Tabela 18. Nomenclatura, composição e número de camadas para cada guia de onda sintetizado	198
Tabela 19. Valores das razões de assimetria R_{21} e R_{10} e os respectivos valores de tempo de vida para os guias de onda $\text{SiO}_2:\text{HfO}_2$ dopados com íons Eu^{3+}	204
Tabela 20. Parâmetros ópticos dos guias de onda $\text{SiO}_2:\text{HfO}_2$ dopados com íons Eu^{3+}	206
Tabela 21. Nomenclatura, composição e número de camadas para cada guia de onda sintetizado	209
Tabela 22. Parâmetros ópticos dos guias de onda $\text{SiO}_2:\text{HfO}_2$ co-dopados com íons $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	212

SUMÁRIO

1 Introdução	2
2 Terras Raras	8
2.1 Os elementos terras raras	8
2.2 O íon lantanídeo livre	11
2.3 O íon lantanídeo em um ambiente químico	14
2.4 Íons Eu^{3+}	19
2.5 Transferência de energia entre íons lantanídeos	24
2.5.1 Processo de transferência de energia: Quantum cutting/Downconversion	27
2.5.1.1 Sistemas co-dopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	28
2.5.1.2 Sistemas co-dopados com $\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	31
2.5.1.3 Sistemas co-dopados com $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	33
2.5.1.4 Sistemas co-dopados com $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	35
2.5.1.5 Sistemas co-dopados com $\text{Eu}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{Ce}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Eu}^{2+}/\text{Yb}^{3+}$	37
2.5.2 Processos de transferência de energia: Upconversion	39
3 Guias de Onda Planar	45
3.1 Óptica Integrada, guias de onda e aplicações em fotônica	45
3.2 Guias de onda	45
3.2.1 Geometria de um guia de onda planar	46
3.2.2 Classificação de um guia de onda planar	46
3.2.3 Modos guiados: Aproximação geométrica	47
3.2.4 Modos guiados: Equações de Maxwell	55
3.2.4.1 Equação de onda	55
3.2.4.2 Números complexos	57
3.2.4.3 Equação de onda expressa com a relação de Euler	58

3.2.4.4 Onda Planar	58
3.2.4.5 Resolução das equações de Maxwell para um guia de onda planar	61
3.2.5 Condições para observação de pelo menos um modo guiado (<i>Cut-off conditions</i>).67	
3.2.6 Perdas na propagação da luz em guias de onda planares	67
3.2.6.1 Perdas por espalhamento	67
3.2.6.2 Perdas por Absorção	70
3.2.6.3 Perdas por radiação.....	70
4 Metodologia Sol-Gel.....	73
4.1 Mecanismos de reação	76
4.2 Transição sol-gel	79
4.3 Envelhecimento e secagem dos geis	81
4.4 Densificação	83
4.5 Técnicas de deposição por imersão (<i>dip-coating</i>)	85
5 Objetivos.....	91
5.1 Objetivos específicos	91
6 Xerogeis e guias de onda de SiO₂:Nb₂O₅ dopados com íons terras raras	93
6.1 Avaliação do efeito da concentração dos íons Pr³⁺ e Yb³⁺	95
6.1.1 Procedimento Experimental	95
6.1.1.1 Nanocompósitos de SiO ₂ :Nb ₂ O ₅ co-dopados com íons Pr ³⁺ e Yb ³⁺	95
6.1.1.1.1 Preparação de sois de SiO ₂ :Nb ₂ O ₅ co-dopados com íons Pr ³⁺ e Yb ³⁺	95
6.1.1.1.2 Preparação dos filmes.....	96
6.1.1.1.3 Preparação dos nanocompósitos de SiO ₂ :Nb ₂ O ₅ co-dopados com íons Pr ³⁺ e Yb ³⁺	96
6.1.1.1.4 Difração de raios X	97
6.1.1.1.5 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier	97
6.1.1.1.6 Espectroscopia de Fotoluminescência	97

6.1.1.1.7 Caracterização óptica dos guias de SiO ₂ -Nb ₂ O ₅ co-dopados com íons Pr ³⁺ e Yb ³⁺	98
6.1.2 Resultados e Discussão.....	98
6.1.2.1 Xerogeis e guias de onda de SiO ₂ : Nb ₂ O ₅ co-dopados com ions Pr ³⁺ e Yb ³⁺ ..	98
6.1.2.1.1 Difratomia de raios - X	98
6.1.2.1.2 Espectroscopia vibracional	100
6.1.2.1.3 Espectroscopia de fotoluminescência	103
6.1.2.1.4 Caracterização óptica.....	110
6.1.3 Conclusões parciais	113
6.2 Avaliação do efeito da concentração dos íons dopantes nos processos de transferência de energia	114
6.2.1 Procedimento Experimental	115
6.2.1.1 Caracterização Espectroscópica	115
6.2.2 Resultados e Discussão.....	115
6.2.3 Conclusões Parciais	127
6.3 Avaliação do efeito da concentração de íons Yb³⁺ na matriz de SiO₂:Nb₂O₅.....	127
6.3.1 Procedimento Experimental	127
6.3.1.1 Caracterização Espectroscópica	128
6.3.2 Resultados e Discussão.....	128
6.3.3 Conclusões Parciais	132
6.4 Xerogeis de SiO₂:Nb₂O₅ tri-dopados com íons Er³⁺:Tm³⁺:Yb³⁺	133
6.4.1 Procedimento Experimental	134
6.4.1.1 Nanocompósitos de SiO ₂ -Nb ₂ O ₅ tri-dopados com íons Er ³⁺ :Tm ³⁺ :Yb ³⁺	134
6.4.1.1.1 Preparação de sois de SiO ₂ :Nb ₂ O ₅ tri-dopados com íons Er ³⁺ :Tm ³⁺ :Yb ³⁺	134
6.4.1.1.2 Preparação dos nanocompósitos de SiO ₂ :Nb ₂ O ₅ tri-dopados com íons Er ³⁺ :Tm ³⁺ :Yb ³⁺	134
6.4.1.1.3 Espectroscopia de Fotoluminescência	134

6.4.2 Resultados e Discussão.....	134
6.4.3 Conclusões parciais	146
7 Xerogeis e guias de onda de SiO₂:Ta₂O₅ dopados com íons terras raras.....	148
7.1 Xerogeis e guias de onda de SiO₂/Ta₂O₅ co-dopados com íons Tm³⁺ e Yb³⁺	150
7.1.1 Procedimento Experimental	151
7.1.1.1 Nanocompósitos de SiO ₂ :Ta ₂ O ₅ co-dopados com íons Tm ³⁺ e Yb ³⁺	151
7.1.1.1.1 Preparação de sois de SiO ₂ :Ta ₂ O ₅ co-dopados com íons Tm ³⁺ e Yb ³⁺	151
7.1.1.1.2 Preparação dos guias de onda.....	152
7.1.1.1.3 Preparação dos nanocompósitos de SiO ₂ :Ta ₂ O ₅ co-dopados com íons Tm ³⁺ e Yb ³⁺	152
7.1.1.1.4 Difração de raios X	152
7.1.1.1.5 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier	153
7.1.1.1.6 Espectroscopia de Fotoluminescência	153
7.1.1.1.7 Caracterização óptica dos guias de SiO ₂ -Ta ₂ O ₅ co-dopados com íons Tm ³⁺ e Yb ³⁺	153
7.1.1.1.8 Caracterização óptica dos guias de SiO ₂ :Ta ₂ O ₅ co-dopados com íons Tm ³⁺ e Yb ³⁺	154
7.1.2 Resultados e Discussão.....	154
7.1.2.1 Xerogeis e guias de onda de SiO ₂ :Ta ₂ O ₅ co-dopados com ions Tm ³⁺ e Yb ³⁺	154
7.1.2.1.1 Difratomia de raios -X.....	154
7.1.2.1.2 Espectroscopia vibracional FTIR.....	155
7.1.2.1.3 Espectroscopia de fotoluminescência	156
7.1.2.1.4 Cálculo das coordenadas de cor.....	165
7.1.2.2 Caracterização dos guias de onda.....	167
7.1.2.2.1 Espectroscopia M-Line	167
7.1.2.2.2 Microscopia de Força Atômica.....	169
7.1.3 Conclusões parciais	171

7.2 Avaliação do efeito da concentração dos íons Pr³⁺ e Yb³⁺	173
7.2.1 Procedimento Experimental	173
7.2.1.1 Nanocompósitos de SiO ₂ :Ta ₂ O ₅ co-dopados com íons Pr ³⁺ e Yb ³⁺	173
7.2.1.1.1 Preparação de sois de SiO ₂ :Ta ₂ O ₅ co-dopados com íons Pr ³⁺ e Yb ³⁺	173
7.2.1.1.2 Preparação dos nanocompósitos de SiO ₂ :Ta ₂ O ₅ co-dopados com íons Pr ³⁺ e Yb ³⁺	173
7.2.1.1.3 Espectroscopia de Fotoluminescência	173
7.2.2 Resultados e Discussão.....	173
7.2.2.1 Espectroscopia de fotoluminescência.....	174
7.2.3 Conclusões parciais	179
8 Conclusões finais	180
REFERÊNCIAS	181
APÊNDICE A: Resultados relativos ao estágio científico (CNR-IFN, Trento, Itália)	195
(Ciência sem fronteiras)	195
A-9 - Guias de onda de SiO₂:HfO₂ dopados com íons lantanídeos	195
A-9.1 Guias de onda de SiO₂-HfO₂ dopados com íons Eu³⁺	197
A-9.1.1 Procedimento Experimental	197
A-9.1.1.1 Preparação dos sois de SiO ₂ :HfO ₂ dopados com íons Eu ³⁺	197
A-9.1.1.2 Preparação dos guias de onda de SiO ₂ :HfO ₂ dopados com íons Eu ³⁺	197
A-9.1.1.3 Caracterização óptica por espectroscopia M-line.....	198
A-9.1.1.4 Caracterização espectroscópica.....	198
A-9.1.1.5 Microscopia eletrônica de varredura	199
A-9.1.2 Resultados e Discussão	199
A-9.1.2.1 Guias de onda SiO ₂ -HfO ₂ dopados com íons Eu ³⁺	199
A-9.1.2.1.1 Microscopia eletrônica de varredura	199
A-9.1.2.1.2 Espectroscopia de Absorção.....	200
A-9.1.2.1.3 Espectroscopia de fotoluminescência dos guias de onda SiO ₂ :HfO ₂ dopados com íons Eu ³⁺	201

A-9.1.2.1.3.1 Simulação do número de modos de propagação	201
A-9.1.2.1.4 Espectroscopia de fotoluminescência dos guias de onda SiO ₂ :HfO ₂ dopados com íons Eu ³⁺	202
A-9.1.2.1.5 Espectroscopia M-line	205
A-9.1.3 Conclusão	209
A-9.2 Guias de onda de SiO₂-HfO₂ co-dopados com íons Pr³⁺ - Yb³⁺	209
A-9.2.1 Procedimento Experimental	209
A-9.2.1.1 Preparação dos sois de SiO ₂ :HfO ₂ co-dopados com íons Pr ³⁺ /Yb ³⁺	209
A-9.2.1.2 Preparação dos guias de onda de SiO ₂ :HfO ₂ co-dopados com íons Pr ³⁺ /Yb ³⁺	209
A-9.2.1.3 Espectroscopia de Absorção.....	210
A-9.2.1.4 Caracterização óptica por espectroscopia M line	210
A-9.2.2 Resultados e Discussão	210
A-9.2.2.1 Guias de onda SiO ₂ :HfO ₂ co-dopados com íons Pr ³⁺ /Yb ³⁺	210
A-9.2.2.1.1 Espectroscopia de Absorção.....	210
A-9.2.2.1.2 Espectroscopia M-line.....	212
A-9.2.2 Conclusão	213
APÊNDICE B: SÚMULA CURRICULAR	216
APÊNDICE C: Definições	218

Capítulo 1 - Introdução

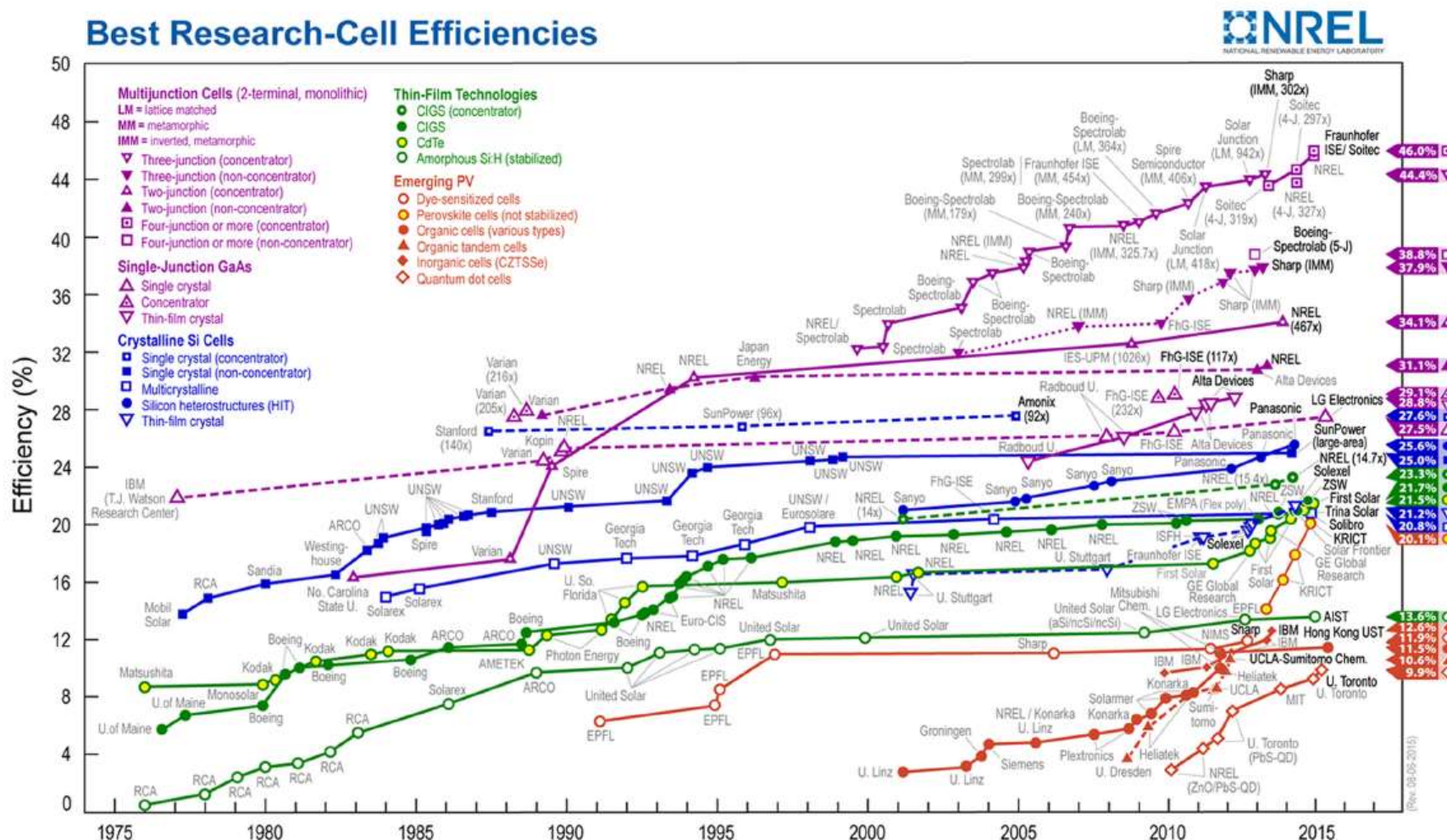
1 Introdução

Considerando o Sol como a fonte de energia primária mais abundante para o nosso planeta, depreende-se que o desenvolvimento de tecnologias de conversão da radiação solar em, por exemplo, energia elétrica é de suma importância para o progresso da humanidade (MANSOR, 2009).

A história dos dispositivos fotovoltaicos inicia-se com Edmond Becquerel que em 1839 verificou pela primeira vez o efeito fotovoltaico, ou seja, foi observado que placas metálicas de platina e prata mergulhadas em um eletrólito produziam uma diferença de potencial quando expostas à luz (VALLÊRA, A. M e BRITO, 2006). Já na metade do século XX, mais precisamente em 1953, Calvin Fuller e Gerald Pearson obtiveram a primeira célula solar a partir do desenvolvimento de um processo que consistia em submeter cristais de silício em um fluxo de impurezas como, por exemplo, o Gálio obtendo-se um material condutor do tipo “p”. Esse material era então submetido a um banho quente de lítio, produzindo assim, uma superfície condutora do tipo “n”. Com esse processo foi possível obter o primeiro material semiconductor de junção p-n. Pearson observou que esse novo material produzia uma corrente elétrica quando exposto a luz (CHOPRA; PAULSON; DUTTA, 2004) (GREEN, 2005).

Com o advento das células solares à base de silício em 1953, inúmeras foram as aplicações que se utilizaram da tecnologia fotovoltaica e de materiais semicondutores desde então. Dentre as primeiras aplicações estão os sistemas de geração de energia em módulos espaciais (KOLTUM, 1996). Atualmente, inúmeras residências pelo planeta empregam painéis fotovoltaicos para geração de energia elétrica e é notório o rápido desenvolvimento de tecnologias fotovoltaicas para geração de energia elétrica. A título de exemplificação, um gráfico que demonstra o desenvolvimento de células solares, em termos de eficiências de conversão com o decorrer das últimas décadas, está apresentado na **figura 1** (NREL, 2017) (KAFABI et al., 2015). O Centro Nacional para fotovoltaicos no laboratório nacional de energia renovável (NREL) realizou medições certificadas de módulos solares e o gráfico demonstra como as diferentes tecnologias de painéis fotovoltaicos desenvolveram-se ao longo dos anos. A partir do gráfico é possível verificar que os módulos com maiores eficiências de conversão são também aqueles com os mais elevados preços e de maiores complexidades. As mais novas tecnologias estão apresentadas no canto inferior direito do gráfico (**figura 1**). Células solares sensibilizadas por corantes, perovskitas, e células solares à base de pontos quânticos (*quantum dots*) são algumas das mais novas tecnologias que podem tomar uma posição de destaque no cenário comercial de células fotovoltaicas em um futuro próximo.

Figura 1 – Análise do progresso de desenvolvimento das células solares em termo de eficiências de conversão, reportado pelo Centro Nacional para fotovoltaicos no laboratório nacional de energia renovável.



Fonte: (NREL, 2017) (KAFABI et al., 2015).

As células solares constituídas por semicondutores são as mais bem estabelecidas comercialmente até então. A grande maioria dos módulos solares disponíveis comercialmente são baseados em silício, que é um dos elementos químicos mais abundantes na crosta terrestre. O baixo custo destes módulos, quando comparado com outras tecnologias, é devido principalmente ao baixo custo de produção das células de silício (*wafers*) que, por sua vez, está relacionado com os baixos preços das matérias-primas.

Em relação a essas células solares de junção simples à base de semicondutores, sabe-se que a eficiência de conversão do espectro solar em energia elétrica por tais dispositivos é dependente da diferença de energia entre a banda de valência e de condução do material semicondutor, do “*band gap*”, propriamente dito. Fótons com energia inferior à diferença energética entre bandas não são absorvidos ao passo que àqueles com energia superior ao *band gap* são absorvidos, mas o excesso de energia é perdido como calor (SHALAV et al., 2005). Tais limitações correspondem até 65% do total de perdas em células solares do tipo junção simples (DE WILD et al., 2011).

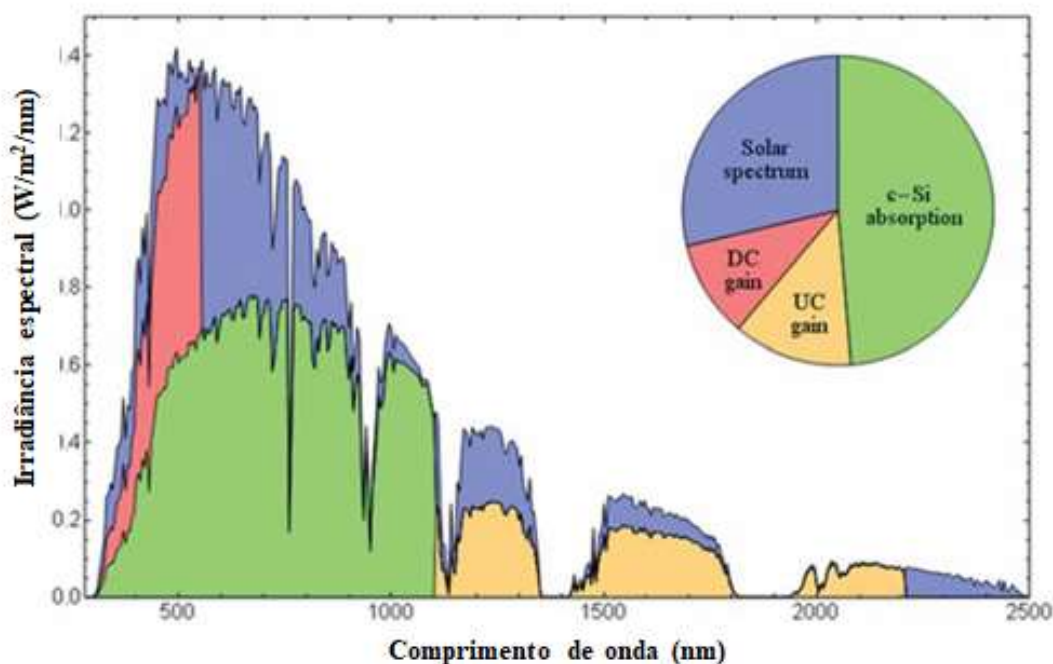
De acordo com Shockley e Queisser (1961), a eficiência máxima teórica esperada para células solares do tipo junção simples *p-n* não ultrapassa os 30%. Green et al. (2012) lista uma série de tipos de células solares com suas respectivas taxas de conversão do espectro solar. Nota-se que dispositivos fotovoltaicos de silício apresentam eficiências de conversão em torno de 10 a 25%. Tomando essas células solares à base de silício como sendo as que apresentam melhor custo/benefício em relação a, por exemplo, preço de fabricação, facilidade de obtenção, durabilidade e eficiência de conversão, nota-se que atualmente esses dispositivos ainda são os que apresentam maior atrativo industrial/comercial (FETEHA; ELDALLAL; SOLIMAN, 2001) (LEE et al., 2009). Células à base de silício monocristalino (*m-Si*), policristalino (*p-Si*) e amorfo (*a-Si*) representam mais que 90% do mercado mundial atualmente (HUANG et al., 2013).

Em razão das características potenciais dos dispositivos fotovoltaicos de silício, atualmente buscam-se estratégias que aumentem as eficiências de conversão dessas células solares já estabelecidas comercialmente. É nesse cenário que recentemente uma estratégia de deposição de filmes conversores de luz (visando o aumento da eficiência de conversão espectral a partir do ajuste entre a compatibilidade de absorção do material semicondutor com o espectro solar) vem tomando importância no âmbito científico. Uma das alternativas de materiais fotoconversores envolve compostos dopados com íons terras raras que exibem conversão ascendente e/ou descendente de energia (do inglês, *upconversion* ou *downconversion*). A partir

dessas duas vertentes, é possível maximizar a eficiência de conversão das células solares já existentes através do incremento das mesmas com materiais que seguem essa estratégia de aumento de conversão. Por exemplo, uma camada de material baseado em *conversão ascendente* pode ser anexada na parte inferior das células de silício a fim de converter fótons transmitidos de comprimento de onda não compatível com a diferença energética das bandas de valência e condução do semiconductor (SPITZER; JENSSEN; CASSANHO, 2013).

A título de exemplificação, o gráfico com o espectro solar AM 1.5G (em azul), com a região espectral que é bem absorvida pelas células solares de silício - área destacada em verde, está apresentado na **figura 2**. As regiões espectrais referentes aos ganhos de eficiência a partir da utilização de materiais fotoconversores também estão apresentadas na mesma figura. Especificamente, a área em amarelo refere-se ao ganho em absorção pelo processo de conversão ascendente e em vermelho a região espectral relativa ao uso de materiais que apresentam conversão descendente de energia.

Figura 2 – Gráfico de intensidade de absorção de fótons em função do comprimento de onda do espectro solar.



Fonte: (ZHANG e HUANG, 2010) (RICHARDS, 2006) (DE WILD et al., 2011) (KAFABI et al., 2015).¹

¹ A área em verde corresponde à faixa do espectro em que o silício absorve e em azul o espectro total disponível. As regiões em amarelo e em vermelho correspondem aos ganhos de absorção de fótons a partir de mecanismos de upconversion e downconversion, respectivamente.

Sendo assim, materiais que apresentam conversão descendente de energia, *downconversion/quantum cutting*, podem converter fótons de alta energia em fótons, especificamente na região do ultravioleta e do azul, em fótons de aproximadamente 1000 nm, comprimento de onda esse que corresponde energeticamente ao *band gap* do silício cristalino (1,12 eV). Já os materiais que apresentam conversão ascendente de energia atuam de maneira contrária, ou seja, tais materiais são capazes de converter dois ou mais fótons na região do infravermelho em um fóton na região do infravermelho próximo, visível ou até mesmo o ultravioleta. Para esta aplicação específica, o ideal seria a conversão de fótons infravermelho próximo para fótons que serão absorvidos pelo silício.

Capítulo 2 - Terras Raras

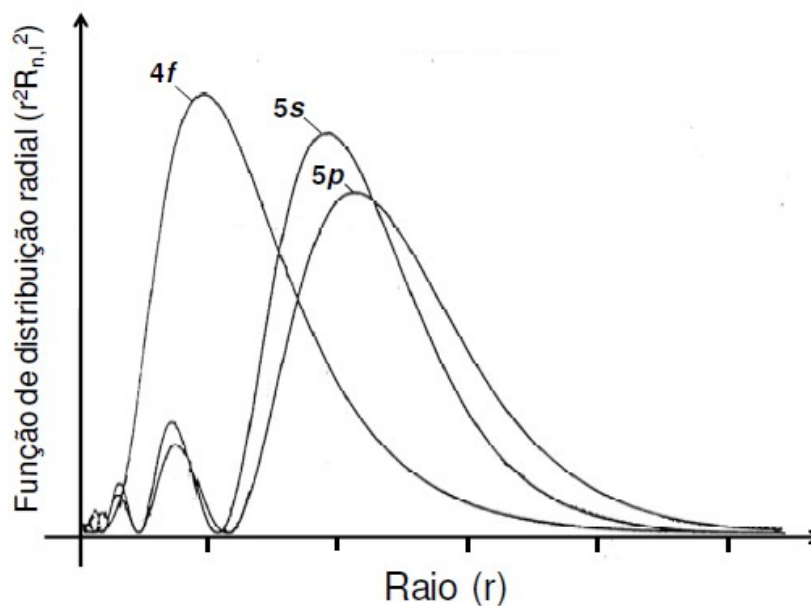
2 Terras Raras

2.1 Os elementos terras raras

O grupo de elementos conhecidos como “terras raras” (TR) compreende os metais lantanídeos, do lantânio (La, $Z = 57$) ao Lutécio (Lu, $Z = 71$), além dos elementos escândio (Sc, $Z = 21$) e o ítrio (Y, $Z = 39$) (PAULO e MARTINS, 2010). O termo “terras” advém do fato de que ao longo dos séculos XVIII e XIX, quando esses elementos foram sendo isolados na forma de óxidos de seus respectivos minerais de origem, os óxidos metálicos eram denominados de “terras” (por exemplo, terras alcalinas era uma designação dada aos metais alcalinos terrosos). Já o termo “raras” está relacionado com a dificuldade de separar esses elementos dos minerais que os contém bem como ao fato de que tais elementos foram inicialmente encontrados apenas em alguns minerais de regiões próximas a Ytterby, na Suécia (FILHO, 2013). No entanto, sabe-se que a abundância desses elementos na crosta terrestre é relativamente alta sendo, o cério, o elemento de maior ocorrência, tão abundante quanto o zinco; e o túlio, o mais raro, mais abundante que a prata (PAULO e MARTINS, 2010) (AQUINO, 2013).

Os elementos lantanídeos têm a seguinte configuração eletrônica (em ordem energética) $[Xe]6s^2, 4f^n, 5d^x$, com $0 \leq n \leq 14$ e $x = 1$ para os elementos La, Ce, Gd e Lu e $x = 0$ para os demais elementos. A seguinte distribuição eletrônica $[Kr]4d^{10}, 4f^n, 5s^2, 5p^6, 5d^x, 6s^2$ é atribuída aos elementos lantanídeos, levando em consideração a ordem crescente de número quântico principal. Para os elementos La, Ce, Gd e Lu, os íons trivalentes (TR^{3+}) são os mais estáveis e formados a partir da perda de três elétrons mais externos. Já para os demais elementos terras raras, a formação de íons trivalentes ocorre pela perda de dois elétrons 6s e de um elétron 4f, dando origem à seguinte configuração $[Xe] 4f^{n-1}$. A perda de elétrons 4f ao invés de elétrons 5s e 5p mais externos é devido a uma maior penetrabilidade dos elétrons 5s e 5p em relação à penetrabilidade dos elétrons 4f, sendo que, os elétrons f não apresentam em sua distribuição radial de probabilidade máximos locais nas proximidades do núcleo (PAULO e MARTINS, 2010)

Figura 3 – Função de distribuição radial para os orbitais 4f, 5s e 5p para um íon Nd^{3+} livre como exemplo ilustrativo da natureza interna dos orbitais 4f.



Fonte: (WYBOURNE, 1965).

Alguns elementos TR podem dar origem a íons divalentes e tetravalentes. Por exemplo, o elemento cério, com a subcamada 4f vazia ($4f^0$), dá origem a íons tetravalentes (Ce^{4+}); íons európio divalentes (Eu^{2+}) e íons térbio tetravalentes (Tb^{4+}) são obtidos a partir da subcamada 4f semipreenchida ($4f^7$) ou ainda íons itérbio divalentes (Yb^{2+}) são alcançados a partir da subcamada 4f totalmente preenchida ($4f^{14}$). Íons praseodímio tetravalentes ($4f^1$), íons samário divalentes ($4f^6$) e íons túlio divalentes também pode ocorrer na natureza.

Tabela 1 – Configurações eletrônicas e raios iônicos dos elementos terras raras nos seus principais estados de oxidação

	Tr ²⁺		Tr ³⁺		Tr ⁴⁺	
	Configuração Eletrônica	Raio ² (pm)	Configuração Eletrônica	Raio ² (pm)	Configuração Eletrônica	Raio ² (pm)
Escândio (Sc)			[Ar]3d ⁰	68		
Ítrio (Y)			[Kr]4d ⁰	89		
Lantânio (La)			[Xe]4f ⁰	106		
Cério (Ce)			[Xe]4f ¹	103	[Xe]4f ⁰	92
Praseodímio (Pr)			[Xe]4f ²	101	[Xe]4f ¹	90
Neodímio (Nd)			[Xe]4f ³	100		
Promécio (Pm)			[Xe]4f ⁴	98		
Samário (Sm)	[Xe]4f ⁶	111	[Xe]4f ⁵	96		
Európio (Eu)	[Xe]4f ⁷	109	[Xe]4f ⁶	95		
Gadolíneo (Gd)			[Xe]4f ⁷	94		
Térbio (Tb)			[Xe]4f ⁸	92	[Xe]4f ⁷	84
Disprósio (Dy)			[Xe]4f ⁹	91		
Hólmio (Ho)			[Xe]4f ¹⁰	89		
Érbio (Er)			[Xe]4f ¹¹	88		
Túlio (Tm)	[Xe]4f ¹³	94	[Xe]4f ¹²	87		
Itérbio (Yb)	[Xe]4f ¹⁴	93	[Xe]4f ¹³	86		
Lutécio (Lu)			[Xe]4f ¹⁴	85		

Fonte:(ABRÃO, 1994) (SAEZ-PUCHE e CARO, 1998)

² Raios iônicos calculados para o número de coordenação 6.

A contração lantanídica é uma característica apresentada pelos respectivos elementos lantanídeos onde se observa um decréscimo progressivo dos raios atômicos/iônicos com o aumento do número atômico. Ao longo da série desses elementos químicos, há o aumento progressivo do número atômico bem como o preenchimento dos orbitais f . No entanto, os orbitais f apresentam uma capacidade de blindagem inferior ao dos orbitais s , p ou d . Aliado a esse fato, e se for ainda considerado as funções de distribuição radial dos orbitais s , p , d e f , observa-se que os orbitais $4f$ são mais internos e, sendo assim, a carga nuclear efetiva do núcleo em relação aos elétrons $5s$, $5p$ (e $6s$, no caso de átomos neutros) é mais acentuada, superando o aumento da repulsão intereletrônica. Em outras palavras, a atração do núcleo sobre os elétrons mais externos que os elétrons $4f$ é maior, proporcionando uma atração mais intensa sobre os elétrons $5s$, $5p$ (e $6s$, no caso de átomos neutros) e, por conseguinte, verifica-se a diminuição dos raios atômicos e iônicos ao longo da série (CAMARGO, 2002)

As similaridades químicas entre os elementos pós-lantanídeos da série $5d$ são também verificadas em virtude do efeito da contração lantanídica. Por exemplo, as propriedades químicas do háfnio são mais próximas às do zircônio do que o titânio assim como as propriedades químicas do tântalo assemelham-se mais às do nióbio do que o vanádio. Tais similaridades entre os elementos zircônio/háfnio e nióbio/tântalo advém dos raios atômicos/iônicos praticamente idênticos em virtude da contração lantanídica (COTTON, 2006).

Os elementos TR são relativamente grandes uma vez que seus raios iônicos são da ordem de 80 a 100 pm. Por esta razão, esses elementos químicos podem acomodar vários ligantes sendo que números de coordenação maiores que seis (geralmente oito a nove, chegando até a doze em alguns casos) são comumente observados (COTTON, 2006). Além disso, os elementos TR apresentam uma alta relação carga/raio e, desta forma, esses elementos ligam-se preferencialmente com ligantes duros, tomando como base a classificação de Person. A ocorrência natural dos TR na forma de óxidos, oxossais e fluoretos é facilmente compreendida quando se leva em consideração a interação preferencial entre TR e ligantes duros (COTTON, 2006) (LIU, G e JACQUIER, 2005).

2.2 O íon lantanídeo livre

Os níveis energéticos de um íon ou átomo podem ser descritos pela equação de Schrödinger (GONÇALVES, 2001).

$$H\Psi_n = E_n\Psi_n \quad (1)$$

Sendo:

H - operador Hamiltoniano dependente do tempo que descreve a soma das energias cinética e potencial do sistema;

Ψ_n - função de onda de cada n elétron do sistema. A função de onda é dependente das coordenadas do sistema e do tempo;

E_n - Quantum energético associado com uma função de onda específica. Os valores de E_n são autovalores das respectivas autofunções Ψ_n .

Sabe-se que a equação de Schrödinger apresenta solução apenas para o caso mais simples núcleo e um elétron. Desta forma, alguns métodos de aproximação foram desenvolvidos para tentar obter soluções aproximadas para casos de átomos/íons multieletrônicos. A aproximação de campo central e o método Hartree-Fock são métodos usados para a resolução da equação de Schrödinger para sistemas atômicos multieletrônicos. Na aproximação de campo central, cada elétron é tratado como que se movesse independentemente num potencial esférico simétrico. O Hamiltoniano para um íon com n elétrons na ausência de um campo externo é comumente escrito da seguinte forma (GUOKUI e BERNARD, 2005):

$$H_{ion\ livre} = H_0 + H_C + H_{SO} \quad (2)$$

$$H_0 = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} \quad (3)$$

$$H_C = \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (4)$$

$$H_{SO} = \sum_i^N \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \quad (5)$$

A primeira parcela do Hamiltoniano para um íon livre, H_0 , expressa na equação 3, corresponde à soma das energias cinéticas e potenciais dos elétrons num dado campo potencial resultante da interação núcleo-elétrons (WYBOURNE, 1965). Já a segunda parcela da equação 2, refere-se a repulsão coulombiana, H_C , entre pares de elétrons que estão situados entre si a uma distância r_{ij} (equação 4). Por fim, o terceiro termo da mesma equação 2, H_{SO} , expresso na equação 5, descreve a interação spin-órbita. O acoplamento spin-órbita pode ser entendido simplificadaamente como a interação eletromagnética entre o spin do elétron (momento angular de spin - \vec{s}_i) e o campo magnético gerado pela órbita do elétron em torno do núcleo (momento angular orbital - \vec{l}_i) (MOORE, 1976) (BUNZLI, 2005). Vale destacar que a descrição do

acoplamento spin-órbita advém do fato de que os dois movimentos descritos por cada elétron não serem independentes. Além disso, tal efeito é mais pronunciável para átomos com maiores números atômicos. A constante de acoplamento $\xi(r_i)$ é definida como sendo função apenas da distância de cada elétron em relação à origem dos eixos cartesianos.

No método de Hartree-Fock, a função de onda de cada elétron é expressa como o produto das funções de onda radial e angular dos harmônicos esféricos (MOORE, 1976). Esse produto das funções de onda radial e angular é ainda multiplicado pela função spin. Sendo assim, tem-se que:

$$\Psi_{n,l,m_l,m_s} = \frac{1}{r} R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \varphi) \sigma(m_s) \quad (6)$$

Onde, $R_{nl}(r)$ é a função radial e $Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$ é a função harmônica esférica. Tais funções são caracterizadas pelos números quânticos n , l , m_l e m_s . A função de onda para um sistema de n elétrons pode ser escrita na forma de um determinante, como segue abaixo:

$$\Psi(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\lambda_1) & \Psi_2(\lambda_1) & \dots & \Psi_N(\lambda_1) \\ \Psi_1(\lambda_2) & \Psi_2(\lambda_2) & \dots & \Psi_N(\lambda_2) \\ \vdots & & & \\ \Psi_1(\lambda_N) & \Psi_2(\lambda_N) & \dots & \Psi_N(\lambda_N) \end{vmatrix} \quad (7)$$

Onde $\Psi_i(\lambda_j)$ é uma função spin-orbital e representa uma função de onda para um dado estado individual de um elétron. O identificador subscripto “ i ” refere-se a um conjunto específico dos quatro números quânticos n , l , m_l , m_s enquanto que cada λ_j representa as coordenadas de spin e de espaço de cada elétron “ j ” (BÜNZLI, 2005). As funções de onda obtidas pela equação 6 servem de funções base para o estudo da influência dos outros termos de perturbação tais como a repulsão inter-eletrônica e a interação spin-órbita.

O número quântico principal, n , é um inteiro (1, 2, 3...) e representa a extensão radial do orbital. O número quântico angular, l , varia de 0 a $(n-1)$ e caracteriza o formato do orbital (sendo designado pelas letras s, p, d, f, g, para $l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$). O número quântico magnético m_l é a projeção do vetor \vec{l} sobre o eixo z e está relacionado com a orientação do vetor no espaço. Seus valores variam de $-l$ a l . Já m_s é a projeção do vetor \vec{s} e toma valores de $\pm 1/2$.

2.3 O íon lantanídeo em um ambiente químico

Como descrito anteriormente, o Hamiltoniano de um sistema multieletrônico pode ser expresso, segundo o método da perturbação, como o resultado do somatório das várias contribuições H_0 , H_c e H_{SO} . Tais contribuições influem, em última análise, na estrutura de níveis energéticos dos íons terras raras. Sendo assim, o Hamiltoniano de campo central (H_0), por possuir simetria esférica, não apresenta alteração na degenerescência de uma dada configuração $4f$. Introduzindo o termo de perturbação, que representa a repulsão coulombiana (H_c), tal degenerescência é removida gerando termos ^{2S+1}L com separações energéticas entre níveis da ordem de 10^4 cm^{-1} . Vale lembrar que cada termo espectroscópico ^{2S+1}L refere-se ao conjunto de microestados de mesma energia de uma dada configuração eletrônica. Sendo L e S:

$$\vec{L} = \sum_{i=1}^n \vec{l} \quad \vec{S} = \sum_{i=1}^n \vec{s} \quad (8)$$

L → Momento angular orbital total

S → Momento angular de spin total

Cada letra da seguinte sequência (S, P, D, F, G.) relaciona-se com os respectivos valores de L (0, 1, 2, 3, 4...). O número de microestados relativos a um termo espectroscópico (multiplicidade do termo) é dada pelo produto $(2S+1)(2L+1)$. Levando-se em consideração a regra de Hund, o termo espectroscópico do estado fundamental é facilmente encontrado uma vez que em tal procedimento, considera-se a maior multiplicidade de spin e a maior multiplicidade orbital. A título de exemplificação, o íon Eu^{3+} , de configuração eletrônica $4f^6$, apresenta a maior multiplicidade quando cada orbital é associado a um único elétron. Logo, $S = 6 \times \frac{1}{2} = 3$ e $(2S + 1) = 7$. Já para se obter a maior multiplicidade orbital, tais elétrons devem estar relacionados com funções de onda de maior m_l possível. Para o íon Eu^{3+} , a maior soma de m_l é alcançada quando os elétrons estão associados com as funções de onda com os seguintes valores de m_l +3, +2, +1, 0, -1, -2, cuja soma resultante é 3 e $L = F$. Desta forma, o termo espectroscópico do nível fundamental para o íon Eu^{3+} é 7F , com multiplicidade total igual a 49 (BÜNZLI e ELISEEVA, 2011).

Ao se inserir mais um termo de perturbação, referente ao acoplamento spin órbita (H_{SO}), a degenerescência dos níveis ^{2S+1}L é removida gerando diferentes níveis $^{2S+1}L_J$, com separações energéticas da ordem de 10^3 cm^{-1} (GUOKUI; BERNARD, 2005).

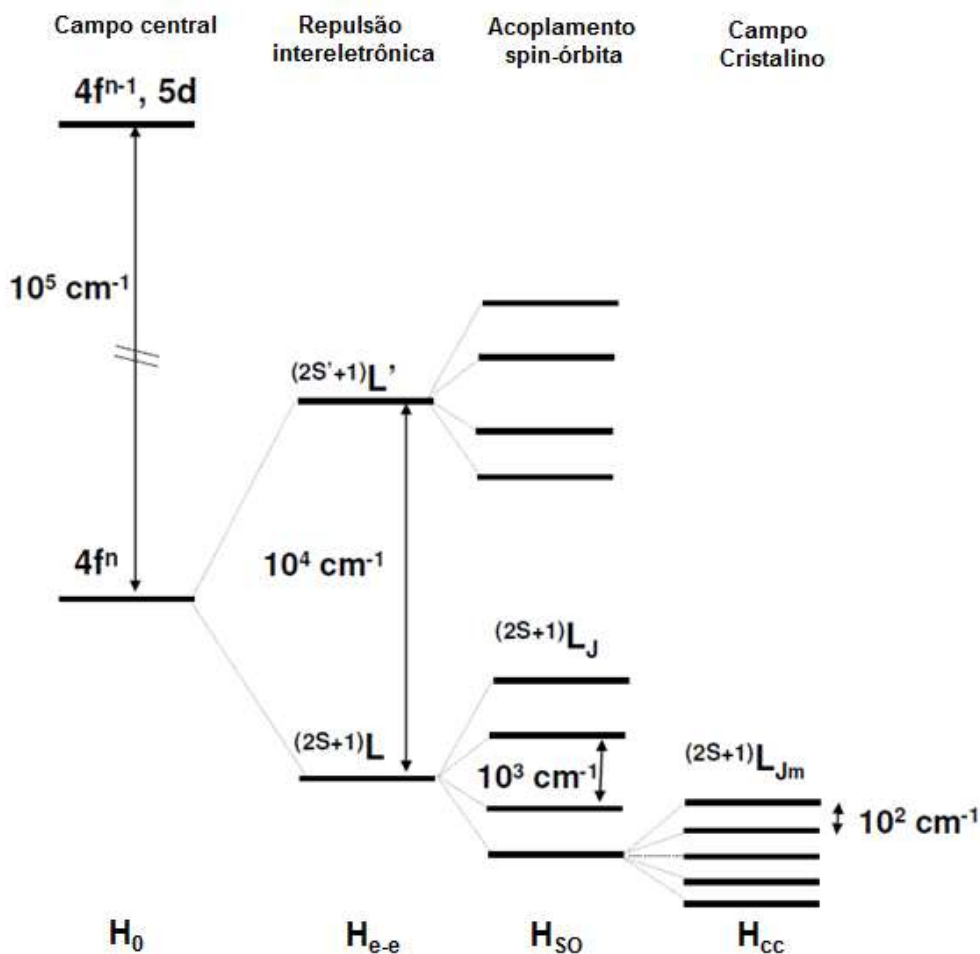
Levando em consideração não mais o íon livre, mas sim inserido em um ambiente químico, a simetria esférica de todo o sistema eletrônico é parcialmente removida. Como resultado o Hamiltoniano do sistema toma a seguinte forma:

$$H = H_{\text{ion livre}} + H_{CC} \quad (9)$$

Sendo H_{CC} o hamiltoniano referente à contribuição do campo cristalino. O conceito de campo cristalino foi introduzido por H. Bethe, em 1929, sendo que em tal aproximação, as vizinhanças do íon lantanídeo são consideradas como uma fonte de potencial eletrostático produzidos por cargas ou dipolos que modificam (distorcem) os orbitais do íon central (CAMARGO, 2003). Sendo assim, os níveis energéticos são desdobrados em $2J+1$ subníveis, comumente conhecidos como componentes Stark. Para um íon lantanídeo com número ímpar de elétrons, os níveis energéticos são desdobrados em $J+1/2$ componentes Stark.

. O diagrama esquemático do desdobramento de níveis de energia de um íon lantanídeo, em função das interações eletrostática, spin-órbita e do campo cristalino, está apresentado na **figura 4**.

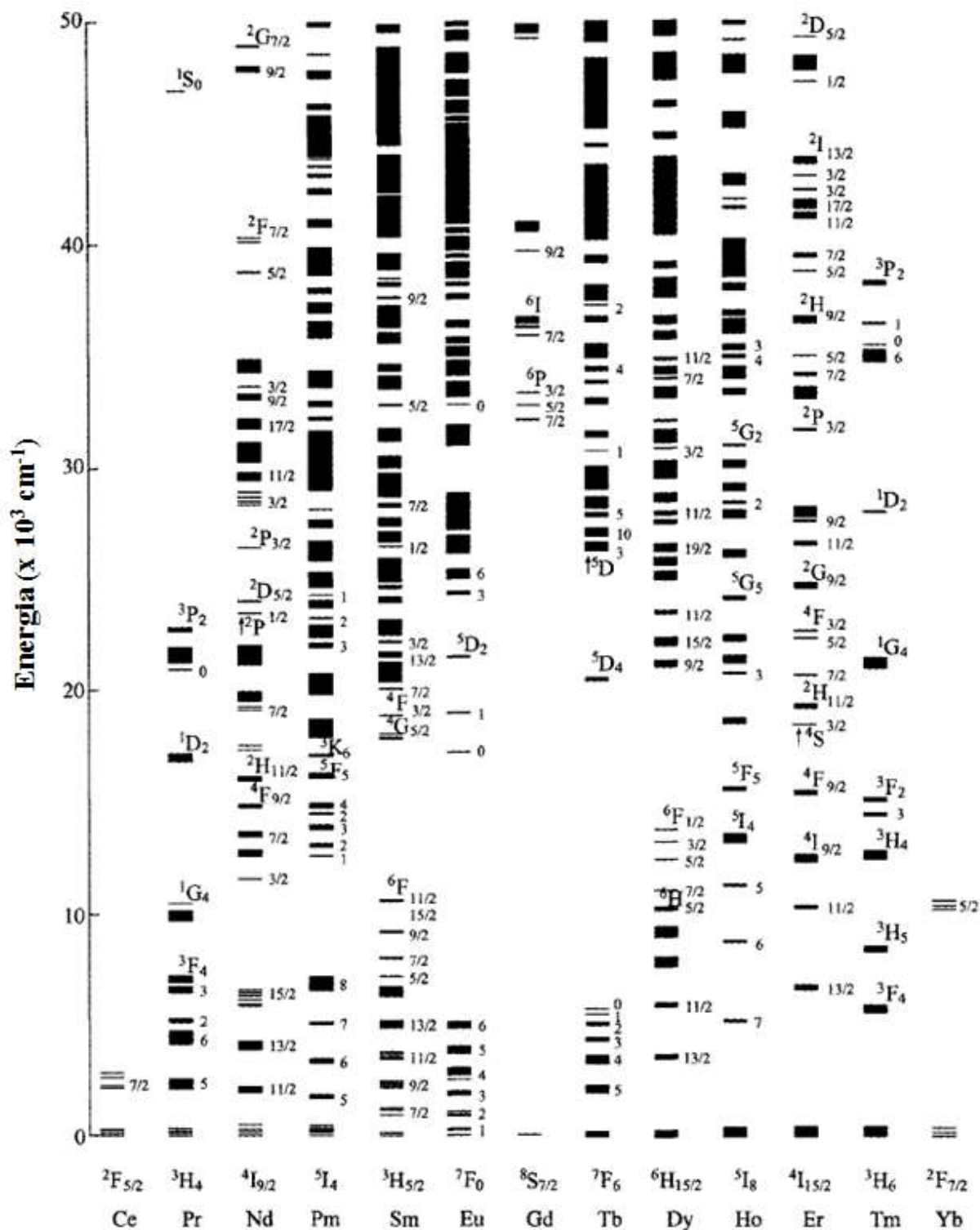
Figura 4 – Desdobramento das configurações eletrônicas em virtude das diferentes perturbações para uma dada configuração $4f^n$ dos íons lantanídeos.



Fonte: (RONCHIN, 2001).

Os diagramas parciais de níveis de energia dos íons lantanídeos trivalentes estão apresentados na **figura 5** (GUOKUI e BERNARD, 2005). Além dos níveis discretos da configuração $4f^n$, bandas largas de mais alta energia também são verificadas para esses íons. Essas bandas podem ser atribuídas a dois processos: (1) excitação de um elétron $4f$ para o nível mais externo $5d$, dando origem a transições $4f^n-5d$ e (2) de elétrons dos ânions vizinhos para o íon terra rara, dando origem a bandas de transferência de carga.

Figura 5 – Níveis de energia de íons lantanídeos TR^{3+} calculados considerando os íons inseridos em uma matriz de fluoreto de lantânio.



Fonte: (GUOKUI e BERNARD, 2005) (CARNALL; GOODMAN; RANA, 1989).

A título de exemplificação, a multiplicidade, número de termos espectroscópicos e número de níveis de energia para cada configuração dos íons Tr^{3+} livres estão apresentados na **tabela 2**.

Tabela 2 – Propriedades eletrônicas dos íons Tr^{3+} livres

f^n	Multiplicidade	Número de Termos	Número de Níveis	Nível Fundamental
$f^0 f^{14}$	1	1	1	$^1S_0, ^1S_0$
$f^1 f^{13}$	14	1	2	$^2F_{5/2}, ^2F_{7/2}$
$f^2 f^{12}$	91	7	13	$^3H_4, ^3H_6$
$f^3 f^{11}$	364	17	41	$^4I_{9/2}, ^4I_{15/2}$
$f^4 f^{10}$	1001	47	107	$^5I_4, ^5I_8$
$f^5 f^9$	2002	73	198	$^6H_{5/2}, ^6H_{15/2}$
$f^6 f^8$	3003	119	295	$^7F_0, ^7F_6$
f^7	3432	119	327	$^8S_{7/2}$

Fonte: (BÜNZLI e ELISEEVA, 2011)

O potencial de campo cristalino é definido como:

$$H_{cc} = \sum_{k,q,i} B_q^k C_q^k \quad (10)$$

Sendo que tal soma envolve todos os “i” elétrons. B_q^k são os parâmetros de campo cristalino e C_q^k os componentes dos operadores tensoriais C_q^k . Os valores de “k” e de “q” são dependentes da simetria adotada pelo íon TR^{3+} . Sendo assim, observa-se uma relação direta entre o grupo de ponto em que o sistema “terra rara e vizinhanças mais próximas” foram classificados e os valores de “k” e de “q”. Como regra geral, o Hamiltoniano deve ser invariante em relação às operações de simetria de um dado grupo de ponto (BUNZLI, 2010). Por sua vez, o número máximo de componentes Stark é diretamente dependente da simetria local em que os íons lantanídeos estão inseridos (BÜNZLI, 2011). Na **tabela 3** estão apresentados o número máximo de componentes Stark em função das diferentes simetrias locais em que um íon lantanídeo pode estar alocado.

Tabela 3 – Número máximo de componentes Stark em função da simetria e do número quântico J

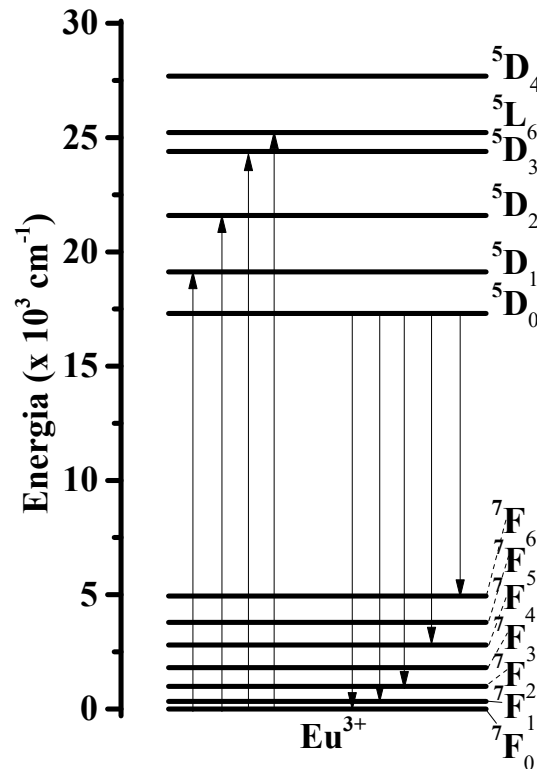
Simetria	Sítio de simetria	J inteiro								
		0	1	2	3	4	5	6	7	8
Cúbica	T, T _d , T _h , O, O _h	1	1	2	3	4	4	6	6	7
Hexagonal	C _{3h} , D _{3h} , C ₆ , C _{6h} , C _{6v} , D ₆ , D _{6h}	1	2	3	5	6	7	9	10	11
Trigonal	C ₃ , S ₆ , C _{3v} , D ₃ , D _{3d}									
Tetragonal	C ₄ , S ₄ , C _{4h} , C _{4v} , D ₄ , D _{3d} , D _{4h}	1	2	4	5	7	8	10	11	13
Baixa simetria	C ₁ , C _s , C ₂ , C _{2h} , C _{2v} , D ₂ , D _{2h}	1	3	5	7	9	11	13	15	17
		J semi-inteiro								
Cúbica	T, T _d , T _h , O, O _h	1	1	2	3	3	4	5	6	6

Fonte: (BÜNZLI e ELISEEVA, 2011)

2.4 Íons Eu³⁺

Inúmeras são as aplicações tecnológicas que utilizam materiais contendo íons Eu³⁺. A título de exemplo, dispositivos emissores de luz vermelha em lâmpadas, telas de televisores/computadores, lasers e marcadores em fluoroimuno ensaios apresentam íons Eu³⁺ compondo esses materiais (HEMMILA e LAITALA, 2005) (JHA e JAYASIMHADRI, 2017) (KUMARI e MANAM, 2016). Como dito anteriormente, íons európio divalentes (Eu²⁺) e trivalentes (Eu³⁺) são comumente verificados em diversos compostos, sendo os de valência III, os mais estáveis (ABRÃO e ENGEL, 1994). Os íons Európio trivalentes, de configuração $[Xe]4f^6$, dão origem a espectros de emissão numa faixa de comprimento de onda que vai desde o visível até o infravermelho próximo (RAMIRO, 2012).

Vale mencionar ainda que os íons Eu³⁺ são empregados como sondas estruturais, em virtude de sua configuração eletrônica. Segundo a aproximação do campo cristalino, os íons Eu³⁺, uma vez inseridos em um ambiente químico, apresentam níveis de energia desdobrados em **2J+1** níveis Stark. Desta forma, para o nível excitado ⁵D₀, a quebra da degenerescência proporciona apenas um único estado emissor, diferentemente ao observado para os demais íons lantanídeos trivalentes, cuja degenerescência de cada nível é desdobrada em múltiplos componentes. O diagrama parcial de níveis de energia do íon Eu³⁺ está apresentado na **figura 6**.

Figura 6 – Diagrama parcial de níveis de energia do íon Eu^{3+} .

Fonte: (AQUINO, 2013).

Sabe-se que as transições $f-f$ são proibidas por paridade para um íon lantanídeo livre. Em um cristal ou em um vidro, por exemplo, essas transições tornam-se permitidas em decorrência do acoplamento da componente ímpar do termo H_{CC} , referente ao campo cristalino (REISFELD; ZIGANSKY; GAFT, 2004). Para os íons Eu^{3+} , as transições são regidas principalmente por dipolo magnético ou dipolo elétrico forçado. Segundo a teoria de Judd-Ofelt, a probabilidade de emissão espontânea de uma dada transição $\Psi_j \rightarrow \Psi_j'$ é dada por:

$$A(\Psi_j, \Psi_j') = \frac{64\pi^4 \nu^3}{3h(2J+1)} \left[\frac{n(n^2-2)^2}{9} D_{ed} + n^3 D_{md} \right] \quad (11)$$

Onde,

ν – energia da transição em cm^{-1} ;

h – a constante de Planck;

$2J+1$ – a degenerescência do estado inicial (1 para o nível 5D_0);

DE e DM – contribuições dos mecanismos de dipolo elétrico e magnético para uma dada transição.

Os íons Eu^{3+} experimentam um campo local que é expresso pelo fator de correção, $\frac{n(n^2+2)^2}{9}$, lembrando que “n” corresponde ao índice de refração do material dielétrico no qual os íons estão inseridos (matriz hospedeira). As transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,3,5}$ são proibidas tanto por dipolo magnético quanto por dipolo elétrico forçado (REISFELD; ZIGANSKY; GAFT, 2004). Já a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ é regida única e exclusivamente por mecanismo de dipolo magnético. Já as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{2,4,6}$ são regidas por dipolo elétrico forçado (REISFELD; ZIGANSKY; GAFT, 2004). De acordo com a teoria de Judd-Ofelt (WALSH, 2006), as probabilidades das transições por dipolo elétrico forçado são dependentes de três parâmetros Ω_λ . Desta forma, tem-se:

$$D_{ED} = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda |J||U^\lambda||J'|^2 \quad (12)$$

Onde,

e - corresponde a carga do elétron;

Ω_λ – indicam as características químicas do íon lantanídeo com o ambiente químico de coordenação.

$|J||U^\lambda||J'|^2$ - elemento de matriz reduzido, cujos valores são independentes do ambiente químico em que o íon está inserido.

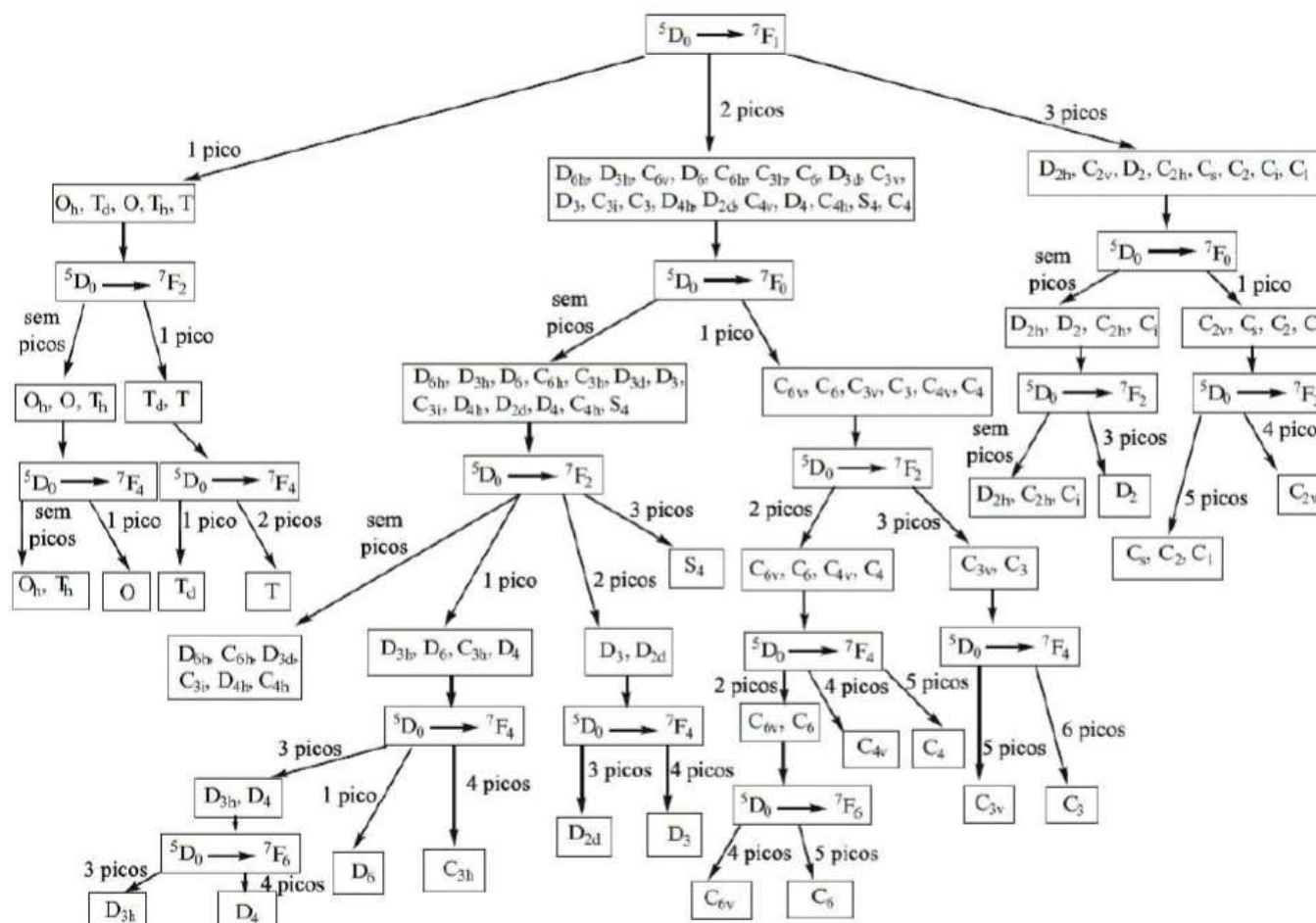
Como já mencionado, a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ é permitida por dipolo elétrico forçado e, por essa razão, tal transição é sensível ao campo cristalino em que os íons Európio estão alocados. Na literatura costuma-se denominá-la de transição hipersensível. Já a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, por ser regida por dipolo magnético, pode ser usada como referência, onde a probabilidade de transição pode ser calculada conhecendo o índice de refração do meio. Como consequência, a razão entre as intensidades integradas ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, denominada de razão de assimetria $R_{21} = I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2)/I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1)$, é um parâmetro muito usado para se inferir a simetria local dos íons Eu^{3+} num dado ambiente químico (KLAUSCH et al., 2012) (NOGAMI e ABE, 1996). A razão R_{21} é um parâmetro extremamente interessante na verificação da distorção média da simetria dos íons Eu^{3+} , em relação ao centro de inversão, tanto em sistemas amorfos como cristalinos.

Como mencionado anteriormente, transições de mesma paridade são permitidas por mecanismo de dipolo magnético. As probabilidades das transições não devem ser tão sensíveis

ao campo cristalino, imposto pelas vizinhanças químicas dos íons lantanídeos, quanto para transições por dipolo elétrico forçado. O pequeno efeito do campo cristalino pode ser evidenciado em função da mistura de estados f-d, operado pela parte ímpar do H_{CC} (CAMARGO, 2003) (ALOMBERT-GOGET et al., 2005). Diferenças nos perfis de emissão relacionados com a transição ${}^5D_0-{}^7F_1$ são verificados para diferentes matrizes. Isso pode também ser explicado por diferenças nos valores de índice de refração das matrizes. Segundo Reisfeld (2004), o comportamento de terras raras em sistemas vítreos é similar a sistemas inorgânicos cristalinos de baixa simetria, com exceção ao alargamento inhomogêneo advindo dos inúmeros sítios de simetria e, conseqüentemente, das inúmeras multiplicidades para uma mesma transição.

Uma vez que os íons Eu^{3+} ocupam sítios de simetria bem definidos na maioria dos sistemas inorgânicos cristalinos, a proposição da simetria dos íons Európio pode ser realizada por meio da análise de espectros de absorção/emissão. A proposição da simetria dos íons é possível a partir da análise e atribuição das bandas, levando-se em consideração o número de linhas (componentes Stark) de cada banda. No entanto, deve-se tomar cuidado na contagem do número e nas características espectrais de cada transição, uma vez que algumas bandas podem se sobrepor ou serem de baixíssima intensidade ao ponto de nem serem observadas. Além disso, deve-se assegurar que as linhas estejam relacionadas apenas com uma dada transição eletrônica e não com estruturas vibrônicas. Um fluxograma esquemático para atribuição da simetria dos íons Európio está apresentado na **figura 7**.

Figura 7 – Fluxograma para determinação da simetria dos íons Eu^{3+} em função dos desdobramentos dos picos de emissão.



Fonte: (TANNER, 2011).

2.5 Transferência de energia entre íons lantanídeos

Algumas aplicações interessantes advêm de mecanismos de transferência de energia (TEn) entre elementos terras raras como, por exemplo, lasers de estado sólido, detectores no infravermelho e dispositivos conversores de radiação do infravermelho para o visível (ZHANG e HUANG, 2010).

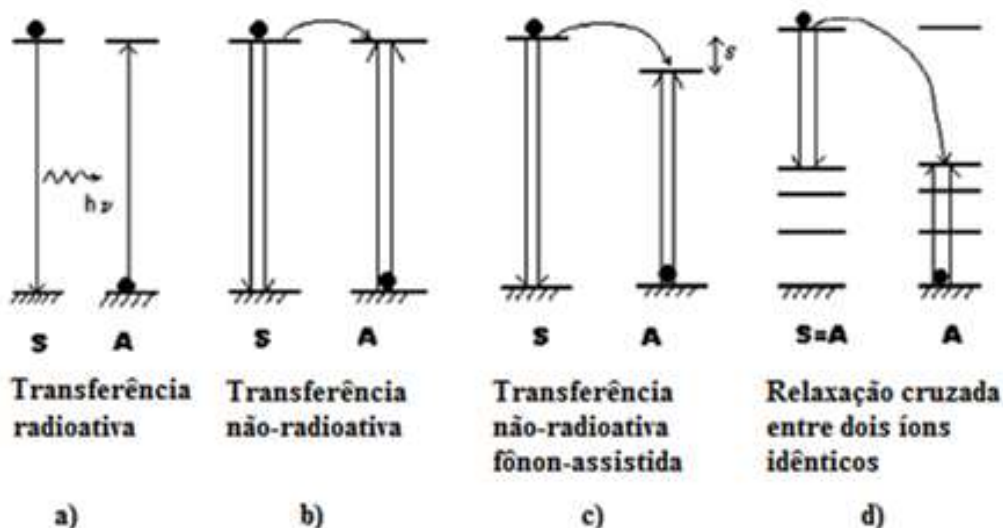
As transferências de energia entre íons terras raras são descritas genericamente por meio de quatro mecanismos. São eles: (a) transferência de energia radiativa, (b) transferência de energia não radiativa, (c) transferência de energia assistida por fônons de rede e (d) relaxação cruzada. O diagrama esquemático, referente aos quatro principais mecanismos de transferência de energia entre um íon sensibilizador (S) e um ativador (A), está apresentado na **figura 8**. Quando a transferência de energia é radiativa (**figura 8 - a**), um fóton emitido pelo sensibilizador é prontamente absorvido por um íon ativador vizinho. Segundo Zhang (2010), a eficiência vinculada ao processo de transferência de energia radiativa é dependente de quão eficiente é a excitação do íon ativador pelo íon sensibilizador. Esse efeito requer uma significativa sobreposição do espectro de emissão do sensibilizador e de absorção do ativador. Uma característica marcante desse processo de TEn está relacionado com as curvas de decaimento do estado excitado de um sensibilizador. Uma vez que fótons são emitidos de qualquer forma pelo íon sensibilizador, espera-se que os valores de tempo de vida não variem com a concentração dos íons ativadores.

No caso da transferência de energia não radiativa, a transferência energética do estado excitado do sensibilizador para o correspondente estado excitado do íon ativador ocorre antes que o íon sensibilizador seja capaz de emitir um *quantum* de energia relacionado com a transição. Segundo Auzel (2004), a transferência de energia não radiativa é dependente das interações entre íons que por sua vez é função da distância entre o sensibilizador (S) e o ativador (A). Nesse processo de transferência de energia não radiativa (**figura 8- b**), observa-se um decréscimo nos tempos de vida do sensibilizador em função da concentração de íons ativadores.

Considerando a transferência de energia entre níveis eletrônicos não correspondentes do sensibilizador e do ativador, pode-se inferir que fônons (*quantum* energético derivado da vibração da estrutura de sólidos) são originados ou aniquilados dando origem ao processo de transferência eletrônica não radiativa assistida por fônons (**figura 8- c**). A energia fonônica relacionada ao processo deve ser compatível com a diferença de energia entre os níveis eletrônicos dos íons sensibilizador e ativador envolvidos. Para pequenas diferenças entre níveis eletrônicos ($\sim 100 \text{ cm}^{-1}$), a transferência de energia pode ocorrer auxiliada pela construção ou

destruição de um ou mais fônons (AUZEL, 2003). No processo de relaxação cruzada (**figura 8 - d**), a transferência de energia não radiativa ocorre entre íons idênticos uma vez que o mesmo tipo de íon age como sensibilizador e ativador. O termo relaxação cruzada compreende dois processos de transferência de energia. São eles: o processo de **difusão de energia**, também denominado de **migração de energia**, e o processo de **auto-supressão**. O primeiro refere-se ao processo de transferência de energia, cujos níveis de energia dos íons sensibilizadores ocupados e envolvidos no processo são os mesmos. Neste caso, não há perdas de energia envolvendo somente os íons ativadores, mas pode ocorrer perda com a presença de defeitos na rede. Já para os processos de auto-supressão, verifica-se que as transferências de energia entre íons ocorrem entre níveis de energia diferentes (AUZEL, 2003) (HUANG et al., 2013). Em decorrência desses processos surge o efeito de supressão de luminescência por concentração (do inglês, *concentration quenching effect*), como resultado dos processos de relaxação cruzada e migração de energia entre íons ativadores, quando a concentração de tais íons está acima de um valor crítico (HUANG et al., 2013).

Figura 8 – Representação esquemática dos processos de transferência de energia.



Fonte: (AUZEL, 2003).

Foster e Dexter (em meados de 1940 e 1950) foram pioneiros no desenvolvimento de teorias para prever as taxas de transferência de energia entre íons sensibilizadores. Essas teorias foram baseadas em alguns modelos que levaram em consideração interações entre sensibilizadores e ativadores via interações do tipo dipolo-dipolo e troca energética, expressas

por sobreposição de funções de onda (VERGEER et al., 2005). Segundo Zhang (2010), a taxa de transferência de energia entre um sensibilizador e ativador pode ser expresso por:

$$W_{Da} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle a'b | H_{DA} | ab' \rangle|^2 \int g_D(E) g_a(E) dE \quad (13)$$

Onde, D e A são os doadores (sensibilizadores) e aceptores, respectivamente. Os termos $g_d(E)$ e $g_a(E)$ representam fatores de normalização dos espectros de emissão e de absorção, respectivamente. O elemento de matriz reduzido $|\langle a'b | H_{DA} | ab' \rangle|$ pode ser expresso em função da distância entre o sensibilizador e o ativador. Sendo assim, a probabilidade de transferência de energia depende da distância entre os íons envolvidos no processo. Como dito anteriormente, diferenças de energia da ordem de 100 cm^{-1} entre estados excitados de dois íons TR^{3+} podem acarretar em transferência de energia assistido por um ou mais fônons de rede. Segundo Zhang (2010), a probabilidade da transferência de energia assistida por fônons é dada por:

$$W_{TAF}(\Delta E) = W_{PAT}(0) e^{-\beta \Delta E} \quad (14)$$

Onde, ΔE é a diferença de energia entre os estados excitados do íon sensibilizador e do íon ativador. β é um parâmetro determinado pela intensidade de acoplamento elétron-rede e também pela natureza dos fônons de rede envolvidos no processo. Segue as seguintes relações entre as constantes α , β e γ .

$$= \frac{1}{\hbar\omega} \left[\ln \left\{ \frac{N}{g(n+1)} \right\} - 1 \right] \quad (15)$$

$$\beta = \alpha - \gamma \quad (16)$$

$$\gamma = \frac{1}{\hbar\omega} \ln \left[1 + \frac{g_s}{g_a} \right] \quad (17)$$

$$N = \frac{\Delta E}{\hbar\omega} \quad (18)$$

Onde,

g é uma constante que leva em consideração o acoplamento elétron-rede e os sufixos;

“S” e “A” referem-se aos íons sensibilizadores e ativadores, respectivamente;

“n” refere-se ao número de fótons envolvidos no processo;

$\hbar\omega$ - energia de fônon;

N – número de fônons vinculados ao processo.

Os processos de transferência de energia podem ser explorados com o intuito de superar os baixos coeficientes de absorção dos íons TR^{3+} , intensificando algumas transições. Além disso, a matriz também pode desempenhar um papel importante nos processos de absorção de energia e subsequente transferência para os íons TR^{3+} (RICHARDS, 2006). Uma das principais estratégias para superar os baixos coeficientes de absorção dos íons terras raras em um dado comprimento de onda de excitação consiste na incorporação de íons sensibilizadores na matriz com uma maior seção de choque de absorção. Por exemplo, íons Yb^{3+} são comumente empregados como íons sensibilizadores por dois motivos principais. São eles: Presença de apenas dois níveis energéticos e elevada seção de choque de absorção (LAVERSENNE et al., 2002) (LU e DUTTA, 2002).

Em suma, os perfis de emissão desejados podem ser ajustados em função das concentrações e dos tipos de terras raras presentes. As características físico-químicas da matriz como, por exemplo, estrutura cristalina, índice de refração e energia de fônon também têm um papel importante na definição dos perfis de emissão. Um dos materiais mais promissores para serem empregados em processos de conversão de energia (*conversão ascendente e descendente*) são as matrizes constituídas por fluoretos, as quais apresentam baixas energias de fônon ($\sim 400 \text{ cm}^{-1}$) e boas estabilidades térmicas (LI e LIN, 2010). Duan et al. (2006) relatou a síntese de vidros constituídos de silicatos/oxifluoretos dopados com íons terras raras. Vidros de composição molar $35SiO_2-15AlO_{1,5}-(45-x)PbF_{2-x}CdF_{2-0,1}TmF_3-1,5YbF_3$ ($x = 0, 10, 20, 30 \text{ mol}\%$) apresentaram temperaturas de transição vítrea da ordem de $370-400 \text{ }^\circ\text{C}$ e temperaturas de início de cristalização da ordem de $436-515 \text{ }^\circ\text{C}$. Perdas de energia por relaxações multifonônicas são diminutas. Por exemplo, $LiGdF_4:Eu^{3+}$ apresenta eficiências quânticas de 1,9 e $YF_3:Pr^{3+}$ de 1,4 sendo que, em sistemas à base de óxidos, esses valores de eficiência não chegam a 1 (RICHARDS, 2006) (ENDE e MEIJERINK, 2009).

2.5.1 Processo de transferência de energia: Quantum cutting/Downconversion

Dentre os mecanismos de conversão de energia, vale destacar a **conversão descendente** (do inglês, *downconversion*) e **quantum cutting**. Ambas as denominações se referem a processo de conversão de um fóton de menor comprimento de onda em dois fótons de maiores comprimentos de onda. Tais processos podem apresentar rendimentos quânticos teóricos de até 200%. Na literatura, o termo *quantum cutting* é comumente empregado para se referir a processos de conversão de fótons na região do ultravioleta em fótons na região do

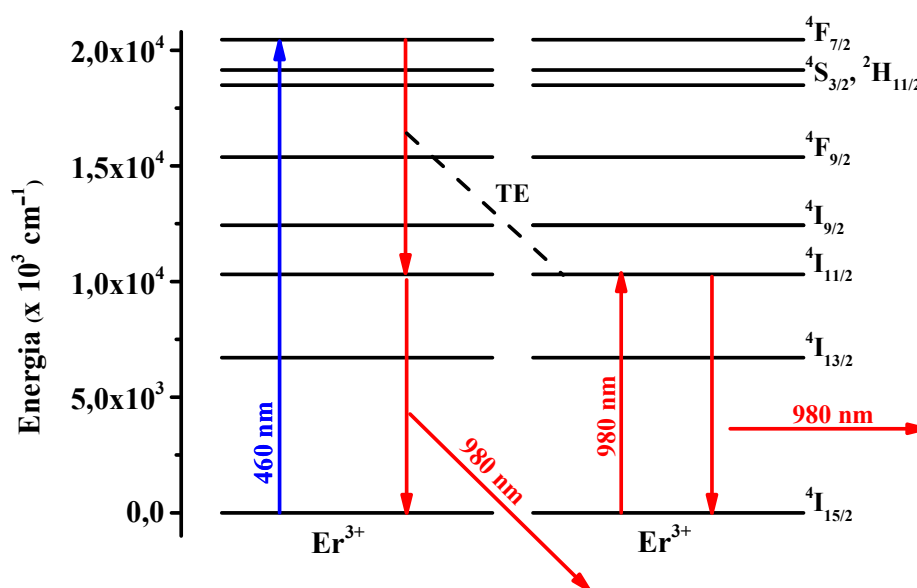
visível ao passo que o termo *conversão descendente* é usualmente empregado para processos de conversão de fótons na região do visível em fótons na região do infravermelho próximo (RICHARDS, 2006) (WANG e KODAMA, 2009) (ZHANG e HUANG, 2010). Richards (2006) define ainda que o termo *quantum cutting* é empregado para descrever a geração de dois ou mais fótons a partir de um único tipo de íon ativador, enquanto que o termo *conversão descendente* é usualmente aplicado para transferências de energia entre íons sensibilizadores e ativadores diferentes. Dentre as aplicações que se utiliza o mecanismo de *quantum cutting*, destacam-se materiais luminescentes, com elevadas eficiências quânticas, compondo dispositivos luminescentes como painéis de plasma e tubos fluorescentes (SAWALA e OMANWAR, 2016) (WANG e KODAMA, 2009). Luminóforos comercialmente estabelecidos convertem um fóton no ultravioleta em apenas um fóton no visível, dissipando até 50% da energia em calor (VERGEER et al., 2005).

Materiais que apresentam *quantum cutting/downconversion* podem ser integrados às células solares. A conversão de fótons na região do ultravioleta e visível em fótons na região do infravermelho próximo por materiais dopados com terras raras possibilitaria a redução de perdas relacionadas com processos de “**termalização**”. Sabe-se que células solares à base de silício (c-Si, p-Si e a-Si) são as mais amplamente comercializadas atualmente. Segundo Trupke et al. (2002), eficiências de conversão de até 38,6% poderiam ser obtidas, com luz solar não concentrada, a partir do incremento dessas células solares com materiais que apresentem conversão descendente de energia.

2.5.1.1 Sistemas co-dopados com Er^{3+}/Yb^{3+}

Sistemas dopados com íons Er^{3+} e co-dopados com íons Er^{3+}/Yb^{3+} podem apresentar processos de conversão de energia. De acordo com Spitzer (2012), uma das possibilidades de conversão descendente consiste na excitação eletrônica do íon Érbio do estado fundamental $^4I_{15/2}$ para o nível $^4F_{7/2}$, a partir da absorção de um fóton na região do azul. Esse íon excitado pode sofrer desativação não radiativa, acarretando na excitação de outro íon Er^{3+} vizinho, do estado fundamental para o nível $^4I_{11/2}$. Do balanço do processo, tem-se dois fótons emitidos em aproximadamente 980 nm por dois íons Er^{3+} a partir da excitação em 460 nm, via excitação $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$. O diagrama parcial de níveis de energia com a ilustração do processo de conversão descendente entre dois íons Er^{3+} está apresentado na **figura 9**.

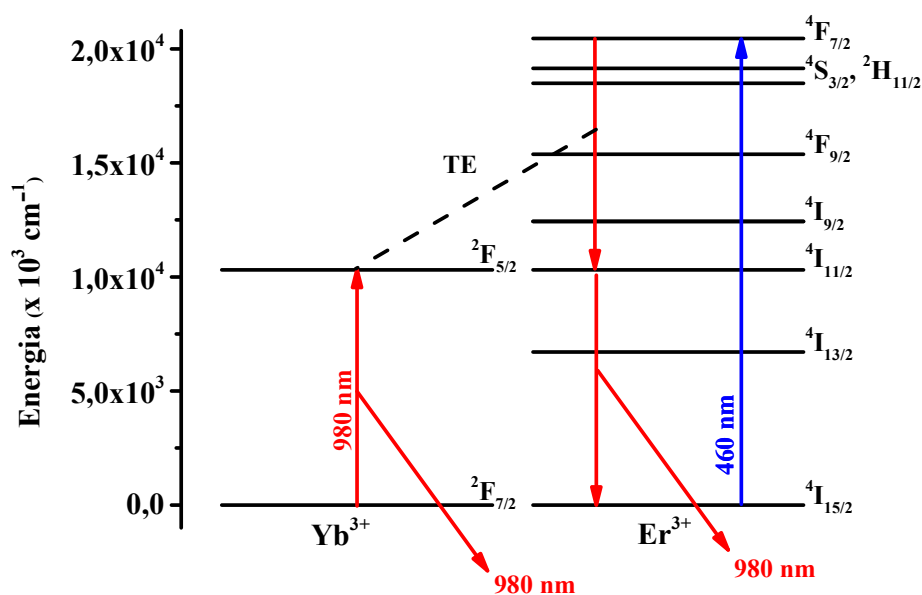
Figura 9 – Diagrama de energia simplificado do íon Érbio e o processo de conversão descendente de energia.



Fonte: (SPITZER; JENSSEN; CASSANHO, 2013).

De acordo com o mesmo autor, fluoretos co-dopados com íons Érbio e Itérbio como, por exemplo, NaYF_4 , são também materiais interessantes para serem utilizados em processos de conversão descendente (SPITZER; JENSSEN; CASSANHO, 2013). O íon Itérbio trivalente destaca-se por apresentar apenas dois níveis $^2F_{7/2}$ e $^2F_{5/2}$, sendo a energia dessa transição correspondente a aproximadamente 980 nm. O valor do *band gap* de uma célula solar de junção simples à base de silício cristalino é de aproximadamente 1,12 eV (~ 980 nm). Desta forma, fótons emitidos pelos íons Yb^{3+} poderiam ser prontamente absorvidos pelo material semiconductor, gerando pares elétron-buraco responsáveis pela produção de energia elétrica. Na **figura 10** está apresentado o diagrama de energia simplificado dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} e processo de conversão descendente entre os mesmos íons.

Figura 10 – Diagrama de energia simplificado de conversão descendente entre um íon Érbio vizinho a um íon Itérbio.



Fonte: (SPITZER; JENSSEN; CASSANHO, 2013).

Frente à problemática de desenvolvimento de materiais para o aumento da eficiência em células solares, a escolha dos íons dopantes e da matriz em que tais íons estarão dispersos é importante. Na literatura é possível encontrar inúmeros artigos focados na investigação das propriedades luminescentes, dos processos de transferência de energia e do efeito da concentração dos íons dopantes tanto em relação às intensidades de emissão quanto nas eficiências atreladas aos processos de transferência de energia entre os dopantes. Quanto as matrizes inorgânicas, baixas energias de fônon são desejáveis a fim de se minimizar desativações não radiativas e, desta forma, maximizar certas emissões e processos de transferência de energia dos íons dopantes. Na **tabela 4** estão apresentados alguns materiais inorgânicos com as energias de fônon correspondentes.

Tabela 4 – Energias vibracionais máximas de alguns materiais inorgânicos

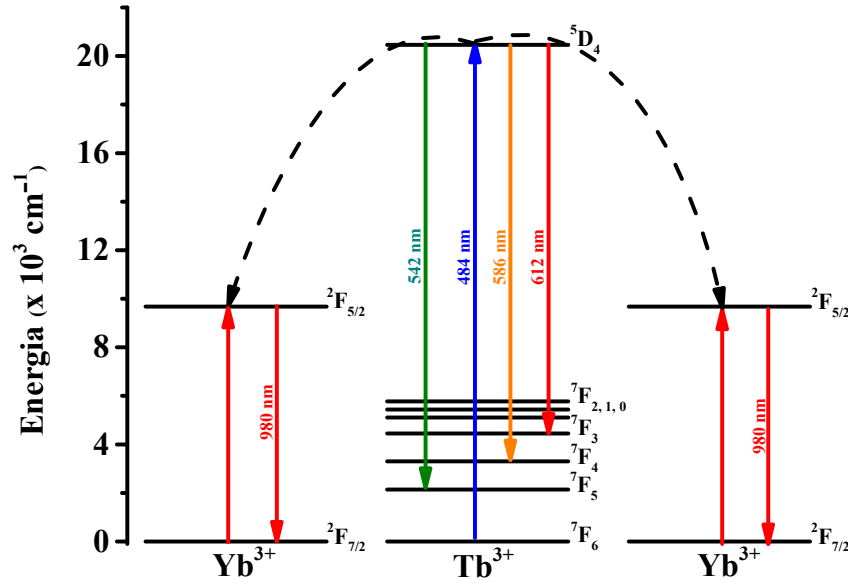
Material	$\nu_{\text{máx}}$ (cm ⁻¹)
Boratos	1400
Fosfatos	1100
Silicatos	1000-1100
Germanatos	800-975
Teluretos	600-850
Fluoretos	500-600
Calcogentetos	200-300
Brometos	175-190
Iodetos	160

Fonte: (RICHARDS, 2006)

2.5.1.2 Sistemas co-dopados com Tb³⁺/Yb³⁺

Sistemas co-dopados com íons Tb³⁺/Yb³⁺ também são alternativas viáveis para integrar células solares de silício cristalino (SOHN et al., 2004). Ye *et al.* (2008) descreve a obtenção de oxifluoretos dopados com íons Tb³⁺ e Yb³⁺ com conversão descendente de energia. De acordo com o autor, a excitação da amostra em 484 nm promove energeticamente os íons Tb³⁺ do nível ⁷F₆ ao nível ⁵D₄. Assim, a transferência de energia cooperativa ocorre entre o íon Tb³⁺ e dois íons Yb³⁺ vizinhos, promovendo a excitação destes íons Yb³⁺ do nível ²F_{7/2} ao nível ²F_{5/2}. Como balanço do processo, dois fótons são emitidos pelos íons Yb³⁺ a partir da excitação, via um fóton na região do azul, do íon Tb³⁺. Segundo Vergeer (2005), o processo de conversão descendente de energia que predomina em sistemas Tb³⁺/Yb³⁺ é a transferência de energia cooperativa, representado ilustrativamente na **figura 11**. Analisando o diagrama de níveis de tais íons, verifica-se que não há um único nível energético do íon Tb³⁺ ressonante com o nível excitado ²F_{5/2} do íon Yb³⁺, inviabilizando, portanto, qualquer tipo de mecanismo de conversão descendente por transferência de energia ressonante.

Figura 11 – Representação ilustrativa dos diagramas de energia e do mecanismo de transferência de energia (CET) cooperativa entre os íons Tb^{3+}/Yb^{3+}



Fonte: (YE et al., 2008).

Segundo o mesmo autor, valores de eficiência de transferência de energia entre íons sensibilizadores e ativadores podem ser obtidos a partir das curvas de decaimento de um dado estado emissor por meio da seguinte expressão:

$$\eta_{ETE} = 1 - \frac{\int I_{Tb,x\%Yb} dt}{\int I_{Tb,0\%Yb} dt} \quad (19)$$

As integrais no numerador e o denominador correspondem aos tempos de vida médios das amostras co-dopadas com Tb^{3+}/Yb^{3+} e da amostra dopada com apenas Tb^{3+} . Define-se a eficiência de transferência de energia, η_{ETE} , como a razão entre a desativação energética dos íons sensibilizadores (Tb^{3+}), por meio da transferência de energia para os íons Yb^{3+} , em relação ao número total de íons sensibilizadores Tb^{3+} excitados.

Outra relação que vale a pena ser destacada é a eficiência quântica total do sistema, $\eta_T(\%)$. Sendo assim, $\eta_T(\%)$ é definido como a razão entre fótons emitidos e absorvidos pelo sistema químico, assumindo que há apenas decaimentos radiativos pelos íons Yb^{3+} . Os valores de $\eta_T(\%)$ podem ser estimados pela seguinte equação:

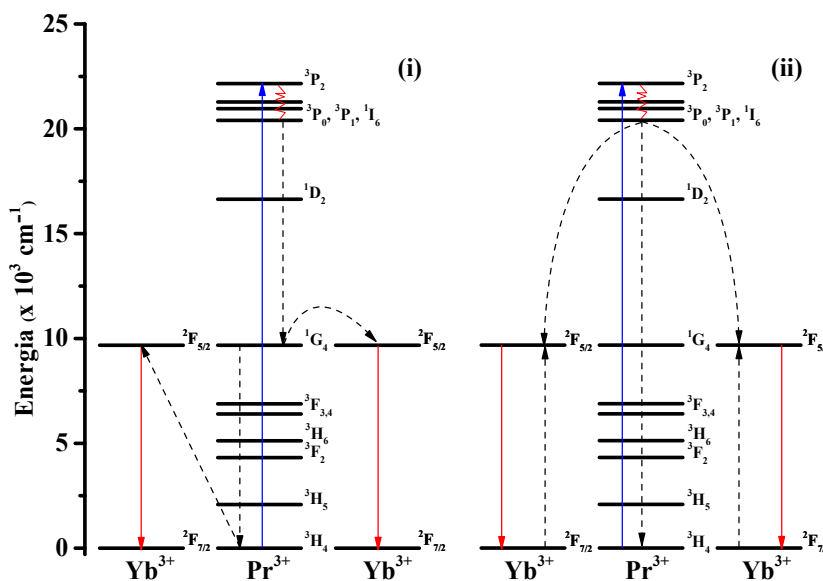
$$\eta_T = \eta_{Tb}(1 - \eta_{ETE}) + 2\eta_{Yb}\eta_{ETE} \quad (20)$$

Onde, η_{Tb} e η_{Yb} são as eficiências quânticas dos íons Tb^{3+} e Yb^{3+} . As eficiências η_{Tb} e η_{Yb} são definidas como sendo iguais a 1. Como exemplo, Alombert-Goget et al. (2010) relatou a obtenção de guias de onda planar de composição $SiO_2:HfO_2$, com razão molar Si:Hf = 70:30, co-dopados com diferentes proporções de íons Tb^{3+} e Yb^{3+} . O valor máximo de eficiência quântica (η_T) foi de 138%, obtido para a amostra co-dopada com 1 mol% de Tb^{3+} e 4 mol% de Yb^{3+} .

2.5.1.3 Sistemas co-dopados com Pr^{3+}/Yb^{3+}

O estudo das propriedades luminescentes dos íons Pr^{3+} em diferentes matrizes inorgânicas vem sendo realizado visando aplicações como, por exemplo, em amplificadores ópticos, lasers e cintiladores (ZHANG e HUANG, 2010). Sistemas co-dopados com íons Pr^{3+}/Yb^{3+} também vem sendo estudados com o intuito de aumentar as eficiências de conversão de células solares à base de silício. Dois mecanismos de conversão descendente de fótons na região do visível para fótons na região do infravermelho próximo são comumente relatados. São eles: (i) transferência de energia ressonante em dois passos (**figura 12- i**) e transferência de energia cooperativa (**figura 12- ii**) (VAN WIJNGAARDEN et al., 2010) (SERRANO et al., 2011). No primeiro caso, parte da energia vinculada ao estado excitado 3P_0 de um íon Pr^{3+} é transferido de forma não radiativa para um íon Yb^{3+} vizinho, por meio das seguintes transições $Pr^{3+}:{}^3P_0 \rightarrow {}^1G_4$; $Yb^{3+}:{}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$. Na sequência, outro fóton é transferido do mesmo íon Pr^{3+} para outro íon Yb^{3+} com as transições $Pr^{3+}:{}^1G_4 \rightarrow {}^3H_4$; $Yb^{3+}:{}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$. No caso da transferência de energia cooperativa, a energia relacionada com o estado excitado 3P_0 de um íon Pr^{3+} é transferida para dois íons Yb^{3+} vizinhos em uma única etapa $Pr^{3+}:{}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$; $2Yb^{3+}:{}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$. Em ambos os casos, dois fótons na região do infravermelho próximo (980 nm) são emitidos pelos íons Yb^{3+} com a prévia excitação de um íon Pr^{3+} via um fóton na região do visível.

Figura 12 – Diagrama de níveis de energia com os processos de transferência de energia $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ (i) transferência de energia ressonante em dois passos e (ii) transferência de energia cooperativa.



Fonte: (VAN WIJNGAARDEN et al., 2010).

Guille et al. (2012) estudou os processos de transferência de energia entre os íons Pr^{3+} e Yb^{3+} em matrizes de CaYAlO_4 . O autor propõe o mecanismo de (i) transferência de energia ressonante em dois passos para explicar o processo de conversão descendente entre os íons dopantes (vide **figura 12**). Observou-se que o processo de conversão descendente é favorecido pelo aumento da concentração de íons Yb^{3+} quando comparados os valores de eficiência de transferência de energia (η_{ETE}). No entanto, o autor observou que valores de rendimento quânticos decresceram com o aumento da concentração de íons Yb^{3+} . O rendimento quântico foi definido pela seguinte relação:

$$RQ = \frac{N_e}{N_{abs}} \quad (21)$$

Onde,

N_{abs} - número de fótons absorvidos pelo íon Pr^{3+} ;

N_e – número de fótons emitidos com $\lambda < 1050 \text{ nm}$

As medidas de RQ foram obtidas com esfera integradora. Segundo o autor, os valores de rendimento quântico das amostras co-dopadas com 0,5% Yb^{3+} e $x\%$ Pr^{3+} ($x = 0, 1, 3, 5, 7$ e 10) apresentaram valores inferiores a 47%.

O autor ainda faz uma análise do efeito da concentração de íons Pr^{3+} nos processos de transferência de energia. As curvas de decaimento foram obtidas para amostras com 1% de Yb^{3+} e x% de Pr^{3+} ($x = 0, 1, 0,5$ e $1,0$) com fonte de excitação de 950 nm nível $^1\text{G}_4$ e monitorando a emissão em 980 nm. Verificou-se que os maiores valores de eficiência de transferência de energia ($\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$) foram obtidos para as menores concentrações de íon Pr^{3+} .

O decréscimo dos valores de eficiências de transferência de energia (equação 19) pode ser decorrente de alguns mecanismos de perdas, tais como: relaxações não radiativas pelos íons Pr^{3+} , efeito de supressão por concentração pelos íons Yb^{3+} e a possibilidade de retro-transferência de um íon Yb^{3+} excitado para o nível $^1\text{G}_4$ de um íon Pr^{3+} vizinho. Sendo assim, a busca de matrizes em que os íons Yb^{3+} apresentem tempos de vida reduzidos é um dos desafios para maximizar as eficiências de transferência de energia. Matrizes com baixos valores de energia de fônon como, fluoretos e brometos, podem ser alternativas viáveis para tal fim (GUILLE et al., 2012). Desta forma, baixas energias de fônon contribuiriam para minimizar as relaxações não radiativas que poderiam ocorrer a partir do estado $^1\text{G}_4$.

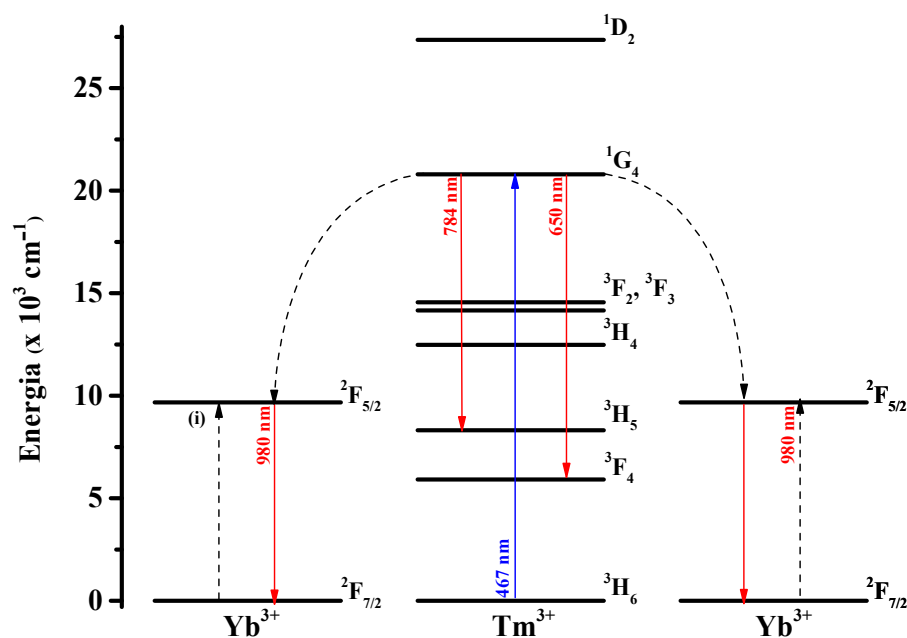
Katayama e Tanabe (2010) relataram a síntese de vidros à base de oxifluoretos, de composição $32\text{SrF}_2\text{-}0,1\text{PrF}_3\text{-}x\text{YbF}_3\text{-(}2,9x\text{)GdF}_3\text{-}42\text{SiO}_2\text{-}23\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x = 0; 1,0; 1,5, 2,0$ e $2,9$). As amostras foram tratadas em diversas temperaturas, superiores à transição vítrea, a fim de se investigar como a presença de cristais de SrF_2 influi nos perfis de emissão e nos valores de rendimento quântico. Todas as amostras tratadas termicamente entre 610 a 670 °C apresentaram picos cristalográficos característicos da fase cúbica de SrF_2 . Os rendimentos quânticos (RQ) foram obtidos com emissão fixada em 1000 nm e utilizando uma fonte de excitação em 440 nm. O maior valor de RQ foi de 18% para a amostra com 1% de Yb^{3+} . Observou-se que os valores de RQ diminuíram com o aumento da concentração de íons dopantes, especificamente, de íons Yb^{3+} .

2.5.1.4 Sistemas co-dopados com $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

No caso de sistemas co-dopados com íons $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, o processo de conversão descendente pode ocorrer por meio da excitação dos íons Tm^{3+} , via transição $^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{G}_4$ (~ 470 nm). Lakshminarayana et al. (2009) estudaram vidros de composição $50\text{GeO}_2\text{-}10\text{B}_2\text{O}_3\text{-}20\text{ZnO-}20\text{LaF}_3\text{-}0,5\text{RE-xYbF}_3$ ($\text{RE} = \text{Pr}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ e Tm^{3+} ; $x = 0, 2, 4, ;8, 12, 16, 20, 24$ e 30 mol%) em que se observou o processo de conversão descendente. No caso das amostras dopadas com íons Tm^{3+} , os espectros de emissão foram obtidos com fonte de excitação em 467 nm. Os espectros

apresentaram bandas de emissão em 650 nm ($\text{Tm}^{3+}: {}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$), 784 nm ($\text{Tm}^{3+}: {}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$) e em 980 nm ($\text{Yb}^{3+}: {}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$). A presença da banda de emissão em 980 nm é um primeiro indício do processo de conversão descendente. Segundo o mesmo autor, o decréscimo nas intensidades das bandas de emissão na região do visível com o aumento da concentração de íons Yb^{3+} de 2% para 4 mol% e, por consequência, intensificação da emissão em 980 nm é outro fator que corrobora com a proposição do processo de transferência de energia de um íon Tm^{3+} para os íons Yb^{3+} vizinhos. O autor ainda sugere o mecanismo de transferência de energia cooperativa para explicar o processo de conversão descendente entre tais íons. Na **figura 13** estão apresentados os níveis de energia dos íons Tm^{3+} e Yb^{3+} com as principais emissões no visível; e também ilustrado o processo de transferência de energia cooperativa supracitado. Para a amostra dopada com 0,5% Tm^{3+} e 30% Yb^{3+} , o valor de tempo de vida médio foi de aproximadamente 10 μs (monitorando a emissão em 650 nm, ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ e $\lambda_{\text{exc}} = 467 \text{ nm}$) e a eficiência quântica total (η_T) de 191%, muito próximo do máximo de 200%.

Figura 13 – Diagrama de níveis de energia dos íons Tm^{3+} e Yb^{3+} com o mecanismo de conversão descendente por transferência de energia cooperativa.

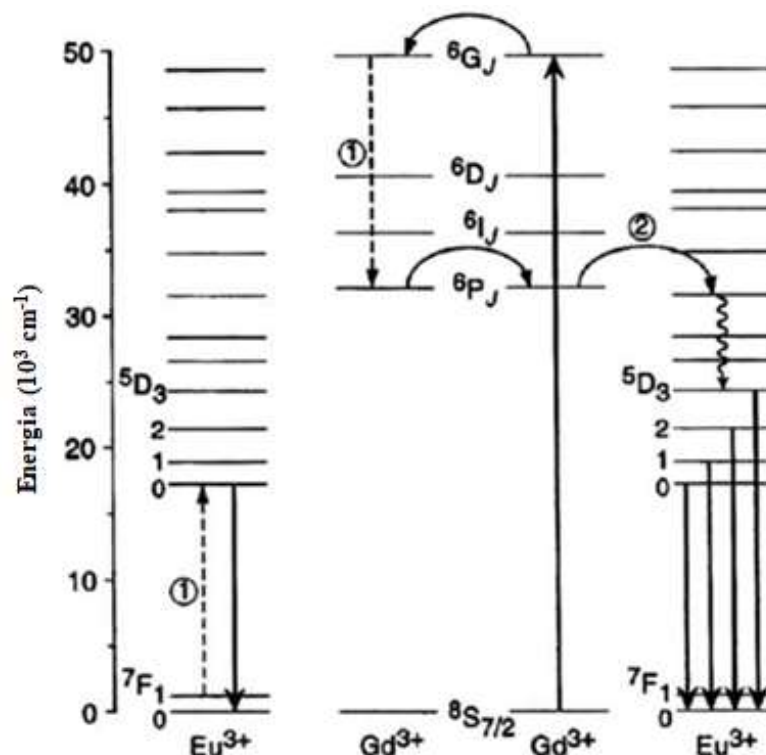


Fonte: (LAKSHMINARAYANA e QIU, 2009).

2.5.1.5 Sistemas co-dopados com $\text{Eu}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{Ce}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Eu}^{2+}/\text{Yb}^{3+}$

Outro exemplo de conversão descendente envolve fluoretos de gadolínio dopados com íons Eu^{3+} como, por exemplo, o sistema $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$. Um mecanismo bem interessante foi proposto para explicar as transferências de energia entre os íons Gd^{3+} e Eu^{3+} . Parte da energia de um íon Gd^{3+} , que foi excitado para o nível ${}^6\text{G}_J$, é transferida a outro íon Gd^{3+} da matriz via relaxação cruzada. Do nível excitado ${}^6\text{P}_J$, esse segundo íon Gd^{3+} pode também transferir energia a outro íon Eu^{3+} vizinho. Segundo Richards (2006), esse sistema é caracterizado pela emissão em 612 nm, relativa à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. Valores de eficiência quântica interna (EQI) de até 200% foram obtidos para tais sistemas. Em contrapartida, os valores de eficiência quântica externa (EQE) de apenas 32% foram conseguidos para tal sistema, uma vez que absorção energética via ${}^6\text{G}_J$ dos íons Gd^{3+} é pouco efetiva. O diagrama de níveis de energia dos íons Gd^{3+} e Eu^{3+} com o mecanismo de conversão descendente está apresentado na **figura 14**.

Figura 14 – Diagrama esquemático dos níveis de energia dos íons Gd^{3+} e Eu^{3+} com a representação do mecanismo de conversão descendente³

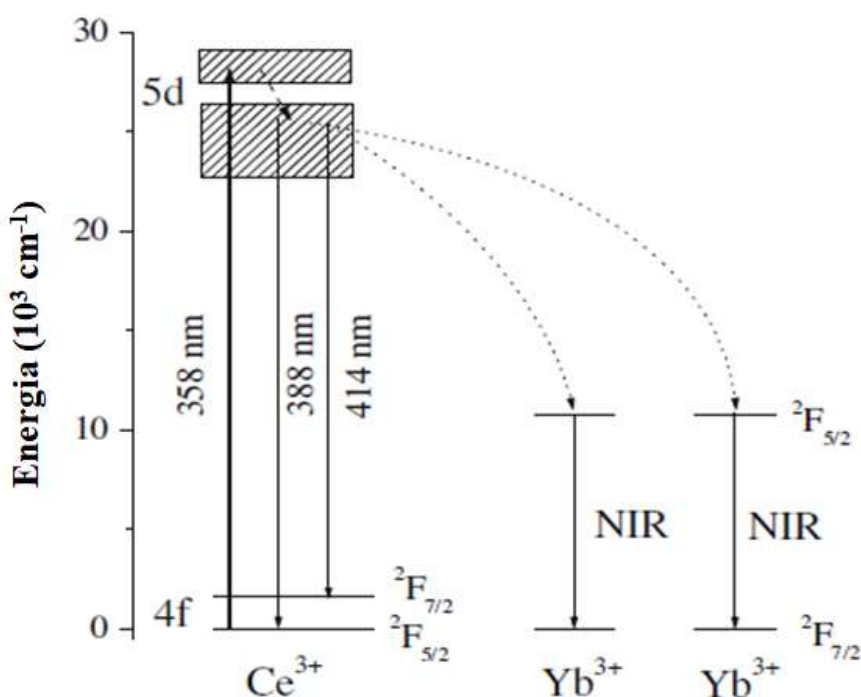


Fonte: (RICHARDS, 2006)

³ As definições encontradas na literatura para a eficiência quântica externa (EQE) e eficiência quântica interna (IQE) estão em anexo.

De acordo com Zhou et al. (2012), materiais como boratos, cloroboratos, cerâmicas de YAG e vidros à base de aluminossilicatos dopados com íons $\text{Ce}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Eu}^{2+}/\text{Yb}^{3+}$ também apresentam o processo de *conversão descendente*. O mecanismo de transferência de energia cooperativa foi atribuído para explicar o processo de *conversão descendente* em materiais dopados com $\text{Ce}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Nesse processo, o íon doador (no caso, o Ce^{3+}) é responsável pela excitação de dois íons vizinhos aceptores (Yb^{3+}). Chen (2010) relata a obtenção de YBO_3 dopados com Ce^{3+} e Yb^{3+} onde é verificado o processo de *conversão descendente*. A excitação do Ce^{3+} em 358 nm decorrente da transição *4f-5d* leva a emissões observadas em 388nm e 414 nm para o mesmo íon. Segundo Zhou et al. (2012), o aumento da quantidade de íons Yb^{3+} resulta na transferência de energia cooperativa entre os íons Ce^{3+} e Yb^{3+} acarretando, desta forma, na excitação/emissão de dois íons Yb^{3+} vizinhos na região do infravermelho próximo. Na **figura 15** está demonstrado o mecanismo de transferência energética cooperativa entre os íons Ce^{3+} e Yb^{3+} .

Figura 15 – Representação ilustrativa dos diagramas de energia e dos mecanismos de transferência de energia (CET) cooperativa entre os íons $\text{Ce}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

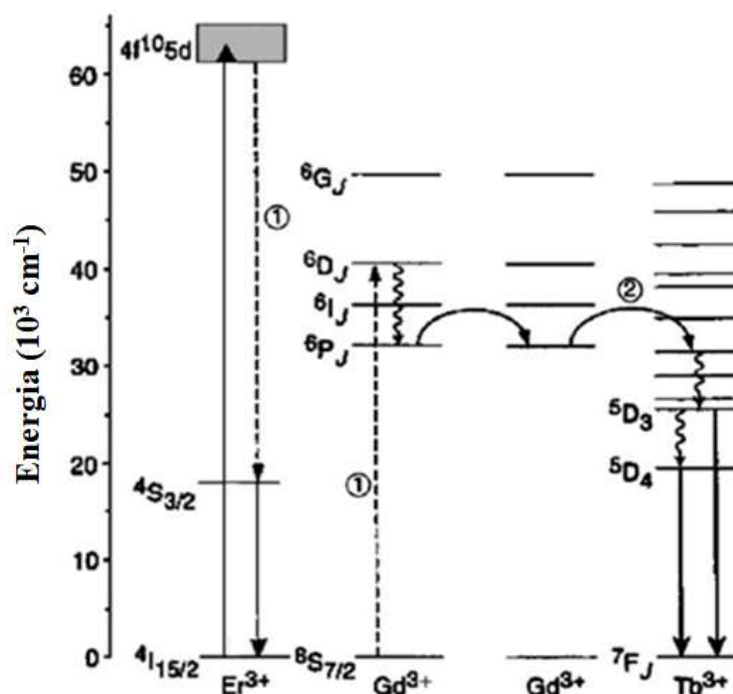


Fonte: (ZHOU et al., 2012) (CHEN et al., 2010).

O estudo de matrizes que apresentam três íons TR^{3+} opticamente ativos como, por exemplo, a matriz de LiGdF_4 co-dopada com íons Er^{3+} e Tb^{3+} também é interessante do ponto

de vista de transferência de energia entre íons. O diagrama de energia dos íons TR^{3+} com a representação do mecanismo de conversão descendente está apresentado na **figura 16**. Segundo o mecanismo proposto, o processo de *conversão descendente* é intensificado a partir da absorção de energia relativa às transições 4f-5d dos íons Er^{3+} . Tal energia é transferida via relaxação cruzada a um íon Gd^{3+} da matriz que subsequentemente transfere a energia correspondente para um íon Tb^{3+} . Como resultado global, observa-se a emissão de um fóton pelo íon Er^{3+} (${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) e outro fóton pelo íon Tb^{3+} , ambos na região do visível.

Figura 16 – Diagrama esquemático dos níveis de energia dos íons Gd^{3+} , Er^{3+} e Tb^{3+} com a representação do mecanismo de conversão descendente.



Fonte: (ZHANG e HUANG, 2010).

2.5.2 Processos de transferência de energia: Conversão ascendente

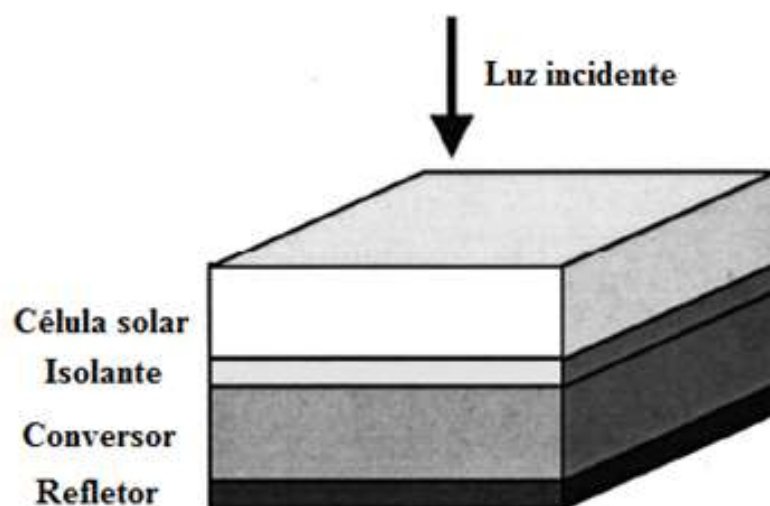
A possibilidade de emissão de dois fótons a partir da excitação via um fóton foi prevista por Dexter em meados de 1950. Já o processo oposto, “*Addition de photons par Transfert d’Energie*”, foi descoberto por Auzel em 1966, sendo que tal processo é conhecido atualmente como conversão ascendente de energia, do inglês, *Upconversion*. Desde então, inúmeros estudos foram conduzidos em tal âmbito e inúmeras são as aplicações decorrentes de tais processos. A citar: detectores contadores de fótons no infravermelho, lasers de estado sólido

compactos, sensores de temperatura, luminóforos e materiais para bioimageamento (JOUBERT, 1999) (LIU; FENG; LI, 2014) (HASSAIRI et al., 2017)

Como discutido anteriormente, apenas fótons de energia maior que o *bandgap* podem gerar pares elétrons buraco contribuindo, assim, para a geração de corrente elétrica. No caso de células de silício cristalino, fótons de energia inferior ao *bandgap*, que não são absorvidos pelo material semiconductor, são responsáveis por até 20% do total de perdas. O incremento das células solares com materiais que apresentam conversão ascendente de energia seria uma estratégia viável para minimizar as perdas por transmissão por meio da conversão de fótons de energia inferior ao *bandgap* em fótons com energia correspondente ou até superior ao *bandgap* do material semiconductor (DE WILD et al., 2011) (HUANG et al., 2013).

De acordo com Trupke *et. al.* (2002), a eficiência teórica dos dispositivos fotovoltaicos do tipo junção simples integrados a materiais conversores ascendente podem alcançar índices de 47 a 63% de conversão ao passo que o limite de conversão calculado por Shockley e Queisser para as células solares do tipo junção simples, sem o emprego de materiais conversores ascendentes, não supera os 30% (IVANOVA e PELLE, 2009) (SHOCKLEY e QUEISSER, 1961). A **figura 17** ilustra como um dispositivo fotovoltaico pode ser montado na presença do material conversor do tipo conversão ascendente.

Figura 17 – Representação ilustrativa de um modelo de dispositivo fotovoltaico constituído pela célula solar e a camada conversora de energia (Conversão ascendente)⁴



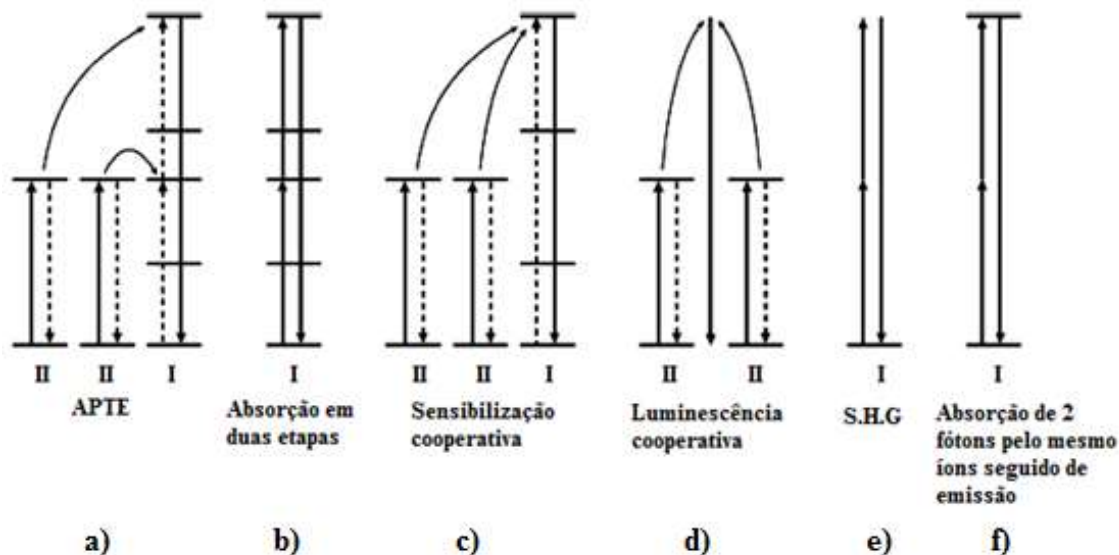
Fonte: (TRUPKE; GREEN; WÜRFEL, 2002).

⁴ O dispositivo seria constituído da célula solar seguida de uma camada isolante. Na sequência, uma camada composta pelo material conversor de energia seria anexada ao sistema juntamente com a camada refletora.

Até 1966, as propostas de mecanismos de conversão ascendente consideravam apenas transferências de energia de um íon sensibilizador para um íon ativador, sendo este último excitado a partir do estado fundamental (Vide **figura 8**). Auzel em 1966 propôs considerar condições de transferência de energia em que os ativadores já estivessem excitados e que mesmo assim pudessem receber energia dos íons sensibilizadores. Na **figura 18** estão apresentados alguns processos de conversão de energia. Em a) está apresentado o mecanismo do processo de conversão ascendente por transferência de energia (ETU), também conhecido como (APTE – *Addition de Photon par Transferts d’Energie*), em b) o processo de excitação a partir do estado excitado (do inglês, *excited state absorption -ESA*), em c) sensibilização cooperativa, d) luminescência cooperativa, e) geração do segundo harmônico e f) absorção de dois fótons por meio de um estado intermediário virtual.

Auzel (2004) descreve o ESA como sendo um processo de absorção sequencial de dois ou mais fótons por um único íon, já no estado excitado. Como resultado, tem-se a promoção do íon a níveis de mais alta energia. Na literatura ainda é possível encontrar a denominação GSA/ESA (do inglês, *ground state absorption/excited state absorption*), cuja sigla refere-se aos processos sequenciais de absorção de dois fótons, o primeiro a partir do estado fundamental e o segundo fóton a partir do estado excitado (GAMELIN e GU, 2000) (SUYVER et al., 2005) (TRUPKE et al., 2006). No caso de ETU (*do inglês, energy transfer upconversion*) ou APTE (*Addition de Photon par Transferts d’Energie*), o processo de conversão ascendente envolve pelo menos a transferência de um fóton de um íon sensibilizador para o íon ativador que já estava num estado excitado (SHALAV et al., 2005). Na **figura 18** estão demonstrados alguns mecanismos de conversão de dois fótons de menor energia em um fóton de maior energia.

Figura 18 – Demonstrativo das possíveis formas de conversão ascendente entre íons terras-raras. Em a) o mecanismo *Addition de Photon par Transferts d'Énergie* – APTE, b) GSA/ESA, c) Sensibilização cooperativa, d) Luminescência cooperativa, e) geração de segundo harmônico e f) absorção de dois fótons a partir de um estado virtual.



Fonte: (AUZEL, 2003).

O processo de conversão ascendente por transferência de energia cooperativa (ETU) pode ser subdividido em sensibilização cooperativa e luminescência cooperativa. A sensibilização cooperativa consiste na transferência de energia de dois íons excitados para outro íon vizinho levando a sua excitação eletrônica para níveis mais energéticos. Já quando é observada a emissão de um fóton a partir da transferência de energia por dois íons excitados, sem que exista necessariamente um estado emissor, o processo passa a ser denominado de luminescência cooperativa (JOUBERT, 1999).

A ordem do processo de conversão ascendente “n” equivale ao número de fótons necessários para promoção de um íon a um determinado estado excitado. Observa-se uma dependência entre as intensidades de emissão (I) e as potências de excitação (P) empregadas e, na maioria dos casos, tal dependência segue perfis exponenciais (GU *et al.*, 2000). Genericamente, tal dependência é definida pela **lei de potência**:

$$I \propto P^n$$

O valor de “n” corresponde, portanto, ao coeficiente angular de um gráfico, em escala log-log, entre as intensidades de emissão em função das potências de excitação. Desvios nos valores de “n” previstos para uma dada emissão podem ser observados experimentalmente e,

na maioria dos casos, tais diferenças são atribuídas ao chamado **efeito de saturação**. Segundo Pollnau (2000), o efeito de saturação das intensidades de conversão ascendente com o aumento da potência de excitação pode estar relacionado com inúmeros processos que competem com a conversão ascendente. Relaxação multifônica, relaxação cruzada entre estados excitados, transferência de energia para defeitos da matriz e para impurezas são alguns dos mecanismos que influenciam as taxas de emissão de um dado nível energético e excitação do mesmo nível, de maneira não-linear. Até mesmo a forma com que esses íons estão distribuídos na matriz influenciam as taxas de transferência de energia e, por sua vez, os processos de conversão ascendente.

Segundo Adam et. al. (1997), fluorofosfatos co-dopados com íons Yb^{3+} e Tb^{3+} apresentam processos de conversão ascendente do tipo sensibilização cooperativa. Variando a potência de excitação e registrando os espectros de emissão foi possível estimar o número de fótons envolvidos no processo. Para a emissão na região do azul, referente à transição ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$, um valor de $n = 2$ foi obtido e, considerando que não há níveis intermediários ressonantes com a transição ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ dos íons Yb^{3+} ou nem mesmo com diferenças energéticas próximas, pôde-se propor o mecanismo de sensibilização cooperativa como sendo o mecanismo operante em tal sistema.

Gonçalves et. al, 2003 relata a preparação de sistemas binários de óxido de silício e óxido de háfnio ($\text{SiO}_2:\text{HfO}_2$, Si:Hf = 70:30) dopados com íons Érbio nos quais foi observado o processo de conversão ascendente. A partir do emprego de uma fonte de excitação em 980 nm pôde-se observar nos resultados obtidos três bandas de emissão em 15150 cm^{-1} (660 nm), 18300 cm^{-1} (546 nm) e 24500 cm^{-1} (408 nm) que foram atribuídas às transições ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ e ${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, respectivamente. Os mecanismos ESA e ETU foram propostos para explicar os valores de $n = 2$ obtidos experimentalmente para as emissões na região do verde. No caso do ESA, um íon Er^{3+} é excitado ao nível ${}^4\text{I}_{11/2}$ a partir do nível fundamental (GSA). Posteriormente, um segundo fóton de mesma energia é absorvido promovendo-o ao estado excitado ${}^4\text{F}_{7/2}$. Nesse nível excitado, o íon decai não-radiativamente aos outros níveis mais próximos e de mais baixas energias ${}^4\text{S}_{3/2}$ e ${}^2\text{H}_{11/2}$. No caso do mecanismo ETU, dois íons Er^{3+} são excitados ao nível ${}^4\text{I}_{11/2}$ a partir dos respectivos estados fundamentais. Na sequência, um dos íons decai ao nível fundamental enquanto o outro é excitado ao nível ${}^4\text{F}_{7/2}$. Em suma, o processo se resume nas seguintes transições $({}^4\text{I}_{11/2}, {}^4\text{I}_{11/2}) \rightarrow ({}^4\text{I}_{15/2}, {}^4\text{F}_{7/2})$. Como dito anteriormente, as emissões na região do verde e do vermelho dão-se a partir dos níveis de energia ${}^4\text{S}_{3/2}$ e ${}^2\text{H}_{11/2}$.

Capítulo 3 - Guias de Onda Planar

3 Guias de Onda Planar

3.1 Óptica Integrada, guias de onda e aplicações em fotônica

O desenvolvimento da óptica integrada deu-se em virtude da necessidade de minimizar problemas atrelados aos componentes ópticos básicos como, por exemplo, lentes, prismas, moduladores e polarizadores. Esses e outros dispositivos ópticos requerem cuidados extras para o correto alinhamento de cada componente em relação a todo um sistema óptico complexo bem como para a proteção dos mesmos contra variações de temperatura e umidade (HUNSPERGER, 2009)

A pesquisa e o desenvolvimento da óptica integrada passaram a existir a partir da década de setenta (TIEN, 1971) na tentativa de miniaturizar esses dispositivos utilizados em óptica. Para tanto, a primeira estratégia empregada baseou-se em tecnologias de produção de filmes finos, que na época já era empregada pela indústria eletrônica, para a criação de circuitos e dispositivos ópticos miniaturizados.

Outra estratégia desenvolvida na sequência envolvia a utilização de filmes finos, constituídos por materiais dielétricos e depositados sobre um substrato, como guias de onda. O principal objetivo era empregar esses guias de onda como “estrutura básica” para a formação de componentes ópticos como lasers, moduladores, prismas, lentes e polarizadores. Para se ter uma ideia do histórico do estudo e desenvolvimento de guias de onda, em 1910, Hondros e Debye já mencionavam o uso de guias de onda compostos por materiais dielétricos na condução de ondas eletromagnéticas. Carcuvitz (1948) e Collins (1960) foram os pioneiros no estudo das distribuições dos campos eletromagnético no interior de filmes finos.

Segundo Tien, (1977), a terceira estratégia que impulsionou o início do desenvolvimento da óptica integrada envolveu o desenvolvimento de guias de onda compostos por vários filmes opticamente ativos de materiais dielétricos diversos depositados em um mesmo substrato formando, por conseguinte, um circuito óptico completo em um mesmo substrato. Com essa estratégia, os problemas de vibrações bem como os grandes esforços e tempo gastos para o alinhamento de componentes ópticos foram minimizados.

3.2 Guias de onda

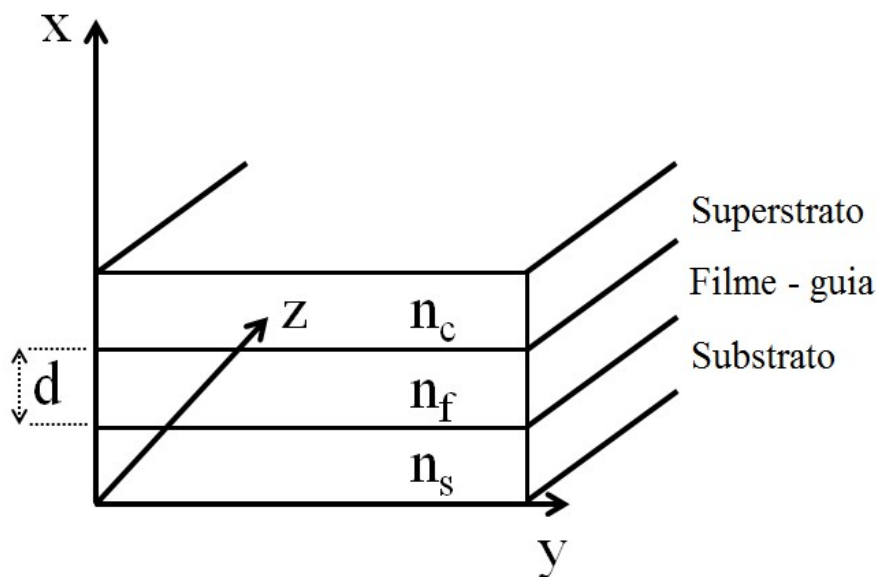
Em óptica integrada, um guia de onda é definido como o elemento base em que estão inseridos vários dispositivos que compõem um circuito óptico integrado. Ao contrário da

corrente elétrica que “flui” através de um metal obedecendo a lei de Ohm, um guia de onda é caracterizado por apresentar um ou mais “modos” distintos de propagação da luz, isto é, um “modo” de guiamento refere-se a uma distribuição espacial específica da energia de uma onda eletromagnética guiada através do filme em uma ou mais direções (HUNSPERGER, 2009).

3.2.1 Geometria de um guia de onda planar

O modelo mais simples de um guia de onda planar compreende um sistema constituído de um filme de espessura “ d ” e índice de refração n_f , depositado sobre um substrato de índice de refração n_s e superposto por outro filme ou pelo ar, de índice de refração n_c . Na **figura 19** está apresentado um esquema ilustrativo de um guia de onda ideal.

Figura 19 – Representação ilustrativa de um guia de onda.



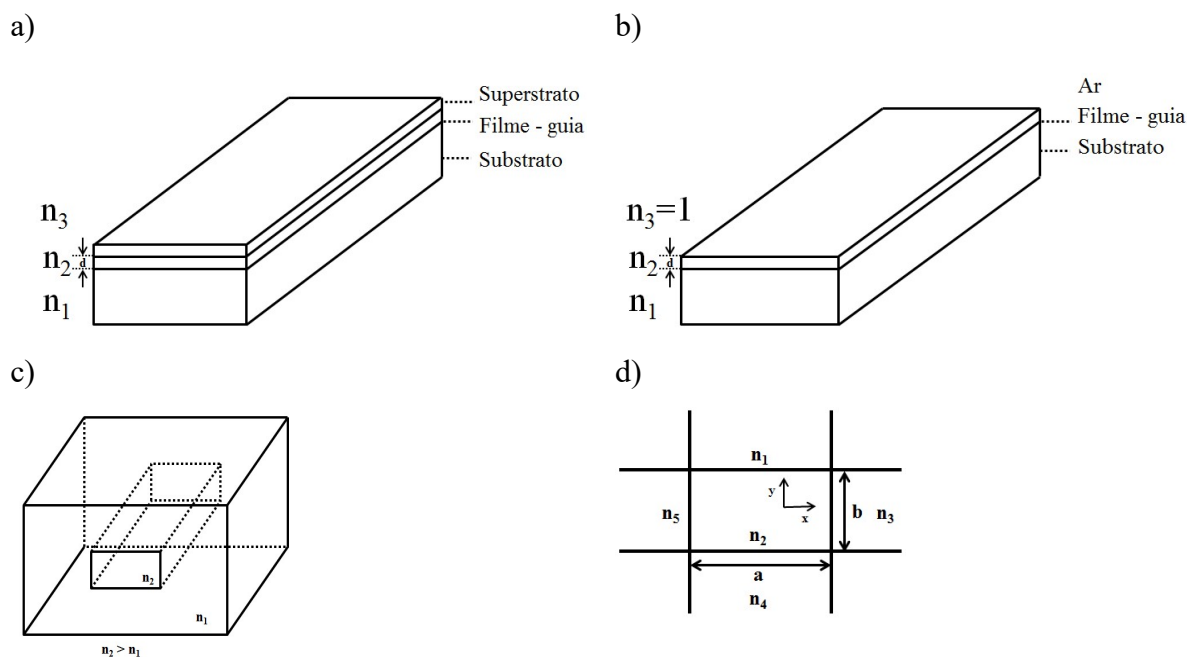
Fonte: (RONCHIN, 2001).

3.2.2 Classificação de um guia de onda planar

Um guia de onda planar pode ser classificado quanto à geometria e em relação aos valores de índices de refração das camadas que o compõe. Considerando um sistema composto por três camadas (substrato, filme e superstrato), um guia de onda é dito “simétrico” se apresentar os valores de índice de refração do substrato, n_1 , e do superstrato, n_3 , iguais (vide

figura 19). Já para guias de onda cujos valores dos índices do superstrato e substrato são diferentes, o guia de onda é classificado como “assimétrico”. Vale destacar que tanto os guias de onda “simétricos” como os “assimétricos” promovem o confinamento da luz em apenas uma direção. Uma outra classe de guias de onda planares consiste em estruturas de geometria retangular. Esses guias de onda compreendem uma região de guiamento de seção transversal retangular de índice de refração “ n_2 ” rodeado por um meio de índice de refração “ n_1 ” sendo, $n_2 > n_1$, condição essenciais para que haja guiamento da luz bidimensionalmente. Esses guias de onda são comumente chamados de “canais”. Vale mencionar ainda que mais de um meio, de índice de refração menor que n_2 , pode compor o meio ao redor do “canal” (HUSPERGER, 2009). A representação ilustrativa das diferentes geometrias de um guia de onda está apresentada na **figura 20**.

Figura 20 – Diferentes geometrias de um guia de onda. Em a) guia de onda simétrico, em b) guia de onda assimétrico, c) canal e em d) seção transversal de um guia de onda canal com meios circundantes de diferentes índices de refração.



Fonte:(HUSPERGER, 2009).

3.2.3 Modos guiados: Aproximação geométrica

Segundo Tien (1977), a propagação de uma onda em um meio dielétrico pode ser analisada por diferentes pontos de vista teóricos. Por exemplo, um guia de onda pode ser

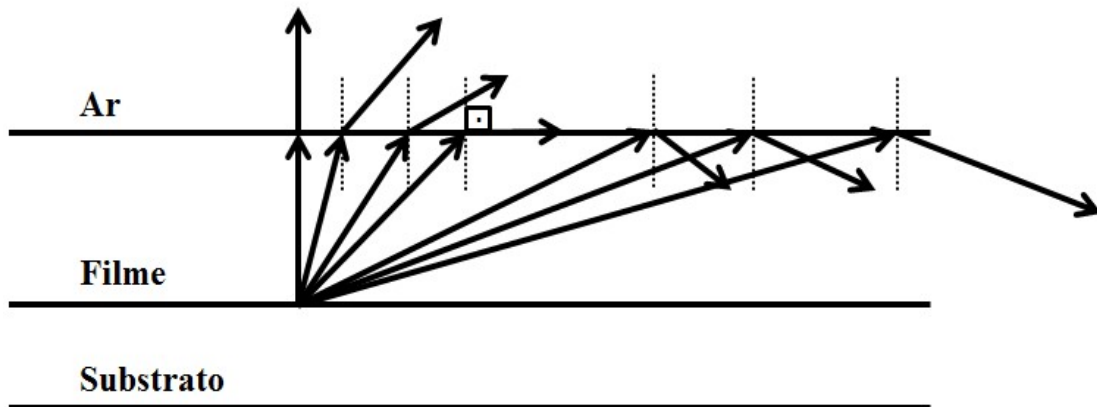
considerado como um meio intrínseco de reflexão cujas ondas se propagam no interior do guia através de reflexões sucessivas (TIEN, 1977). Partindo desse princípio, um filme irá apresentar guiamento da luz se respeitar a seguinte condição:

$$n_f > n_a, \quad n_f > n_s$$

Onde, n_f , n_s e n_a correspondem aos índices de refração do filme, substrato e superstrato, respectivamente. Em outras palavras, uma estrutura multicamada em que cada camada está disposta paralelamente ao sentido de propagação da luz, a luz tenderá a se propagar no meio de maior índice de refração. Analisando ainda a propagação da luz no interior de um guia de onda e, levando em consideração o princípio de óptica geométrica, um feixe retilíneo de luz irá se propagar no interior de um guia de onda por meio de reflexões internas sucessivas; descrevendo uma trajetória em zigzag (TIEN; ULRICH, 1970).

O fenômeno de reflexão total interna pode ser entendido por meio da análise da interface filme/superstrato de um guia de onda. Tomando como exemplo elucidativo um feixe luminoso proveniente de um meio de maior índice de refração (filme) incidindo na interface com outro meio de menor índice de refração (ar) em um ângulo de 0° com a normal em relação à mesma interface, verifica-se a refração desse feixe luminoso para o meio de menor índice de refração. À medida que o ângulo do feixe incidente aumenta, o respectivo ângulo do feixe refratado em relação à normal com a interface filme/ar também aumenta até uma condição limite. Nessa condição limite, o valor do ângulo do feixe refratado é de 90° e, portanto, tangente à superfície. Para valores maiores que o ângulo de incidência crítico, θ_c , o fenômeno de reflexão interna do feixe incidente é verificado. A representação ilustrativa do fenômeno de reflexão total interna em função do ângulo de incidência está apresentada na **figura 21**.

Figura 21 – Representação do fenômeno de reflexão total interna em função do ângulo de incidência dos feixes luminosos na interface que separa dois meios de índices de refração diferentes.



Fonte: (GONÇALVES, 2001).

Aplicando-se a Lei de Snell em relação a interface filme/ar, tem-se:

$$n_f \text{sen} \theta_f = n_a \text{sen} \theta_a \quad (22)$$

Para se achar o ângulo crítico de incidência, θ_c , considera-se o ângulo de refração $\theta_a = 90^\circ$. Assim:

$$n_f \text{sen} \theta_c = n_a \text{sen} 90^\circ \quad (13)$$

$$\text{sen} \theta_c = \frac{n_a}{n_f} \quad (24)$$

Aplicando-se a função trigonométrica inversa do seno, tem-se:

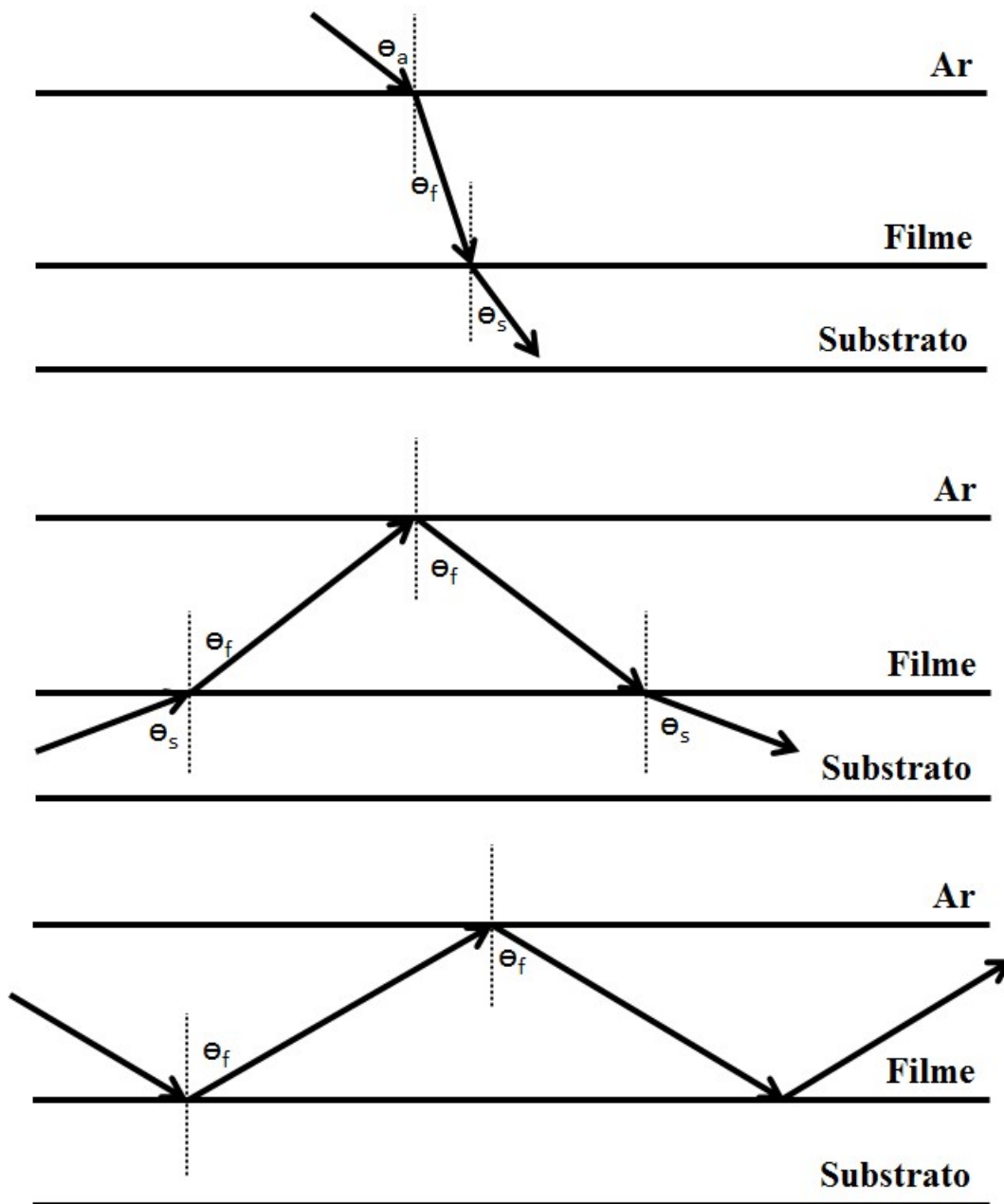
$$\theta_c = \text{sen}^{-1} \left(\frac{n_a}{n_f} \right) \quad (25)$$

Considerando o guia de onda da **figura 21**, um raio de luz “B” que propaga em direção à interface filme/ar será refletido caso o ângulo de incidência, θ_f , seja maior que o ângulo crítico $\text{sen}^{-1} \left(\frac{n_a}{n_f} \right)$ e menor que 90° . O mesmo raciocínio pode ser aplicado para a interface

substrato/filme em que o raio “A” será refletido se $\text{sen}^{-1}\left(\frac{n_s}{n_f}\right) < \theta_f < 90^\circ$. Desta forma, depende-se que o raio incidente será refletido pelas interfaces superior e inferior do guia de onda inúmeras vezes descrevendo, poranto, uma trajetória em zigzag. A representação ilustrativa do fenômeno de reflexão interna total está apresentado na **figura 21** e na **figura 22**. A trajetória da luz no interior é representada na **figura 22-C**, tomando como base dois vetores de onda “A” e “B”.

Supondo a seguinte condição $n_f > n_s > n_a$ para um guia de onda hipotético, um raio luminoso que incide na interface ar/filme será refratado para o interior do filme e, então, refratado novamente para o interior do substrato caso o ângulo de incidência entre o raio incidente e a normal relativa a mesma interface seja próximo de 0° . Essa condição específica é classificada comumente como “modo ar” (em inglês, “*air mode*”) ou modo radiação (TIEN, 1971) (TIEN, 1977) (GONÇALVES, 2001). Seguindo similar raciocínio, se o valor do ângulo de incidência, θ_f , aumentar a um valor superior ao ângulo crítico $\text{sen}^{-1}(n_a/n_f)$, o raio luminoso será refletido pela interface ar/filme e refratado para o interior do substrato. Essa condição de guiamento é classificada como “modo do substrato”. Por fim, caso o ângulo de incidência, θ_f , seja maior que o ângulo crítico $\text{sen}^{-1}(n_s/n_f)$ o raio de luz será refletido em ambas as interfaces ar/filme e substrato/filme e, portanto, a condição de reflexão total será satisfeita. Essa condição é classificada como um “modo guiado”. A representação ilustrativa das diferentes trajetórias descritas por um raio de luz em um guia de onda está apresentada na **figura 22 A-C**.

Figura 22 – Diferentes trajetórias descritas por um feixe em um guia de onda e as respectivas classificações; a) modo de radiação, b) modo do substrato e c) modo guiado.



Fonte: (RONCHIN, 2001).

Dois vetores “A” e “B” são tomados para representar a trajetória zigzag do raio de luz no interior do filme (**figura 23**). Analizando as componentes vertical (y) e horizontal (x) de cada vetor, assume-se que a componente horizontal de ambos os vetores “A” e “B” é constante indicando, portanto, que a luz propaga-se com velocidade constante na direção paralela ao

filme. Já a componente vertical dos dois vetores de onda indica se o feixe estará numa trajetória ascendente ou descendente após cada reflexão. A mudança no ângulo de incidência, θ_f , acarreta na mudança da direção dos vetores de onda “A” e “B”, das componentes horizontais e verticais dos mesmos vetores e, por conseguinte, da velocidade da luz paralela ao filme (TIEN, 1971) (RONCHIN, 2001).

A magnitude de ambos os vetores “A” e “B” é kn_f sendo, a constante “k”, definida como $k = \omega/c$, “ ω ” a frequência angular da luz e “c” a velocidade da luz no vácuo. Levando em consideração um sistema perfeito, a amplitude da onda guiada após as reflexões nas diferentes interfaces não vem acompanhada de atenuação. No entanto, o ângulo de reflexão apresenta uma defasagem em relação ao percurso em zigzag descrito pela onda no interior do guia de onda. O valor das componentes verticais dos vetores “A” e “B” é $kn_f \cos \theta_f$ e, portanto, para cada trajeto de subida e descida descrito por uma onda no interior do filme, o valor da defasagem relacionado a esse processo é de $2kn_f d \cos \theta_f$, onde “d” é a espessura do filme. Além disso, deve-se considerar a defasagem “ $-2\varphi_c$ ” em virtude da reflexão do vetor “A” em relação à interface filme/superstrato e a defasagem “ $-2\varphi_s$ ” do vetor “B” em relação à interface filme/substrato. A condição a ser satisfeita para que as múltiplas ondas refletidas estejam em condição de ressonância é que a mudança total da fase seja igual a um múltiplo de 2π . Sendo assim, tem-se que:

$$2kn_f d \cos \theta_f - 2\varphi_c - 2\varphi_s = 2m\pi \quad (26)$$

Sendo $m = 0, 1, 2, 3, \dots$, valores inteiros que representam a ordem de cada modo.

Supondo que a condição de ressonância não seja satisfeita, o valor da fase modifica-se hipoteticamente em “ σ ” para cada reflexão da onda de luz entre as interfaces filme/superstrato e filme/substrato. Sendo assim, a diferença do valor da fase após a primeira reflexão, segunda, terceira, quarta e assim por diante é de $\sigma, 2\sigma, 3\sigma, 4\sigma, \dots$, acarretando, portanto, na diferença progressiva do valor da fase para cada reflexão até o total desaparecimento da onda de luz.

Consoante ao descrito acima, a propagação da onda de luz não é verificada para todos os valores de θ_f , mas apenas um conjunto discreto de ângulos θ_m que satisfazem a condição de ressonância. A seguir estão apresentadas as expressões de dispersão nas polarizações transversal elétrica TE e transversal magnética TM.

$$\frac{2d}{\lambda} (n_f^2 - n_m^2)^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{\pi} \operatorname{arctg} \left(\frac{n_m^2 - n_s^2}{n_f^2 - n_m^2} \right)^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{\pi} \operatorname{arctg} \left(\frac{n_m^2 - n_c^2}{n_f^2 - n_m^2} \right)^{\frac{1}{2}} = m \quad (27)$$

TE

$$\frac{2d}{\lambda} (n_f^2 - n_m^2)^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{\pi} \operatorname{arctg} \left[\frac{n_f^2}{n_s^2} \left(\frac{n_m^2 - n_s^2}{n_f^2 - n_m^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right] - \frac{1}{\pi} \operatorname{arctg} \left[\frac{n_f^2}{n_c^2} \left(\frac{n_m^2 - n_c^2}{n_f^2 - n_m^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right] = m \quad (28)$$

TM

Onde:

n_m é definido como índice efetivo $n_m = n_f \operatorname{sen} \theta_m$;

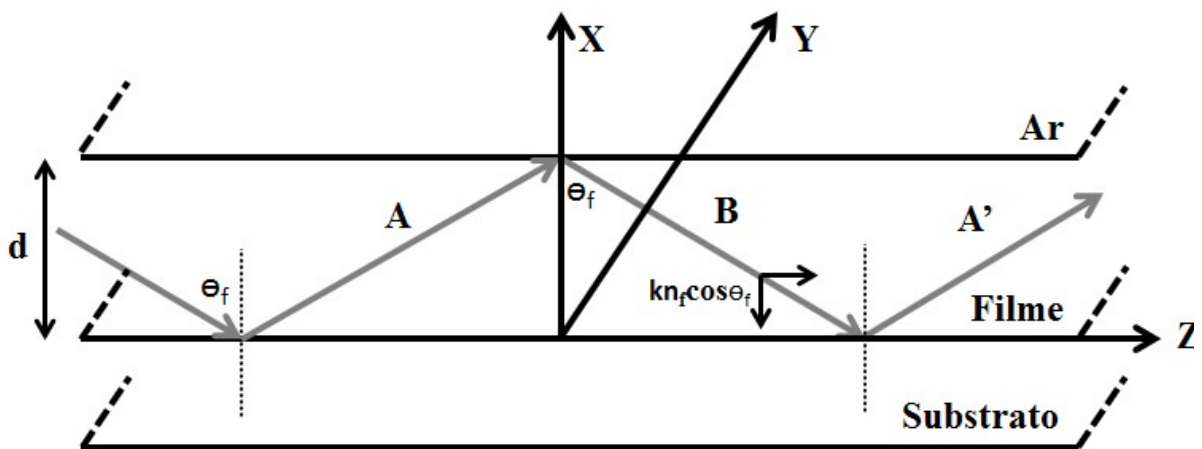
n_f – índice de refração do filme

n_s – índice de refração do substrato

λ – comprimento de onda no vácuo;

d – espessura do film.

Figura 23 – Representação ilustrativa do fenômeno de reflexão total interna.



Fonte: (TIEN, 1977) (TIEN, 1971).

Vale ressaltar que apesar da trajetória em zigzag, a onda de luz referente a um determinado modo tem sua direção de propagação definida pela componente horizontal “b” do vetor de onda. Já a componente vertical do vetor de onda “ β ”, segundo Tien (1971), está relacionada com a definição do perfil do campo da respectiva onda em relação à espessura do filme. Por exemplo, quando $m = 0$, o perfil do campo se assemelha a metade de uma onda senoidal. Já para $m = 1$, o perfil do campo elétrico assemelha-se a um ciclo completo de uma onda senoidal. Um melhor entendimento da distribuição do campo magnético no interior de um guia de onda é possível quando se concilia a teoria da propagação da luz pela aproximação geométrica com a descrição eletromagnética dos respectivos modos guiados (TIEN, 1971) (TIEN, 1977). As componentes horizontal e vertical de um vetor de onda são dadas a seguir:

$$b = kn_f \cos \theta_f \quad (29)$$

$$\beta = kn_f \sin \theta_f \quad (30)$$

Por definição, β , corresponde a razão entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade de propagação de uma dada onda no interior do filme. Desta forma, tem-se que:

$$\frac{\beta}{k} = \frac{c}{v} \quad (31)$$

$$n_{ef} = \frac{\beta}{k} = n_f \sin \theta_f \quad (32)$$

Definindo a razão $\frac{\beta}{k}$ como o índice de refração efetivo “ n_{ef} ”, depreende-se que tal variável está relacionada com um determinado modo guiado e, conseqüentemente, com um ângulo em que se observa a condição de ressonância da onda guiada no interior do filme.

3.2.4 Modos guiados: Equações de Maxwell

3.2.4.1 Equação de onda

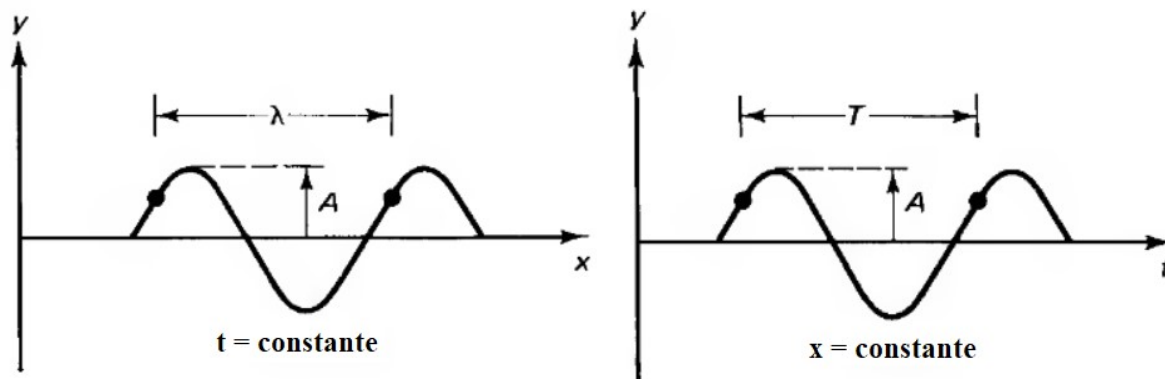
Ondas harmônicas podem ser descritas por funções seno ou cosseno do tipo:

$$y = A \operatorname{sen}[k(x \pm vt)] \quad (33)$$

$$y = A \operatorname{cos}[k(x \pm vt)], \quad (34)$$

Onde, A e k são constantes cujos os valores podem variar sem alterar a característica harmônica da onda. Partindo do pressuposto de que $\operatorname{sen}x = \operatorname{cos}(x - \pi/2)$, a única diferença entre a função seno e a função cosseno é a relativa translação em $\pi/2$ radianos. Assim, é suficiente tratar as demais explicações que se seguem em termos de função seno. A **figura 24** traz a representação de uma função senoidal. Em virtude da característica periódica da função senoidal, aumentando todos os valores de “ x ” por um valor constante “ λ ” acarreta na reprodução perfeita da mesma onda.

Figura 24 – Representação de uma função de onda senoidal no espaço e no tempo. (a) Função senoidal descrita em tempo constante. (b) Função de onda descrita em um ponto constante no espaço.



Fonte: (HUNSPERGER, 2009).

Matematicamente, a onda pode ser reproduzida pelo avanço em 2π no argumento da mesma. Assim, tem-se que:

$$Asenk[(x + \lambda) + vt] = Asen[k(x + vt) + 2\pi] \quad (35)$$

$$Asen[kx + k\lambda + kv t] = Asen[kx + kv t + 2\pi] \quad (36)$$

Da relação anterior, depreende-se que $k\lambda = 2\pi$ sendo, “ k ”, a constante de propagação definida como:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (37)$$

Analisando também a onda em um ponto constante no espaço e aumentando todos os valores de “ t ” por “ T ”, tem-se que:

$$Asenk[x + v(t + T)] = Asen[k(x + vt) + 2\pi] \quad (38)$$

$$Asen[kx + kv t + kv T] = Asen[kx + kv t + 2\pi] \quad (39)$$

Depreende-se da equação acima que $kvT = 2\pi$ e da equação $k = 2\pi/\lambda$, tem-se:

$$v = \frac{2\pi}{kT} = \frac{\lambda}{T} = \lambda\nu \quad (40)$$

Sendo :

T- o período da propagação da onda;

λ - o comprimento de onda;

v – velocidade da onda;

ν – frequência da onda.

Os argumentos da função seno e da função cosseno, que são dependentes tanto do espaço como do tempo, são chamados de fase, φ . Sendo:

$$\varphi = k(x \pm vt) \quad (41)$$

3.2.4.2 Números complexos

Em muitos casos a equação de onda é representada na forma de uma função exponencial complexa. Alguns conceitos sobre números complexos serão resumidamente descritos nessa seção afim de se ter uma melhor compreensão da equação de onda e conceitos correlatos.

Um número complexo z pode ser escrito na forma:

$$z = a + ib \quad (42)$$

Onde, $a = \text{Re}(z)$ e $b = \text{Im}(z)$ correspondem às projeções do número complexo “ z ” nos planos cartesianos “ x ” e “ y ” e $i^2 = -1$. Na forma polar, um número complexo pode ser escrito da seguinte forma:

$$|z|^2 = a^2 + b^2 \quad (43)$$

A partir das projeções nos eixos cartesianos x e y , tem-se que $a = |z|\cos\theta$ e que $b = |z|\sin\theta$. Um número complexo ainda pode ser escrito como se segue.

$$z = |z|(\cos\theta + i\sin\theta) \quad (44)$$

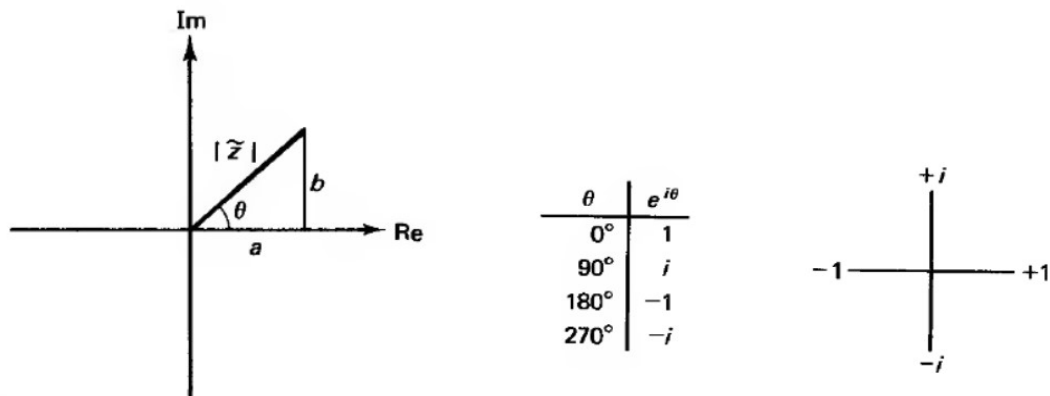
Levando em consideração a relação de Euler, um número complexo ainda pode ser escrito da seguinte forma:

$$e^{i\theta} = \cos\theta + i\sin\theta \quad (45)$$

$$z = |z|e^{i\theta} \quad (46)$$

Sendo, $\theta = \tan^{-1}(b/a)$. A representação gráfica de um número complexo assim como alguns valores tomados por $e^{i\theta}$ em função de valores de θ estão apresentados na **figura 25**.

Figura 25 – (a) Representação gráfica de um número complexo ao longo dos eixos real (Re) e imaginário (Im). (b) Exemplos de valores tomados por $e^{i\theta}$ em função de valores de θ .



Fonte: (HUNSPERGER, 2009).

3.2.4.3 Equação de onda expressa com a relação de Euler

Como mencionado anteriormente, uma onda harmônica pode ser descrita em termos de uma função complexa exponencial empregando-se a relação de Euler. Sendo assim:

$$y = Ae^{i(kx - \omega t)} \tag{47}$$

Como descrito anteriormente, $e^{i\theta} = \cos\theta + i\sin\theta$. Assim, tem-se:

$$Ae^{i(kx - \omega t)} = A\cos(kx - \omega t) - iA\sin(kx - \omega t) \tag{48}$$

Da equação anterior, depreende-se que: $\text{Re}(y) = A\cos(kx - \omega t)$ e $\text{Im}(y) = A\sin(kx - \omega t)$.

3.2.4.4 Onda Planar

O conceito de “onda planar” consiste em descrever o deslocamento de uma determinada onda a partir da definição do vetor de onda “k”. Esse vetor de onda é por definição perpendicular a planos (frentes de onda), descritos assim, para representar regiões no espaço de mesmos valores de constante de fase “ φ ” (BAHAA, E. A.; SALE, H.; MALVIN, 1991). A

equação de onda harmônica que descreve o deslocamento de uma onda na direção “x” possui a seguinte forma:

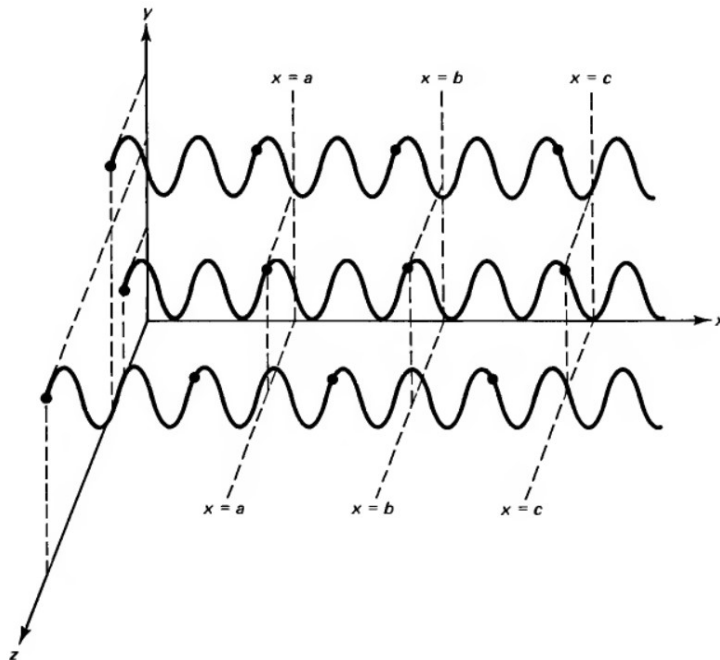
$$\psi = A \sin(kx - \omega t) \quad (49)$$

Para valores de “t” constantes no caso, assumindo que $t = 0$ a equação fica da seguinte forma:

$$\psi = A \sin kx \quad (50)$$

Da equação acima, depreende-se que quando “x” é constante, a fase “ φ ” também será constante. Sendo assim, para cada valor de “x”, existe um plano que representa o valor de fase correspondente a “ φ ” no espaço cartesiano definido pelos eixos x, y e z. Vale destacar que para todos os pontos contidos nesse plano, o valor do percurso de uma onda ψ será o mesmo. A representação ilustrativa das frentes de onda para valores constantes de x está apresentada na **figura 26**.

Figura 26 – Ondas planares com trajetórias ao longo do eixo x.⁵



Fonte: (HUNSPERGER, 2009) (TIEN, 1977) (BAHAA, E. A.; SALE, H.; MALVIN, 1991).

⁵ Os planos cujos valores de fase são constantes estão apresentados para $x = a$, $x = b$ e $x = c$.

Ainda com relação à equação de onda harmônica que descreve o deslocamento de uma onda na direção “x”, um ponto qualquer contido no deslocamento da referida onda pode ser representado por um vetor posição “r” cuja a projeção deste vetor no eixo cartesiano “x” apresenta a seguinte forma $x = r \cos \theta$. Assim, a equação de onda toma a seguinte forma:

$$\psi = A \sin(kr \cos \theta) \quad (51)$$

Considerando também que a constante de propagação “k” seja definida por um vetor de onda “K” que define a direção de propagação da onda, tem-se que $kr \cos \theta = Kr$. Assim:

$$\psi = A \sin(Kr - \omega t) \quad (52)$$

Assim, a equação acima descreve uma onda planar propagando-se na direção do vetor de onda “K”. Desta forma, tem-se que:

$$Kr = x k_x + y k_y + z k_z \quad (53)$$

Onde, k_x , k_y e k_z são as componentes da direção de propagação e x, y e z as componentes do ponto no espaço onde o deslocamento da onda está sendo avaliado.

Sendo a equação de onda planar agora uma equação descrita tridimensionalmente, é possível descrevê-la na forma de uma função exponencial complexa. Sendo assim, tem-se que:

$$\psi = A e^{i(Kr - \omega t)} \quad (54)$$

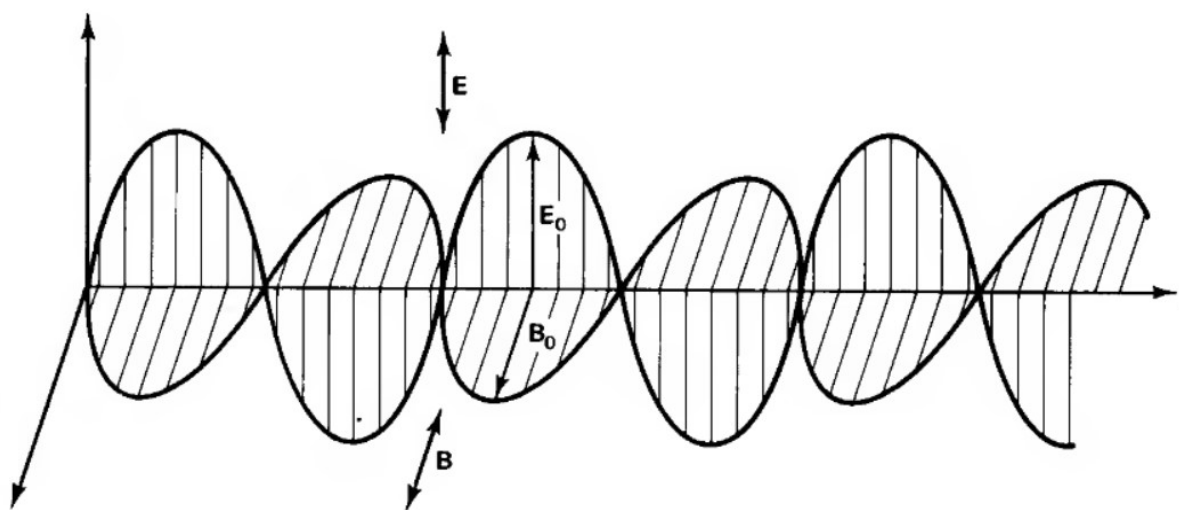
A equação de onda planar harmônica pode descrever qualquer perturbação que varie de forma senoidal. Ondas eletromagnéticas representam a propagação da luz e, sendo assim, ψ , pode descrever qualquer um dos campos magnético ou elétrico que compõe uma onda eletromagnética. Tomando as equações de Maxwell, que descrevem tais ondas eletromagnéticas, sabe-se que a oscilação do campo elétrico e magnético são perpendiculares entre si. As oscilações dos campos elétrico e magnético podem ser descritas por ondas harmônicas da seguinte forma:

$$E = E_0 e^{i(Kr - \omega t)} \quad (55)$$

$$B = B_0 e^{i(Kr - \omega t)} \quad (56)$$

Onde, E e B representam os campos elétricos e magnéticos, respectivamente; e E_0 e B_0 as amplitudes. A representação ilustrativa dos campos magnético e elétrico está demonstrada na **figura 27**.

Figura 27 – Representação do campo elétrico E e do campo magnético B perpendiculares entre si e também perpendiculares ao vetor de onda k .⁶



Fonte: (BAHAA, E. A.; SALE, H.; MALVIN, 1991) (GONÇALVES, 2001).

3.2.4.5 Resolução das equações de Maxwell para um guia de onda planar

Tomando como base que um guia de onda seja constituído de três meios (ar, filme e substrato), algumas considerações serão tomadas. São elas:

- O substrato e o superstrato são considerados filmes infinitos na direção “x” e, portanto, não existem reflexões na direção x a serem descritas a não ser aqueles que ocorrem entre as interfaces superstrato/filme e substrato/filme;
- Assume-se que a propagação da luz se dá na direção “z”;

⁶ E_0 e B_0 são as amplitudes dos campos elétrico e magnético, respectivamente.

- O filme é considerado um meio isotrópico e homogêneo sem acúmulo de carga e geração de corrente elétrica (RONCHIN, 2001);

Assim, matematicamente, um modo é o campo eletromagnético que é solução da equação de onda respeitando determinadas condições de contorno (HUNSPERGER, 2009). A equação de Maxwell pode ser escrita da seguinte forma:

$$\nabla^2 E(r, t) - \left(\frac{n^2(r)}{c^2} \right) \frac{\partial^2 E(r, t)}{\partial t^2} = 0 \quad (57)$$

Sendo,

E - o vetor campo elétrico;

r - o vetor posição;

$n(r)$ - o índice de refração;

c - a velocidade da luz no vácuo.

Para ondas monocromáticas, a solução da equação acima tem a seguinte forma:

$$E(r, t) = E(r)e^{i\omega t} \quad (58)$$

Substituindo essa equação na equação acima, tem-se outra forma de representar a equação de onda.

$$\nabla^2 E(r, t) + k^2 n^2(r) E(r) = 0 \quad (59)$$

Onde ω é a frequência radial e $k = \omega/c$. Considerando agora apenas a propagação na direção “z”, tem-se que:

$$E(r, t) = E(x, y)e^{(-i\beta z)} \quad (60)$$

Sendo “ β ” definido como a constante de propagação. A equação pode ser reescrita da seguinte forma (HUNSPERGER, 2009):

$$\frac{\partial^2 E(x, y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E(x, y)}{\partial y^2} + [k^2 n^2(r) - \beta^2] E(x, y) = 0 \quad (61)$$

Levando em consideração que todas as camadas (substrato, filme e superstrato) são infinitas na direção “y”, considera-se que $\frac{\partial E}{\partial y} = 0$ (RONCHIN, 2001). Sendo assim:

$$\frac{\partial^2 E(x, y)}{\partial x^2} + [k^2 n^2(r) - \beta^2] E(x, y) = 0 \quad (62)$$

Da consideração de que $\frac{\partial E}{\partial y} = 0$, depreende-se dois grupos de equações. O primeiro (HUNSPERGER, 2009) grupo de equações envolve os componentes campo elétrico (E_y) na direção y e campo magnético nas direções z e x (H_z e H_x) que, portanto, definem a onda na polarização transversal elétrica TE. O outro grupo de equações, que define a onda na polarização TM, envolve os componentes campo magnético na direção y (H_y) e o campo elétrico. E nas direções x e z (E_z e E_x) (TIEN, 1977).

TE

$$\frac{\partial^2 E_{yj}}{\partial x^2} = -[k^2 n^2_j - \beta^2] E_{yj} \quad (63)$$

$$H_{zj} = -\frac{i}{k} \frac{\partial E_{yj}}{\partial x} \quad (64)$$

$$H_{xj} = \frac{i}{k} \frac{\partial E_{yj}}{\partial z} \quad (65)$$

TM

$$\frac{\partial^2 H_{yj}}{\partial x^2} = -[k^2 n^2_j - \beta^2] H_{yj} \quad (66)$$

$$E_{zj} = \left(\frac{i}{k n_j^2} \right) \frac{\partial H_{yj}}{\partial x} \quad (67)$$

$$E_{xj} = \left(-\frac{i}{kn_j^2} \right) \frac{\partial H_{yj}}{\partial z} \quad (68)$$

Para os modos guiados, tem-se as seguintes relações como soluções para a equação de campo elétrico descrita acima.

$$E_y = \begin{cases} = Ae^{(-qx)} & (69) \\ = A \left[\cos(hx) - \left(\frac{q}{h}\right) \text{sen}(hx) \right] & (70) \\ = A \left[\cos(hb) + \left(\frac{q}{h}\right) \text{sen}(hb) e^{[p(x+b)]} \right] & (71) \end{cases}$$

Onde, q, h e p são contantes que podem ser obtidas com as seguintes relações (HUSPERGER, 2009):

$$q = (\beta^2 - n_1^2 k^2)^{\frac{1}{2}} \quad (72)$$

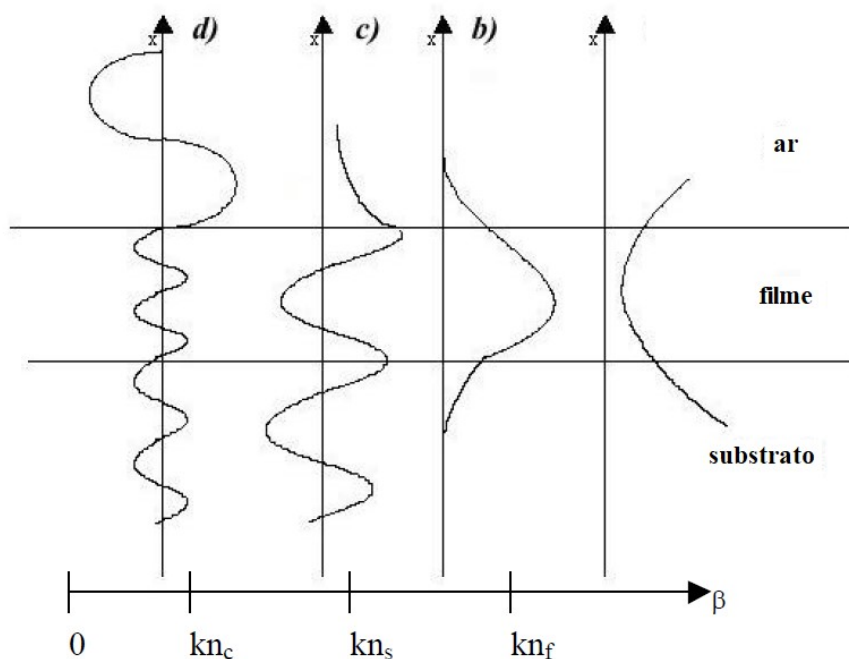
$$h = (n_2^2 k^2 - \beta^2)^{\frac{1}{2}} \quad (73)$$

$$p = (\beta^2 - n_3^2)^{\frac{1}{2}} \quad (74)$$

A distribuição dos campos elétrico e magnético nas três camadas que compõem um guia de onda (substrato, filme e superstrato) pode ser determinada a partir do estabelecimento de algumas condições de contorno. Assim, as possíveis soluções podem ser distribuições senoidais ou exponenciais, dependendo do valor da constante de propagação “β”. Desta forma, quatro possíveis soluções são estabelecidas para os diferentes valores de “β”. O primeiro caso envolve valores de β > kn_f (**figura 28-a**) cuja a distribuição do campo E_y é uma função exponencial em toda a extensão dos três meios (substrato, filme e superstrato) sendo, portanto, uma situação fisicamente impossível. Para valores de kn_s < β < kn_f, os modos podem ser guiados através do filme e a distribuição do campo E_y é senoidal no interior do filme e exponencial no interior do substrato e superstrato (**figura 28-b**). Já para valores de kn_c < β < kn_s, a distribuição do campo E_y apresenta característica senoidal no interior do filme e do substrato e exponencial

no interior superstrato (**figura 28-c**) sendo, portanto, o caso de “modos substrato”. Por fim, se $\beta < n_c$, a distribuição do campo nos três meios apresenta característica senoidal, no caso, referindo-se aos “modos superstrato/ar” (**figura 28-d**).

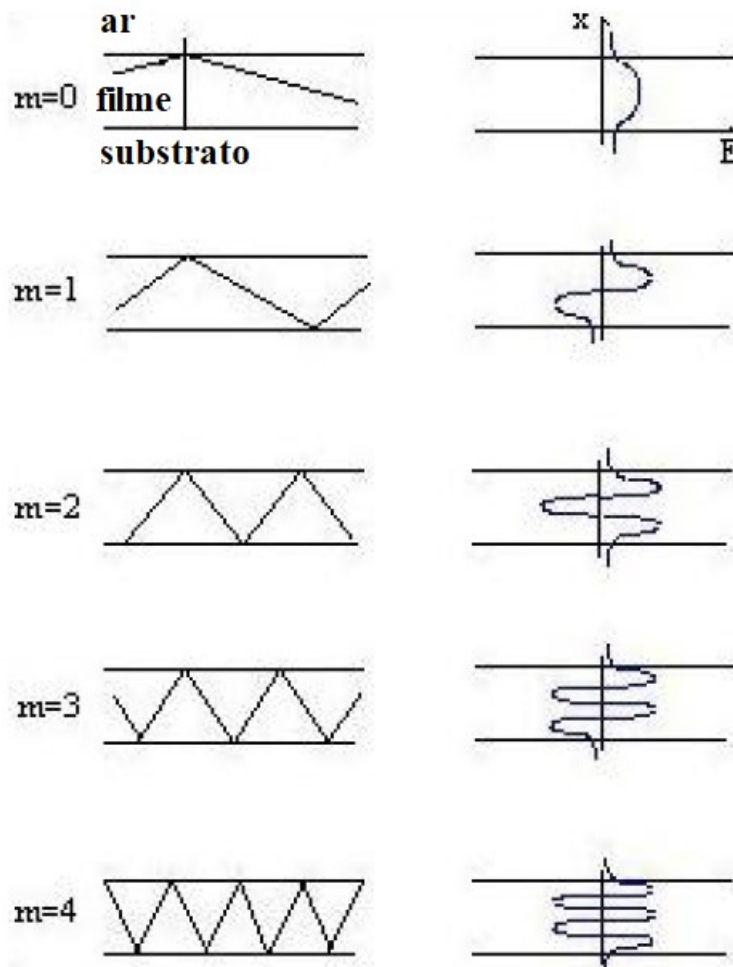
Figura 28 – Distribuição do campo em relação aos possíveis modos de um guia de onda planar.



Fonte: (RONCHIN, 2001).

A **figura 29** traz um comparativo entre as representações dos diferentes modos ($m = 0, 1, 2, 3$ e 4) sendo guiados através do filme pela aproximação geométrica e as correspondentes distribuições dos campos, pela aproximação eletromagnética

Figura 29 – Representação da propagação dos modos guiados na polarização TE para um guia de onda que suporta cinco modos guiados.⁷



Fonte: (RONCHIN, 2001).

À medida que a ordem do modo aumenta ($m = 0 \rightarrow 4$), o ângulo θ_f diminui ($\theta_{f0} \rightarrow \theta_{f4}$). Além disso, a ordem de cada modo corresponde ao número de nós da distribuição do campo E_y no interior do guia (GONÇALVES, 2001).

⁷ À esquerda está apresentado o percurso do raio de luz em função da ordem do modo ($m = 0, 1, 2, 3$ e 4) e à direita da figura estão representadas as respectivas distribuições de campo elétrico para os cinco diferentes modos guiados

3.2.5 Condições para observação de pelo menos um modo guiado (Cut-off conditions)

O número de modos que um guia de onda planar pode apresentar depende diretamente da espessura “d” bem como do comprimento de onda da luz propagada (no vácuo) pelo guia. Assim, a espessura mínima necessária para que um guia de onda apresente ao menos um modo guiado é:

$$d_{\text{mínima}}^2 \geq \frac{(2m + 1)^2 \lambda_L^2}{16(n_f^2 - n_s^2)} \quad (75)$$

Sendo,

d - espessura do filme;

n_f – índice de refração do filme;

n_s – índice de refração do substrato;

λ_L – valor do comprimento de onda da luz no vácuo que é guiada pelo filme.

3.2.6 Perdas na propagação da luz em guias de onda planares

Como descrito anteriormente, um filme apresenta capacidade de guiar um determinado comprimento de onda se o índice de refração do filme for maior que os índices de refração das vizinhanças, superstrato e substrato. Além disso, cada modo guiado está associado a um ângulo de incidência e a uma distribuição do campo eletromagnético em relação à espessura do filme. Considerando um sistema não-ideal, a atenuação da onda de luz guiada pela extensão do filme pode ser verificada em virtude de características intrínsecas do material bem como à defeitos superficiais e estruturais presentes. Os principais mecanismos de atenuação são: perdas por espalhamento, perdas por radiação e perdas por absorção.

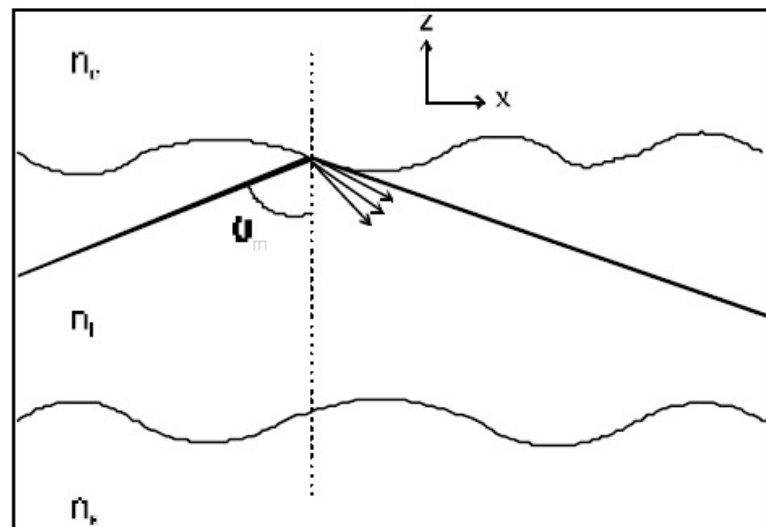
3.2.6.1 Perdas por espalhamento

As perdas por espalhamento são definidas como espalhamento de volume e espalhamento de superfície. Perdas por espalhamento de volume são acarretadas pela presença de poros, contaminantes e defeitos estruturais presentes por todo o volume do filme. Sendo assim, o controle do número e do tamanho de partículas e cristalitos é de fundamental importância. Normalmente, o tamanho das imperfeições de volume é muito menor que o comprimento de onda da luz guiada pelo filme e, se for levado em consideração que a

quantidade dessas imperfeições também é reduzida por todo o volume do filme, pode-se inferir que as perdas por espalhamento de volume são negligenciáveis frente às perdas por espalhamento de superfície.

As perdas por espalhamento de superfície podem ser significantes mesmo para filmes de baixa rugosidade, principalmente quando se analisa modos de mais alta ordem. Considerando um filme cuja superfície não é totalmente plana, os feixes de luz podem ser refletidos em ângulos diferentes do ângulo de propagação θ_m . Assim, os feixes refletidos com ângulos diferentes de θ_m não contribuirão para a condição de ressonância e, como resultado, tem-se a atenuação da onda de luz propagada. A **figura 30** traz uma representação ilustrativa de como a rugosidade superficial pode acarretar ângulos de reflexão diferentes e, conseqüentemente, a atenuação por perdas por espalhamento.

Figura 30 – Representação ilustrativa da influência da rugosidade superficial nos ângulos de reflexão de um feixe que se propaga no interior de um guia de onda planar e, portanto, na atenuação da intensidade de um modo guiado.



Fonte: (GONÇALVES, 2001).

Como dito anteriormente, para modos de mais alta ordem, as perdas por espalhamento de superfície são maiores uma vez que as ondas propagando no interior do guia de onda planar interagem mais com as interfaces para ângulos de incidência menores e, portanto, modos de mais alta ordem. Husperger (2009), por uma aproximação geométrica simples, define o número de reflexões de um feixe de luz para cada superfície como:

$$N_r = \frac{L}{2d \cot \theta_m} \quad (76)$$

Sendo,

N_r – número de reflexões do feixe de luz para cada interface;

L - comprimento do guia de onda a ser considerado para as N_r reflexões;

d – Espessura do filme;

θ_m – ângulo de incidência referente a um modo guiado.

Assim, conclui-se que o número total de reflexões é inversamente proporcional à espessura do filme e também inversamente proporcional à $\cot \theta_m$. Desta forma, para valores de θ_m menores que 90° , quanto menor o ângulo de incidência, maior é o número de reflexões para cada interface.

As perdas ao longo do guia de onda planar podem ser descritas por uma função exponencial do tipo:

$$I = I_0 e^{-\alpha z} \quad (77)$$

Sendo,

I – Intensidade (Energia/Área) em qualquer ponto ao longo do comprimento do guia de onda;

I_0 – Intensidade inicial em $Z = 0$;

α – atenuação por unidade de comprimento (dB/cm) ou comumente conhecido como coeficiente de atenuação.

Segundo Tien (1971), a atenuação por unidade de comprimento pode ser estimada com a seguinte relação

$$\alpha = K^2 \left(\frac{1 \cos^3 \theta'_m}{2 \sin \theta'_m} \right) \left[\frac{1}{\left(d + \left(\frac{1}{p_{10}} \right) + \left(\frac{1}{p_{12}} \right) \right)} \right] \quad (78)$$

O primeiro termo “K” da expressão anterior é adimensional e depende somente das propriedades superficiais do filme e do comprimento da onda guiada no interior do filme. Sendo assim, tem-se que:

$$K = \left(\frac{4\pi}{\lambda}\right) (\sigma_{12}^2 + \sigma_{10}^2)^{\frac{1}{2}} \quad (79)$$

Onde,

σ_{12}^2 – variância relativa da rugosidade da interface filme/superstrato;

σ_{10}^2 – variância relativa da rugosidade da interface filme/substrato.

O segundo fator da **equação 78** depende exclusivamente do valor do ângulo θ'_m e, portanto, do modo a ser considerado. Já o terceiro fator leva em consideração o inverso da espessura do guia de onda planar. Sendo assim, é possível inferir da **equação 78** e da **equação 79** que para filmes de maior espessura, espera-se um menor número de reflexões do feixe de luz ao longo da trajetória, L. Consequentemente a atenuação será menor para guias de onda de maior espessura. Os termos $\frac{1}{p_{10}}$ e $\frac{1}{p_{12}}$ estão relacionados com a distribuição do campo eletromagnético dos modos em relação ao guia de onda e suas vizinhanças (substrato e superstrato) (HUSPERGER, 2009) (TIEN, 1971).

3.2.6.2 Perdas por Absorção

Essas perdas são originadas em virtude da absorção de alguns comprimentos de onda específicos pelos materiais. Por exemplo, materiais semicondutores podem absorver fótons com energia correspondente ao *band gap* do material, acarretando na promoção de elétrons da banda de valência para a banda de condução. Ainda com relação aos semicondutores, fótons podem ainda ser absorvidos promovendo elétrons, já na banda de condução, para níveis energéticos de mais alta energia ou ainda fótons podem ser absorvidos promovendo buracos, situados na banda de valência para níveis mais energéticos da mesma banda. O material ainda pode apresentar centros de cores, defeitos e impurezas (GONÇALVES, 2001) que podem absorver fótons por inúmeros mecanismos.

3.2.6.3 Perdas por radiação

As perdas por radiação estão relacionadas com a diminuição da energia de um modo guiado em razão da probabilidade de alguns fótons serem “perdidos” nas interfaces filme/superstrato e filme/substrato (GONÇALVES, 2001). Considerando a distribuição do

campo eletromagnético pela espessura do guia de onda (**figura 28**) para um modo TE_0 , verifica-se que a maior parte da distribuição do campo elétrico está confinado no interior do filme, no entanto, uma parcela dessa distribuição está para além das interfaces filme/superstrato e filme/substrato. Essa parcela do campo para além das interfaces que delimitam o filme é conhecida como onda evanescente (TIEN, 1977).

Capítulo 4 – Processo Sol-Gel

“

4 Metodologia Sol-Gel

Filmes finos podem ser preparados por diversas técnicas. A citar: métodos de deposição físicos e químicos como, a pulverização catódica por radiofrequência (do inglês, *radiofrequency sputtering*), ablação a laser e deposição química a vapor (CVD, *Chemical vapor deposition*). A técnica de CVD consiste na deposição de um material sólido sobre um substrato a partir do emprego de precursores na forma gasosa. Tal efeito é obtido por meio de reações químicas entre os precursores voláteis e a superfície do substrato. Dentre os inúmeros métodos de CVD, vale citar: deposição química a vapor de metalorgânicos, CVD em pressões reduzidas e CVD assistida por plasma (MOKHLOUF e TIGINYANU, 2011) (WASA e HAYAKAWA, 1992).

Já os métodos de deposição físicos (PVD, *physical vapor deposition*) envolvem a transferência material, em escala atômica, em vácuo. No método PVD, os precursores são empregados na forma sólida, diferentemente do método CVD em que os precursores são introduzidos na câmara/reator na forma gasosa. Tal processo envolve quatro etapas. São elas: (i) evaporação do precursor sólido com fontes de alta energia como lasers, descargas elétricas, entre outros, (ii) transporte do material vaporizado à superfície do substrato de deposição, (iii) reação entre os átomos metálicos com o gás de araste e (iv) deposição do material na superfície do substrato. Uma das vantagens desse método reside no fato de que grande parte dos materiais inorgânicos e até mesmo alguns orgânicos podem ser obtidos na forma de filmes (WASA e HAYAKAWA, 1992). Tanto o método PVD quanto o CVD apreseta limitações quanto o controle da estequiometria e a extensão das possíveis áreas revestidas, ou seja, o controle dos produtos formados, espessura do filme e da morfologia dos mesmos não é uma tarefa fácil, quando se emprega tais métodos de deposição. É nesse cenário que o processo sol-gel, aliado as técnicas de deposição por imersão (*dip-coating*) e rotação (*spin-coating*), vem tomando destaque.

Materiais dielétricos, obtidos pela metodologia sol-gel, podem ser incrementados às células solares como meios anti-refletivos, de proteção e de aumento da absorção do espectro solar, sendo portanto, uma alternativa viável para maximizar as eficiências das células solares à base de silício (PETTIT e BRINKER, 1986). Materiais particulados, xerogéis, porosos e filmes finos podem ser obtidos pela metodologia sol-gel. Quanto a obtenção de filmes finos, um maior controle composicional, de espessura e com rugosidades superficiais baixas são possíveis com o método sol-gel.

A metodologia sol-gel também se mostra interessante quanto ao custo de produção de filmes finos em relação aos métodos CVD e PVD. Filmes finos com maior controle composicional, de espessura e com rugosidades superficiais baixas são obtidos pelo método sol-gel. Esse método envolve a síntese de materiais multicomponentes em escala molecular por meio da síntese de um *sol*, dispersão de partículas coloidais em meio fluido, e, posterior conversão em gel, estrutura rígida de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas. O *gel* é formado a partir da desidratação do *sol* e, como resultado, tem-se um material cujos interstícios estão preenchidos pela fase líquida. Uma das características chave desse processo é que tanto a formação do *sol* quanto a do *gel* ocorre em baixas temperaturas, que viabiliza o processo economicamente (LIMA, 2012) (BRINKER e SCHERER, 1990).

As reações de hidrólise podem ocorrer via catálise básica ou ácida. A escolha do tipo de catálise influi diretamente nas características físico-químicas tanto do sol quanto do gel e, em última análise, nas características morfológicas dos xerogéis/filmes. A catálise básica propicia uma maior velocidade das reações de condensação quando comparado com as de hidrólise. Como resultado, tem-se a formação de cadeias poliméricas ramificadas e, conseqüentemente, obtenção de materiais particulados. Já na catálise ácida, o oposto é verificado, ou seja, as velocidades das reações de hidrólise são mais rápidas que as de condensação, favorecendo a formação de cadeias poliméricas mais lineares e, conseqüentemente, obtenção de géis poliméricos mais densos e com tamanhos de poros médio também pequenos. De fato, o tamanho e o grau de ramificação das cadeias poliméricas pode ser de certa forma controlados a partir do ajuste do teor de água, pH, temperatura reacional e envelhecimento do sol (PETTIT e BRINKER, 1986). A representação esquemática da estrutura dos géis sintetizados via catálise ácida e básica está apresentada na **figura 31**.

Figura 31 – Representação esquemática da estrutura dos géis obtidos via catálise ácida (a) e básica (b).



(a)

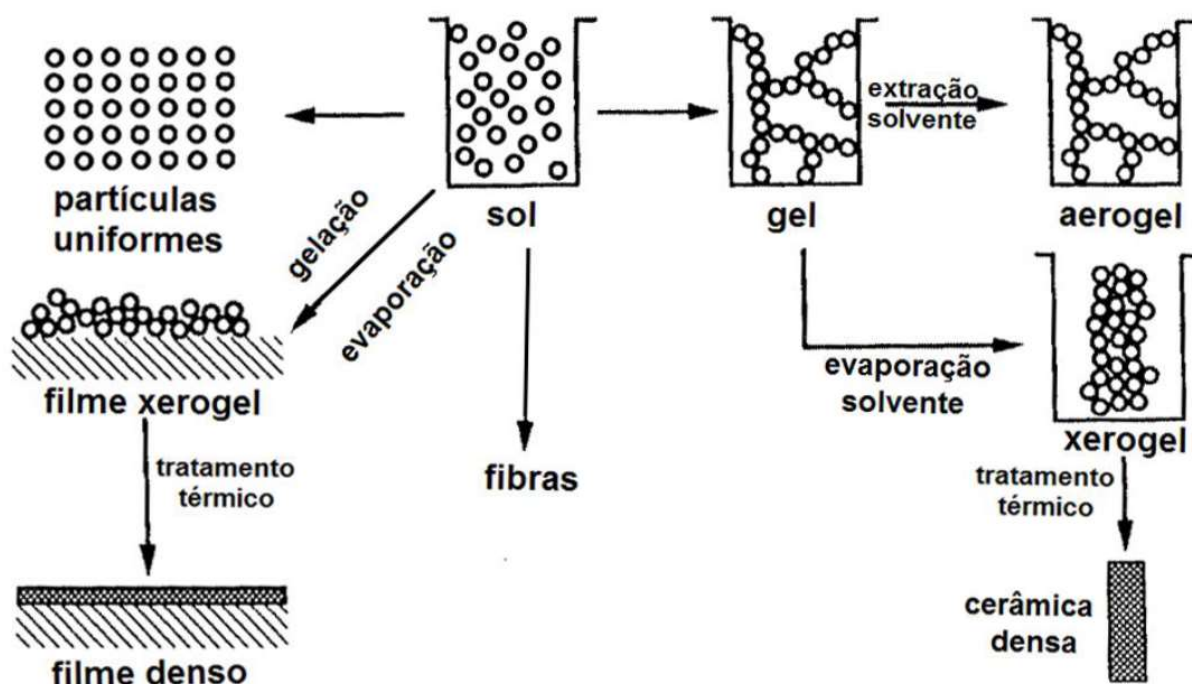


(b)

Fonte: (RONCHIN, 2001) (HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995).

Com o mesmo processo é possível obter uma variedade de materiais, desde porosos (xerogéis e aerogéis) até materiais densos como cerâmicas, vitrocerâmicas. Os xerogéis são obtidos a partir da evaporação do solvente/água do interior do sol/gel, em condições ambiente de temperatura e pressão. Da remoção controlada dessas mesmas moléculas de solvente/água, só que em condições supercríticas, tem-se a obtenção dos aerogéis. As cerâmicas e vitrocerâmicas são conseguidas por meio do tratamento térmico tanto dos aerogéis quanto dos xerogéis. Em virtude do processo de deposição, ainda é possível obter materiais de diversas geometrias e morfologias, desde fibras até filmes (guias de onda). Por fim, o controle composicional bem como a escolha do tipo de catálise (ácida ou básica) e do catalisador, propriamente dito, influi no tipo de material final sintetizado (RIGHINI e CHIAPPINI, 2014). Os inúmeros tipos de materiais que podem ser obtidos pela metodologia sol-gel e a representação simplificada das etapas desse processo estão apresentadas na **figura 32**.

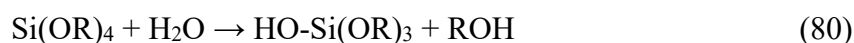
Figura 32 – Representação esquemática dos possíveis materiais e as respectivas rotas do processo sol-gel.



Fonte: (BRINKER e SCHERER, 1990).

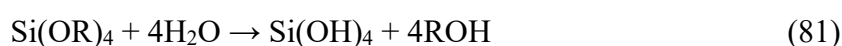
4.1 Mecanismos de reação

Tanto precursores alcóxidos quando salinos são utilizados na metodologia sol-gel. Os alcóxidos destacam-se dos demais precursores por serem mais reativos. A grande maioria desses precursores alcóxidos, com exceção dos alcóxidos de silício e fósforo, hidrolisam rapidamente para o correspondente óxido. Da reação genérica, tem-se:

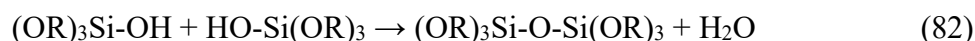


Sendo R um próton ou um grupo orgânico ligante.

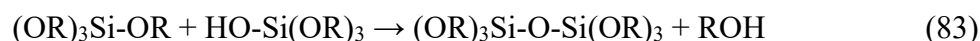
Dependendo do teor de água e catalisador, as reações de hidrólise podem se processar por completo:



Duas ou mais moléculas parcialmente hidrolisadas reagem entre si por meio de reações de condensação:



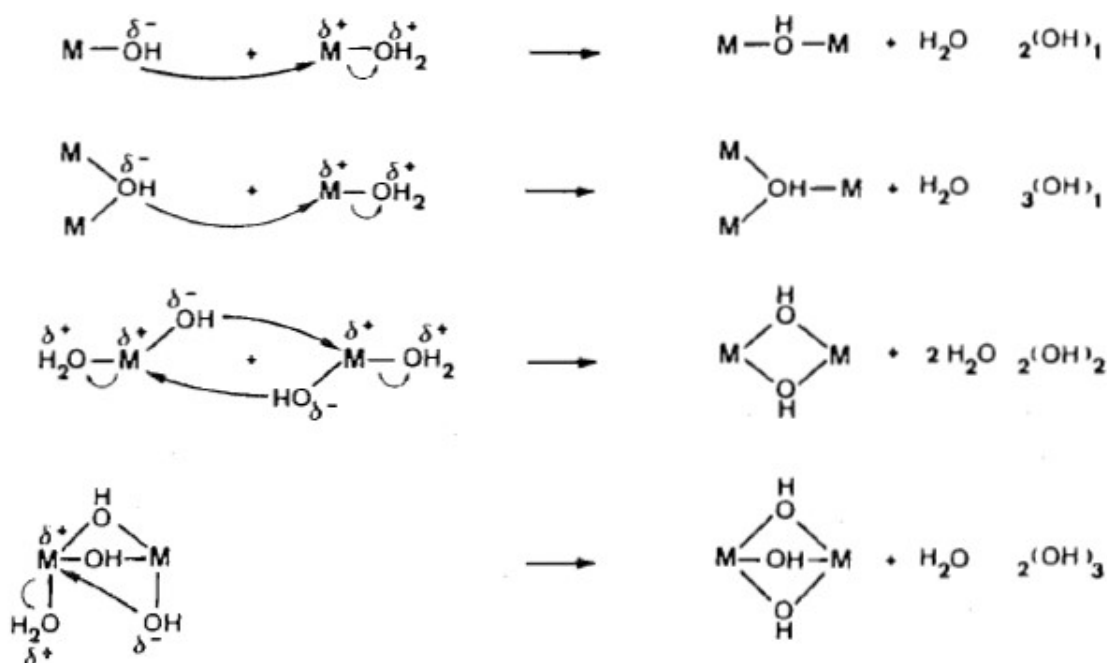
Ou



Por definição, as reações de condensação produzem pequenas moléculas, tais como, água ou álcoois. Essas reações podem ocorrer continuamente formando cadeias poliméricas. Em último caso, essas cadeias poliméricas ainda podem reagir entre si, por meio do estabelecimento de ligações cruzadas, formando uma estrutura complexa tridimensional (BRINKER e SCHERER, 1990).

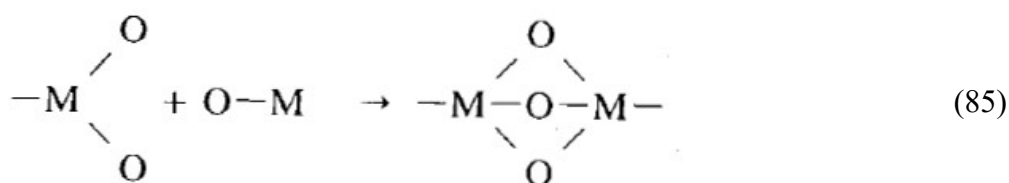
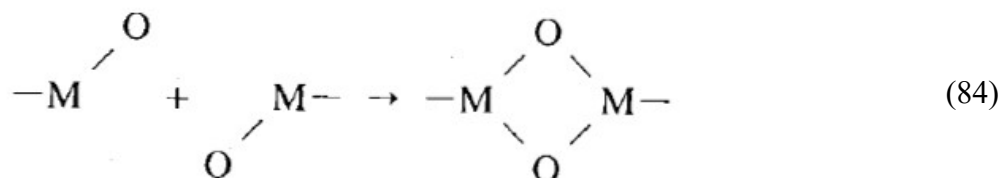
As reações de condensação podem se processar por dois tipos principais de reações. São elas: Olação e oxolação. A olação consiste no processo de condensação em que ligações do tipo *hidroxi* são formadas entre dois centros metálicos. Na maioria dos casos, esse processo ocorre via mecanismos de substituição nucleofílica, onde, o grupoamento *hidroxi* é o nucleófilo e a molécula de H₂O, o grupo de saída. Na **figura 33** estão apresentados alguns mecanismos de substituição nucleofílica que ocorrem no processo de olação (HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995) (BRINKER e SCHERER, 1990).

Figura 33 – Exemplos de mecanismos de olação.

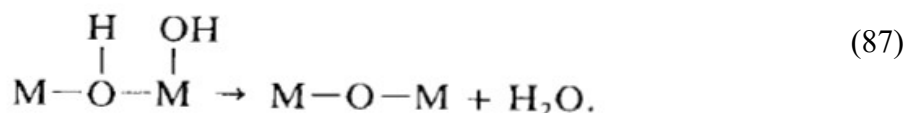
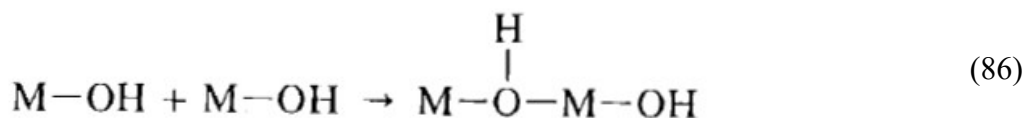


Fonte: (HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995) (BRINKER e SCHERER, 1990).

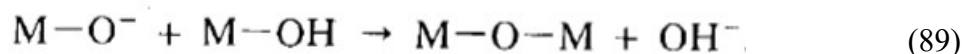
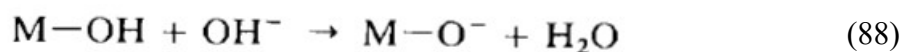
Reações de oxolação compreendem àquelas em que ligações do tipo (-O-) são formadas entre dois centros metálicos. Espécies químicas contendo ligações “oxo” são formadas a partir de reações do tipo “adição nucleofílica”.



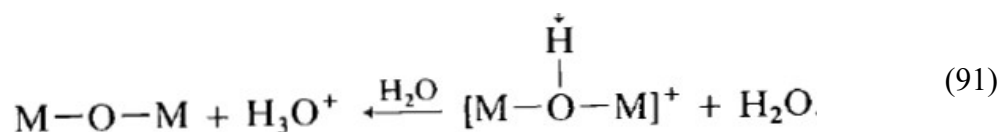
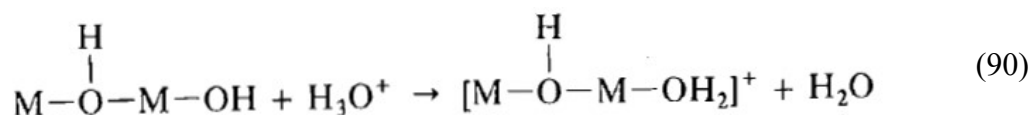
Essas reações do tipo *adição nucleofílica* ainda podem ocorrer em duas etapas, formando ligações “oxo”, a partir de precursores do tipo *oxohidroxo*.



Brinker (1990) propõe que as reações de oxolação são favorecidas via catálise básica, cujo efeito consiste na desprotonação de grupos hidroxilo, dando origem a nucleófilos fortes.



Etapas subsequentes, de acordo com o mesmo autor, ocorrem via catálise ácida.

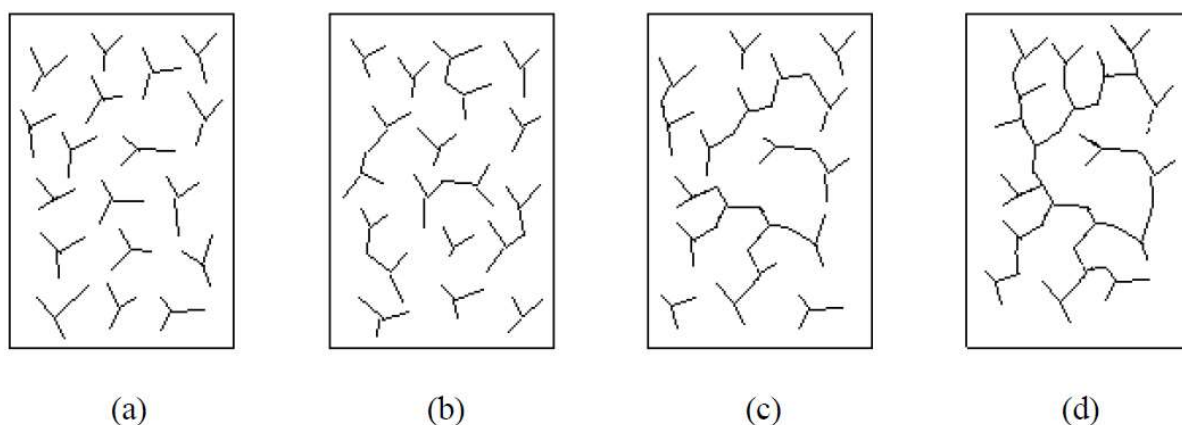


As reações de oxolação, quando comparadas com as de olação, ocorrem numa ampla faixa de pH.

4.2 Transição sol-gel

A transição sol-gel é um fenômeno em que o gel é produzido a partir do estabelecimento de ligações entre partículas ou entre espécies moleculares de um sol de partida (suspensão coloidal ou uma solução). Como resultado, tem-se a formação de uma rede tridimensional sólida. De acordo com o modelo de Flory-Stockmayer, a transição sol-gel pode ser tratada como uma transformação de fase cuja *gelatinização* ocorre por um processo de ramificação polimérica (HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995). A representação ilustrativa da transição sol-gel está apresentada na **figura 34**.

Figura 34 – Representação ilustrativa da transição sol-gel.



Fonte: (RONCHIN, 2001).

Outra abordagem consiste na descrição da transição sol-gel por meio de modelos de percolação de sítios ou formação de ligações. Segundo esse modelo, a formação de uma ligação, de maneira aleatória, é um evento que tem uma certa probabilidade de ocorrência. Acima de um valor crítico p_c , tem-se a formação de um número muito grande e contínuo de ligações de

modo que p_c é definido, portanto, como o ponto de gelificação. Em termos experimentais, a transição sol-gel pode ser obtida a partir de propriedades reológicas. Especificamente, medidas de viscosidade, η , ou do módulo de elasticidade, G , são empregados para essa finalidade (HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995).

$$\eta = (t_g - t)^{-k} \quad (92)$$

Ou,

$$G = (t_g - t)^t \quad (93)$$

Onde,

t_g - corresponde ao tempo para se atingir o estado gel;

Segundo (ILER, 1979), o ponto de gel é definido fenomenologicamente como a situação em que o volume do microgel ocupa 50% do volume total do sistema. Esse volume pode ser definido pela seguinte equação de Drooney:

$$\ln(\eta_r) = \frac{2,5C}{[(1 - K_1)C]} \quad (94)$$

Onde,

K_1 - é uma constante;

η_r - corresponde a viscosidade relativa definida como a razão entre a viscosidade do gel e do sol;

C - é a fração volumétrica de gel presente.

De acordo com HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI (1995), o ponto de gelatinização pode ainda ser determinado por meio do comportamento viscoelástico do sistema em função do gradiente de cisalhamento. Para cada frequência, ω , o módulo de elasticidade, G , é expresso por:

$$G(\omega) = G'(\omega) + G''(\omega) \quad (95)$$

Onde,

$G'(\omega)$ - é o módulo de estocagem, sendo a componente em fase;

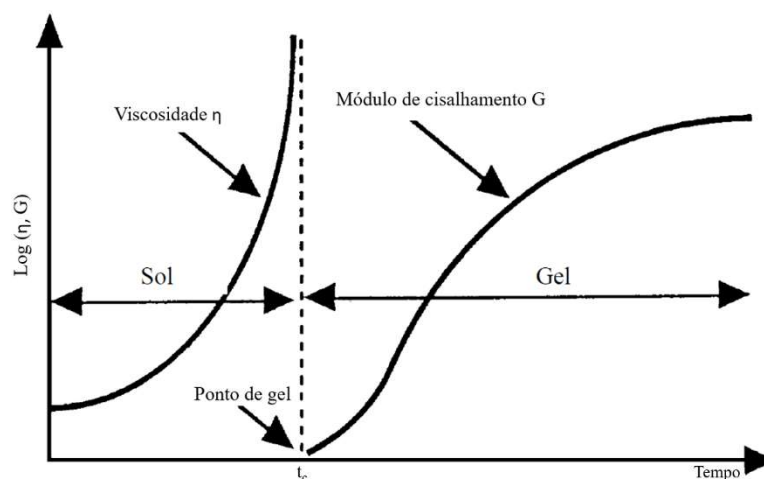
$G''(w)$ – corresponde ao módulo de perda, sendo a componente em oposição à fase;

A componente elástica do sistema é dada por G' enquanto que o módulo de perda G'' é função da componente viscosa. Sendo assim, o ponto de gelificação, ou tempo de gelatinização t_g , é definido como o momento no qual há formação de uma rede tridimensional de partículas interligadas capaz de suportar *elasticamente* um cisalhamento. O ponto de gel localiza-se, via de regra, no valor máximo do fator de perda ($\tan\delta$).

$$\tan(\delta) = \frac{G'}{G''} \quad (96)$$

No caso dessa definição, o ponto de gel é um estado viscoelástico particular em que a viscosidade cresce indefinidamente em função do tempo, enquanto que $G(w)$ tende assintoticamente ao valor nulo, como demonstrado na **figura 35**. O que se tem, portanto, é uma transformação progressiva de um líquido Newtoniano em um sólido que obedece a lei de Hooke (HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995).

Figura 35 – Representação esquemática da evolução da viscosidade η e do módulo de elasticidade G com o tempo de gelatinização.



Fonte: (HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995).

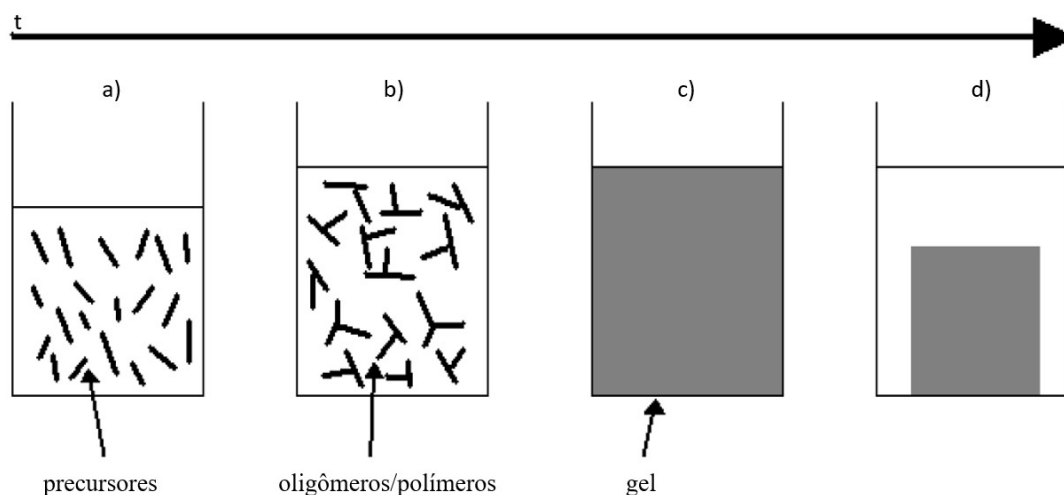
4.3 Envelhecimento e secagem dos geis

A estrutura inicial do gel, levando-se em consideração as primeiras etapas de condensação, compreende uma estrutura tridimensional cujos os poros estão preenchidos por

moléculas de água e álcool. Com o progresso das reações químicas (de condensação, principalmente), atinge-se o ponto de gel e, o material resultante, apresenta maior rigidez e a estrutura tridimensional mais compacta. O conceito de *envelhecimento*, portanto, consiste nesse processo de obtenção de um gel cada vez mais rígido em função do grau de avanço das reações químicas inerentes a esse processo. Processos de dissolução e reprecipitação podem mudar a estrutura e organização dos poros. Além disso, separações de fase também podem ser verificadas nos sistemas sólido-líquido, líquido-líquido e sólido-sólido.

No início do processo de secagem, o gel sólido “encolhe” na mesma proporção do volume de líquido evaporado. Na sequência, a estrutura torna-se mais rígida ao ponto de o líquido deixar a estrutura concomitantemente ao preenchimento dos poros com ar. A evolução do sistema durante os processos de gelatinização, envelhecimento e secagem está apresentado na **figura 36**. Em (a) tem-se a solução precursora representada. Em (b) e (c), observa-se o aumento do volume do sistema em virtude da eliminação de moléculas de água e álcoois. Após o ponto de gelatinização, tem-se a evaporação de líquido do interior da estrutura (moléculas alocadas em poros e interstícios) e a redução do número e tamanho de poros acarretado, assim, na contração do gel sólido (d).

Figura 36 – Evolução temporal do sistema durante os processos de gelatinização, envelhecimento e secagem.



Fonte: (RONCHIN, 2001).

Parâmetros como temperatura e tempo de reação influenciam o processo de envelhecimento. Sabe-se ainda que há mudanças na maior parte das propriedades físico-químicas no decorrer desse processo de envelhecimento do gel. Segundo Hench e West (1990),

geis inorgânicos são materiais viscoelásticos que respondem a uma carga (tensão de cisalhamento) com a deformação elástica instantânea e viscosa contínua ($\tau = -\mu \frac{dv}{dx}$). Uma vez que as reações de condensação criam ligações cruzadas entre cadeias poliméricas, a rigidez do sol tende a aumentar com o tempo/avanço das reações e o gel, conseqüentemente, evolui para um sistema rígido.

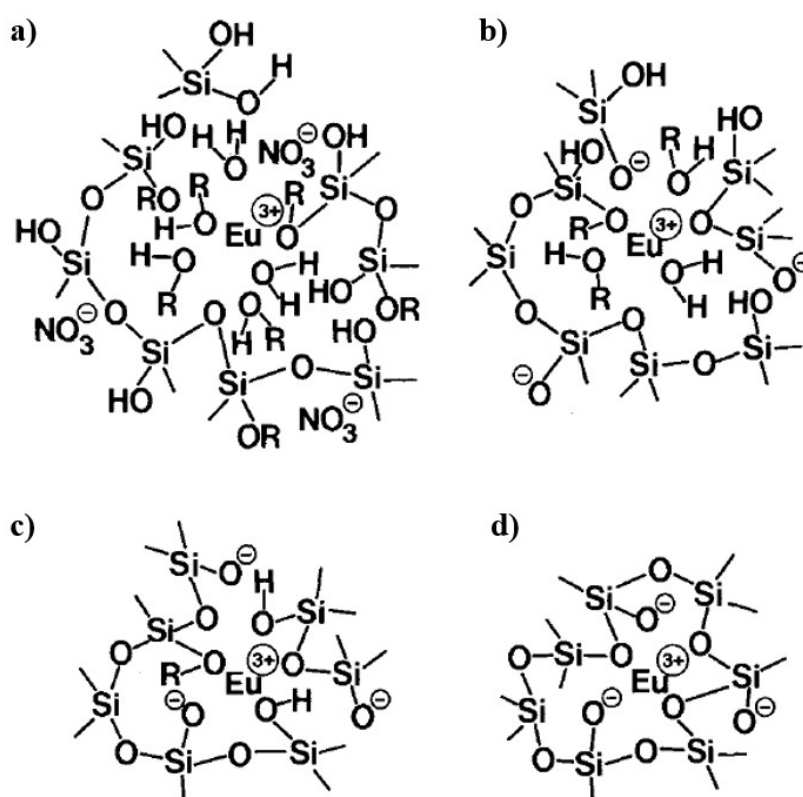
4.4 Densificação

Segundo o “livro de ouro” da IUPAC, o termo densificação é definido como o processo de remoção de impurezas e eliminação de poros de um xerogel para a formação de um material com densidade mais próxima possível da forma “bulk”. Segundo HENCH; West (1990), densificação consiste no aumento de densidade de um material em decorrência do decréscimo da fração volumétrica de poros (V_v). Genericamente, o processo de densificação de um gel ocorre em temperaturas entre 1000 e 1700 °C (HENCH e VASCONCELOS, 1990) (HENCH, 1999).

A evolução estrutural do processo sol-gel pode ser averiguada por meio do estudo espectroscópico de materiais na forma “bulk” ou na forma de filmes finos, dopados com íons Eu^{3+} (vide seção 2.4). Sabe-se que o íon Eu^{3+} pode ser usado como sonda estrutural já que a análise das transições (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$, $J = 0, 1, 2, 4$ e 6) dá indícios de como esses íons estão alocados e distribuídos no interior do material. Como consequência, é possível estimar a estrutura local dos géis e a evolução do mesmo com o aumento da temperatura de tratamento térmico (BOUJAJ et al., 1994). Quando os íons Eu^{3+} estão inseridos numa matriz de sílica, o número de coordenação relacionados aos ligantes *oxigênio* pode variar de 6 até 9. Desta forma, espera-se que haja a contração local da estrutura uma vez que a matriz de sílica tende a se estruturar em inúmeros tetraedros do tipo $(\text{SiO}_4)^{4-}$ interconectados e com distorções diversas (CAMPOSTRINI et al., 1992). Mesmo com essas distorções de curto alcance da rede de sílica em relação aos íons Eu^{3+} nela inseridos, o uso desses íons terras raras como sondas estruturais ainda é uma excelente ferramenta para monitorar o processo de densificação de géis com o aumento das temperaturas de tratamento térmico. Campostrini et al. (1992) estudou géis de sílica dopados com íons Eu^{3+} . Uma vez finalizada as sínteses, os sois resultantes foram mantidos em temperatura ambiente durante 60 dias para a formação de géis transparentes na forma de mononitos cilíndricos rígidos. Esses monolitos foram tratados termicamente a uma taxa de aquecimento de 6 °C/min em diferentes temperaturas até 1000 °C. O autor faz menção para a

análise das larguras de banda da emissão relacionada à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ que apresenta alguma força de oscilador em sistemas de baixa simetria (C_s , C_n e C_{nv}) (vide **figura 7**). Essa transição não apresenta estrutura interna, ou seja, há apenas uma única possibilidade de transição [$2J + 1 = (2 \times 0) + 1 = 1$]. Assim, a largura a meia altura da banda de emissão relativa a essa transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ dá indícios da distribuição de energias dos diferentes sítios em que os íons Eu^{3+} estão alocados. Observou-se um alargamento da banda de emissão referente a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ em função do aumento da temperatura de tratamento térmico. Segundo o mesmo autor, durante o processo de densificação, que é finalizado em temperatura próximas a $250\text{ }^\circ\text{C}$, os íons Eu^{3+} deixam de estar ligados a moléculas de água e solvente e estabelecem novas ligações com grupos hidroxil e etoxil dos grupos silanois. A representação ilustrativa de como os íons estão alocados na matriz de sílica, tratada termicamente em diferentes temperaturas está apresentada na **figura 37**.

Figura 37 – Representação ilustrativa dos diferentes ambientes químicos da estrutura de sílica em que os íons Eu^{3+} estão inseridos em função da temperatura de tratamento químico. Em (a) a estrutura do gel hidratado (*wet gel*), (b) gel tratado a $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$, (c) $T > 200\text{ }^\circ\text{C}$ e (d) gel completamente densificado.



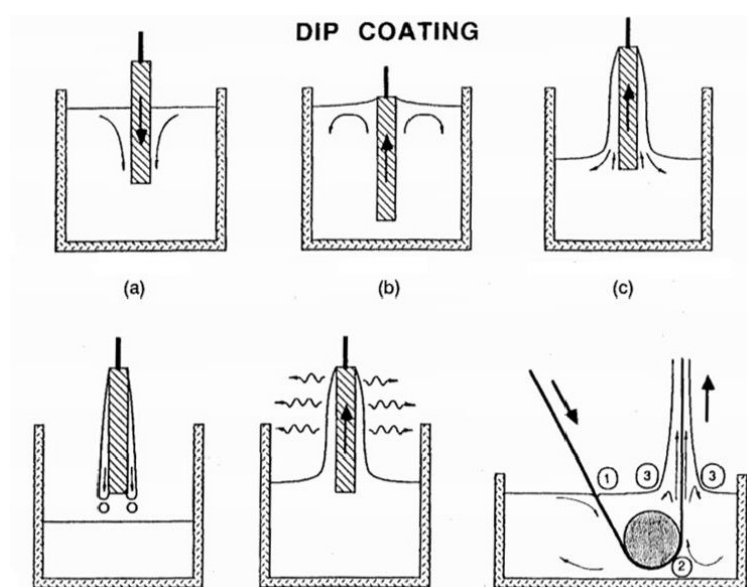
Fonte: (CAMPOSTRINI et al., 1992).

Segundo Boujaj et al. (1994), vidros dopados com íons Eu^{3+} , tratados em várias temperaturas durante 10 h e com taxa de aquecimento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$, apresentam perfis de emissão diferentes. Tomando a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, o autor averigou o aumento da largura de banda para as amostras tratadas em temperaturas crescentes de 200 até 1050°C . Segundo os mesmos autores, esse aumento da largura de banda está relacionado com a remoção de moléculas de solvente do “gel molhado” (termo comumente verificado na literatura como “wet gel”) e também em virtude das reações de policondensação (formação de ligações cruzadas entre cadeias/oligômeros de sílica). Tem-se então a evolução de um sistema correlato a um *wet gel* (com inúmeros osciladores -OH) a um sistema densificado.

4.5 Técnicas de deposição por imersão (*dip-coating*)

A deposição de filmes finos pode ser obtida pelo método de imersão (do inglês, *dip-coating*). Nesse método, o substrato é mergulhado na vertical, em relação à superfície da solução de deposição, com velocidade de descida do substrato constante, U_0 . Tal método de deposição pode ser classificado em cinco etapas. São elas: Imersão, início, deposição/secagem e drenagem. As etapas do processo de deposição por *dip-coating* bem como a representação do processo contínuo estão apresentadas na **figura 38**.

Figura 38 – Ilustração das etapas do processo de *dip-coating*: (a) Imersão, (b) início, (c) deposição e secagem, (d) secagem, (e) evaporação e (f) processo contínuo

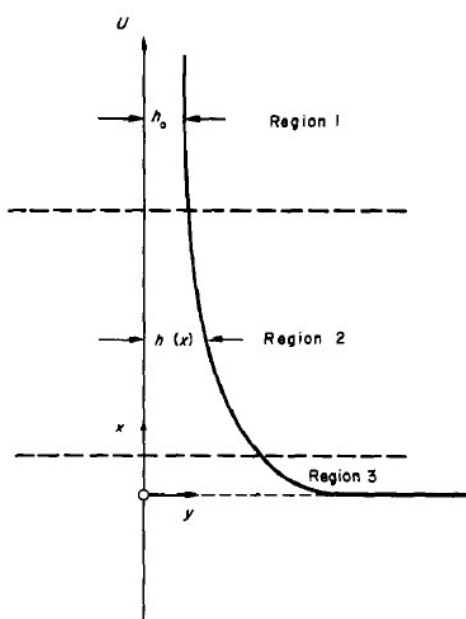


Fonte: (AQUINO, 2013) (BRINKER e SCHERER, 1990).

Durante a etapa de emersão do substrato (deposição/secagem), há um arraste de uma fina película (filme) do líquido (solução de deposição) juntamente com o substrato que ascende com velocidade também constante. A película aderente ao substrato apresenta forma de cunha nas proximidades da solução de deposição e termina com uma linha de secagem bem definida ao longo do substrato (BRINKER e SCHERER, 1990).

Considerando a solução de deposição como um fluido Newtoniano, pode-se considerar que o filme formado, adjunto ao substrato, como sendo laminar e estável. Segundo (SPIERS; SUBBARAMAN; WILKINSON, 1974), quatro forças devem ser levadas em consideração para a análise do perfil de cunha do filme a ser depositado. São elas: viscosa, gravitacional, tensão superficial e inercial. A partir de um modelo e da descrição matemática, o autor define o filme em três regiões. A *região 1* é a mais distante da interface solução-ar, onde a espessura do filme é constante a uma altura, h_0 , e as únicas forças envolvidas são a viscosa (arraste viscoso) e a gravitacional. A *região 2* apresenta espessura, h , variável com relação à altura, x , pra cima da interface solução-ar. Nessa região as forças viscosas, gravitacional e a tensão superficial devem ser levadas em consideração para a definição do modelo. Já a *região 3* é aquela próxima à interface solução/ar em que os efeitos de escoamento vertical são negligenciáveis e apenas a tensão superficial é considerada na descrição do modelo. A representação ilustrativa do modelo de filme depositado em um determinado substrato está apresentado na **figura 39**.

Figura 39 – Perfil do filme aderido à superfície do substrato em movimento de ascensão



Fonte: (SPIERS; SUBBARAMAN; WILKINSON, 1974).

Quando a viscosidade da solução, η , e a velocidade de ascensão do substrato são elevadas ao ponto de reduzir a curvatura do menisco, a espessura do filme depositado, h , é dada em função do balanço das forças viscosas (arraste viscoso) e da força gravitacional (ρgh) (BRINKER e SCHERER, 1990). Segue a equação resultante:

$$h = c_1 \left(\frac{\eta U_0}{\rho G} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (97)$$

Onde,

c_1 é aproximadamente 0,8 para fluidos Newtonianos.

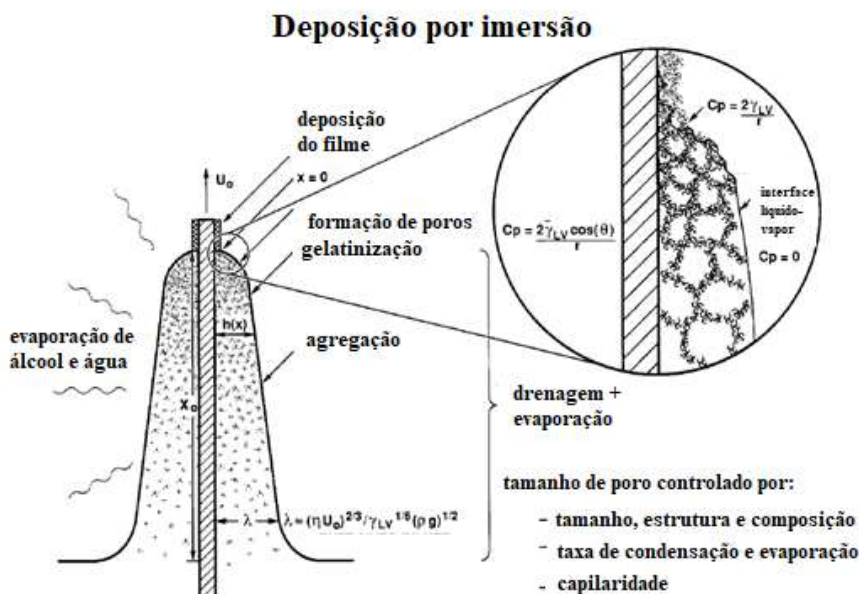
Quando a velocidade do substrato e viscosidade são baixas (frequentemente o caso dos filmes obtidos por processo sol-gel), esse balanço é governado pela relação entre o arraste viscoso e a tensão superficial líquido-vapor

$$h = 0,94 (\eta U_0)^{\frac{2}{3}} / (\gamma_{lv}^{\frac{1}{6}}) (\rho g^{\frac{1}{2}}) \quad (98)$$

Para o sol depositado, o processo de evaporação acarreta no aumento da concentração das espécies dispersas no filme. Esse aumento da concentração dos oligômeros propicia a formação da rede de sílica a uma velocidade maior que na contraparte na forma de “bulk”. Esse aumento de concentração das espécies químicas do filme pode acarretar na mudança de comportamento reológico do mesmo, passando de um fluido Newtoniano para, por exemplo, um filme, com características de um fluido tixotrópico (BRINKER e SCHERER, 1990).

O processo de drenagem pode ser dividido em duas etapas: com *taxa de evaporação constante* (TVC) e o período de *evaporação decrescente*. Durante o *período de evaporação constante*, a transferência de massa é limitada pelos processos convectivos para além do filme/gel, ao passo que durante o *período de evaporação decrescente* a transferência de massa é limitada pela permeabilidade do gel. A representação ilustrativa do processo de formação do filme por *dip-coating*, com as etapas de desenvolvimento da estrutura sol-gel, está apresentada na **figura 40**.

Figura 40 – Processo de deposição por imersão em estado estacionário com etapas sequenciais do desenvolvimento da estrutura sol-gel do filme.⁸



Fonte: (BRINKER et al., 1992).

Com a secagem do filme, tem-se a redução volumétrica do mesmo. Na verdade, o filme é confinado a área do substrato, ou seja, não é possível a contração do mesmo em relação à largura e comprimento. O que se tem, portanto, é a redução da espessura do filme depositado.

Quando o filme está solidificado e as tensões de qualquer natureza não podem mais ser dissipadas pelo escoamento, tensões originadas no plano do filme podem ser estimadas pela seguinte relação genérica:

$$\sigma = \left[\frac{E}{(1 - \nu)} \frac{f_s - f_r}{3} \right] \tag{99}$$

Onde,

E – é o módulo de Yong (Pa);

ν – razão de Poisson's;

f_s – fração volumétrica de solvente no ponto de solidificação;

f_r – fração volumétrica de solvente residual no filme seco.

⁸ As etapas de drenagem, acompanhada da evaporação do solvente bem como a evolução estrutural pelas reações de condensação, também estão demonstradas nessa figura.

Tensões internas altas no interior do filme acarretam o aparecimento de rachaduras. Essas rachaduras são indesejáveis quando se tem em mente a obtenção de guias de onda planares e concentradores solares luminescentes. Segundo BRINKER e SCHERER (1990), a espessura crítica, h_c , é da ordem de 0,5 a $1\mu\text{m}$, onde não se observa rachaduras ou o número destas não afetam, por exemplo, a qualidade óptica do guia de onda.

Capítulo 5 - Objetivos

5 Objetivos

O objetivo do presente trabalho é o desenvolvimento de sistemas binários $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$, $\text{SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ e $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$ dopados com íons terras raras para fins de aumento das eficiências de conversão do espectro solar em eletricidade por células solares à base de silício, principalmente.

Para tanto, é de suma importância investigar os processos de transferência de energia entre os íons dopantes, no caso dessa tese, entre íons $\text{Pr}^{3+}\text{-Pr}^{3+}$, $\text{Pr}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$, $\text{Tm}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ e $\text{Tm}^{3+}\text{-Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ em função da concentração destes e levando-se em consideração a influência das características estruturais e ópticas das matrizes, na forma de xerogéis e filmes finos (guias de onda).

5.1 Objetivos específicos

Os objetivos específicos são:

- Estudo estrutural e espectroscópico de xerogéis e filmes finos de $\text{SiO}_2\text{:Nb}_2\text{O}_5\text{:Pr}^{3+}\text{:Yb}^{3+}$ com proporção molar de Si:Nb de 70:30 e com razão fixa de dopantes de 1/4 (0,3 mol% / 1,2 mol%, 0,5 mol% / 2,0 mol% e 1,0 mol% / 4,0 mol%);
- Avaliação dos processos de transferência de energia entre pares de íons $\text{Pr}^{3+}\text{-Pr}^{3+}$ e $\text{Pr}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ em função da concentração de íons na matriz de $\text{SiO}_2\text{:Nb}_2\text{O}_5$ e determinação das eficiências de transferência de energia atreladas aos processos de conversão descendente;
- Avaliação dos processos de transferência de energia em amostras $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ tri-dopadas com íons $\text{Er}^{3+} : \text{Tm}^{3+} : \text{Yb}^{3+}$;
- Análise estrutural e espectroscópica de xerogéis e guias de onda de $\text{SiO}_2\text{:Ta}_2\text{O}_5$ co-dopados com íons Tm^{3+} e Yb^{3+} , com proporção molar de Si:Ta de 70:30 e razão molar fixa de dopantes de 1/4 (0,3 mol% / 1,2 mol% e 0,5 mol% / 2,0 mol%);
- Estudo dos processos de conversão ascendente em função da concentração de íons Tm^{3+} e Yb^{3+} na mesma matriz de $\text{SiO}_2\text{:Ta}_2\text{O}_5$;
- Avaliação dos processos de transferência de energia entre pares de íons $\text{Pr}^{3+}\text{-Pr}^{3+}$ e $\text{Pr}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ em função da concentração de íons na mesma matriz de $\text{SiO}_2\text{:Ta}_2\text{O}_5$;
- Desenvolvimento de guias de onda de $\text{SiO}_2\text{:HfO}_2$ dopados com íons Eu^{3+} visando aplicações como concentradores solares luminescentes;
- Desenvolvimento de guias de onda de $\text{SiO}_2\text{:HfO}_2$ co-dopados com íons $\text{Pr}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ visando aplicações como concentradores solares luminescentes;

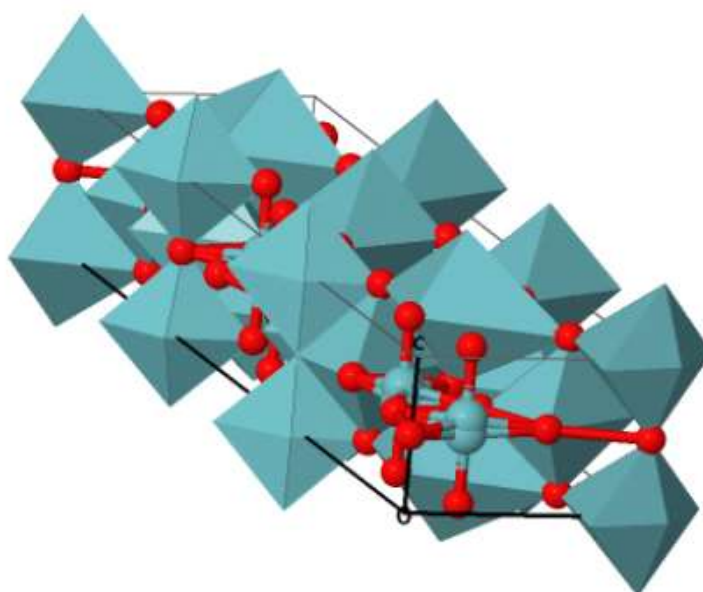
Capítulo 6 -
Xerogeis e guias de
onda de SiO₂:Nb₂O₅
dopados com íons
terras raras

6 Xerogeis e guias de onda de $\text{SiO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com íons terras raras

Sabe-se de antemão que a estrutura adotada pelo óxido de nióbio Nb_2O_5 depende do tratamento térmico e método de síntese (KO e WEISSMAN, 1990). As fases cristalinas comumente verificadas na literatura são a fase T, fase M e a fase H, no entanto, ainda é possível encontrar na literatura relatos a respeito das fases TT, B, N e P também para o Nb_2O_5 (NOWAK e ZIOLEK, 1999). De acordo com Ko e Weissman (1990), as temperaturas em que se observam transições de fase do óxido de nióbio variam em função de fatores como precursores, tipos de síntese, níveis de impureza, rampa de aquecimento e temperatura do tratamento térmico.

A fase T é caracterizada por apresentar célula unitária ortorrômbica com parâmetros de rede $a = 6,175$, $b = 29,175$ e $c = 3,930$ (JCPDS 01-071-0336). Levando em consideração a classificação em grupos espaciais cristalográficos, a fase T está inserida no grupo $Pbam$ e é caracterizada por apresentar cela unitária $\text{Nb}_{16,8}\text{O}_{42}$ constituída por 42 átomos de oxigênio e 16,8 átomos de nióbio. Sabe-se que oito átomos de nióbio ocupam octaedros distorcidos enquanto os outros oito compõem bipirâmides pentagonais. Os 0,8 átomos restantes de cada cela unitária fazem parte de interstícios e estão cercados por nove átomos de oxigênio (NOWAK e ZIOLEK, 1999). A ilustração representativa da cela unitária da fase T do óxido de nióbio está apresentada na **figura 41**.

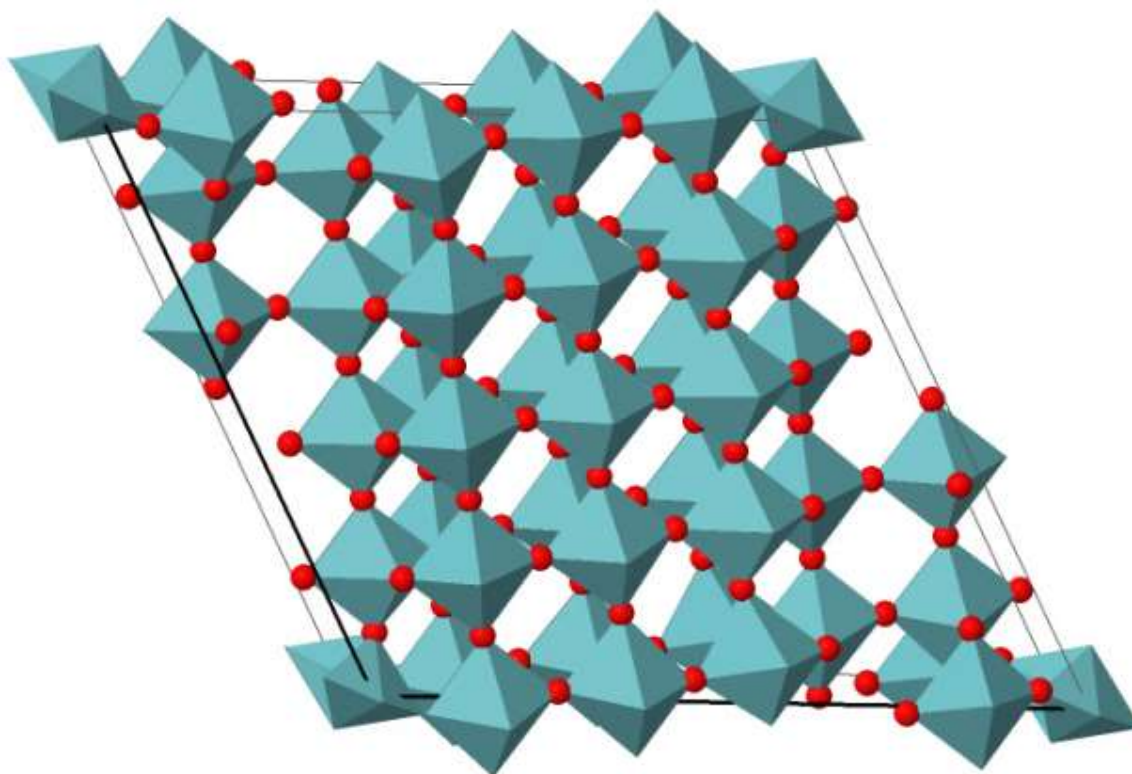
Figura 41 – Representação da fase T do óxido de nióbio Nb_2O_5 .



Fonte: Ilustração adaptada da base de dados Inorganic Crystal Structure Database (ICSD).

Já fase H é caracterizada por apresentar cela unitária monoclinica com parâmetros de rede $a = 21,153$, $b = 3,8233$ e $c = 19,35600$ com ângulos de $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 119,8^\circ$ e $\gamma = 90^\circ$ (JCPDS 01-071-0005) (KATO, 1976). De acordo com McConnell (1976), a fase H é formada por grupos de 3 por 4 e 3 por 5 octaedros de NbO_6 sendo que os octaedros de cada grupo estão unidos entre si pelos vértices. Segundo a mesma autora, os grupos de octaedros interligam-se através de compartilhamento de arestas. Cada cela unitária apresenta 1 átomo de nióbio dentre 28 em sítios tetraédricos (NOWAK e ZIOLEK, 1999). A ilustração representativa da fase H do óxido de nióbio está apresentada na **figura 42**.

Figura 42 – Representação da fase H do óxido de nióbio Nb_2O_5 .



Fonte: Ilustração adaptada da base de dados Inorganic Crystal Structure Database (ICSD).

A fase M é constituída por célula unitária monoclinica de parâmetros de rede $a = 22,100$, $b = 7,6380$, $c = 19,5200$ com ângulo $\beta = 118,30^\circ$ (JCPDS 00-019-0862). De acordo com Schafer; Gruehn; Schulte (1966), a correspondência entre a maior parte das reflexões observadas entre os difratogramas para as fases M e H pelo método do pó corrobora para assumir que as fases M e H apresentam estruturas semelhantes. Verifica-se que algumas

reflexões características apenas da fase M desaparecem a partir do tratamento térmico dessa fase. Assim, pode-se considerar que a fase M é precursora da fase H.

6.1 Avaliação do efeito da concentração dos íons Pr³⁺ e Yb³⁺

Nessa seção é apresentada a discussão dos resultados estruturais e espectroscópicos de nanocompósitos à base de SiO₂:Nb₂O₅ co-dopados com íons Pr³⁺ e Yb³⁺ e tratados termicamente a 900 e 1100 °C. Esses xerogéis foram sintetizados com relação molar Si:Nb de 70:30 e proporção molar de dopantes Pr³⁺/Yb³⁺ de ¼ (0,3% Pr³⁺:1,2% Yb³⁺, 0,5% Pr³⁺:2,0% Yb³⁺ e 1,0% Pr³⁺:4,0% Yb³⁺); denominados de S1, S2 e S3, respectivamente. Esses nanocompósitos foram obtidos via processo sol-gel. Guias de onda de mesma composição e teor de dopagem dos nanocompósitos também foram obtidos por meio da técnica de deposição por imersão (*dip-coating*). A influência da concentração de íons lantanídeos e também da temperatura de tratamento térmico foram avaliadas no que tange a processos de cristalização e também em relação às propriedades luminescentes. A caracterização óptica dos guias de onda também é discutida nesta seção.

6.1.1 Procedimento Experimental

6.1.1.1 Nanocompósitos de SiO₂:Nb₂O₅ co-dopados com íons Pr³⁺ e Yb³⁺

6.1.1.1.1 Preparação de sois de SiO₂:Nb₂O₅ co-dopados com íons Pr³⁺ e Yb³⁺

Os sois foram preparados baseando-se na metodologia sol-gel e nos conhecimentos prévios do presente grupo de pesquisa. Como precursores de Nb₂O₅ e SiO₂ foram utilizados o etóxido de nióbio (Aldrich – 99,95%) e o tetraetilortosilicato (Merck – 98%). Para a dopagem com íons lantanídeos foram utilizadas soluções etanólicas dos respectivos íons, no caso, PrCl₃ (0,1mol.L⁻¹) e YbCl₃ (0,1mol.L⁻¹). Essas soluções foram obtidas reagindo os respectivos óxidos com excesso de HCl até a completa dissolução do sólido. Após a dissolução, realizou-se a evaporação do ácido a 80 °C (mantendo um pH de aproximadamente 4 e troca de solvente; formando, assim, as respectivas soluções etanólicas. As soluções estoque foram padronizadas com EDTA de concentração 0,05 mol.L⁻¹.

Os sois com razão molar de Si+Nb = 70/30 foram sintetizados da seguinte forma. Inicialmente, preparou-se o precursor de sílica (sol 1) adicionando em um béquer o TEOS, etanol anidro e ácido clorídrico concentrado. A relação volumétrica utilizada de TEOS/HCl foi

de 50:1. O sol resultante foi mantido sob agitação e em temperatura ambiente. Vale salientar que a adição de ácido clorídrico concentrado no sol 1 é necessária para a promoção da catálise ácida.

Concomitantemente à síntese do sol 1, o precursor de nióbio (sol 2) foi preparado a partir da adição de 2-etoxietanol (Aldrich-99%) com o etóxido de nióbio respeitando a proporção volumétrica de 2-etoxietanol/etóxido de nióbio de 10:1. Ainda no mesmo béquer, adicionou-se como dopantes volumes previamente calculados das soluções etanólicas dos cloretos de lantanídeos, PrCl₃ (0,1 mol .L⁻¹) e YbCl₃ (0,1 mol .L⁻¹). O sol obtido foi mantido também em agitação e em temperatura ambiente.

Após o término do preparo do sol 1 e do sol 2, o conteúdo do sol 1 foi adicionado ao sol 2 juntamente com o volume previamente calculado de ácido clorídrico 0,27 mol .L⁻¹ (razão molar de 1:0,007 de TEOS/HCl). O sol resultante (sol 3) (com concentração total Si+Nb = 0,448 mol L⁻¹) foi mantido sob agitação durante 30 minutos, contados a partir da adição do sol 1 no sol 2. O sol final foi então filtrado em filtros MILLIPORE de 0,22 µm e mantido em repouso durante 16 horas. Após as 16 horas de envelhecimento do sol 3, iniciou-se o processo de deposição dos filmes.

6.1.1.1.2 Preparação dos filmes

Os sois previamente preparados e envelhecidos foram empregados na deposição de filmes em substratos de SiO₂/Si(100) tipo p. Esses substratos foram cortados com dimensões de aproximadamente 1 cm de largura por 3 cm de comprimento.

Para o processo de deposição, empregou-se a técnica de *dip-coating* com velocidade de elevação e descida do substrato de 30 mm/min e tempo de imersão de 30 segundos. Os filmes obtidos em cada deposição foram tratados termicamente a 900 °C durante 1 minuto. Esse processo de deposição seguido de tratamento térmico foi repetido 50 vezes.

6.1.1.1.3 Preparação dos nanocompósitos de SiO₂:Nb₂O₅ co-dopados com íons Pr³⁺ e Yb³⁺

Os sois foram primeiramente utilizados para a deposição dos filmes em substratos de SiO₂/Si(100) tipo p. Finalizado o processo de deposição, os conteúdos dos sois remanescentes foram mantidos em temperatura ambiente visando à eliminação do solvente e, por conseguinte,

formação dos xerogéis. Os xerogéis foram macerados e tratados termicamente a 900 e 1100 °C durante 10 horas com rampa de aquecimento de 1 °C/min.

6.1.1.1.4 Difração de raios X

Os nanocompósitos de SiO₂:Nb₂O₅ dopados com diferentes proporções de íons Pr³⁺ e Yb³⁺ na forma de pós foram submetidos às análises de difração de raios X utilizando um difratômetro Siemens-Bruker D5005 com radiação de CuK (alfa) com $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, monocromador de grafite com passo de 0,02/s e com 2θ variando de 20 a 90°.

6.1.1.1.5 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos utilizando o espectrômetro ABB Bomem MB102 series, coletados na região de 4000 a 400 cm⁻¹ com resolução espectral de 2 cm⁻¹. As pastilhas de KBr /amostra foram obtidas macerando 100 mg de KBr, previamente seco, juntamente com 1 mg de amostra. O conteúdo macerado foi colocado em um pastilhador e submetido a uma pressão de aproximadamente 10 toneladas.

6.1.1.1.6 Espectroscopia de Fotoluminescência

Os espectros de emissão e excitação das amostras de SiO₂:Nb₂O₅, Si:Nb =70:30 dopadas com 0,3%Pr³⁺:1,2%Yb³⁺, 0,5%Pr³⁺:2,0%Yb³⁺ e 1%Pr³⁺:4%Yb³⁺ e tratadas termicamente a 900 e 1100 °C foram coletados em espectrofluorímetros com as seguintes especificações:

- Espectrofluorímetro FluoroLog-3 Horiba Jobin Yvon com detector fotomultiplicadora na região do infravermelho próximo. A excitação foi realizada com lâmpada de xenônio com potência de 450 W. Estas medidas foram realizadas no laboratório de Química de Materiais da Universidade de Franca.
- Espectrofluorímetro FluoroLog 3 Horiba-Jobin Yvon SPEX TRIAX 550 com lâmpada de xenônio de 450 W, câmara de CCD SPEX Sunapse. Essas medidas foram realizadas no laboratório de Terras Raras localizado no departamento de química da Universidade de São Paulo - Ribeirão Preto.

6.1.1.1.7 Caracterização óptica dos guias de SiO₂-Nb₂O₅ co-dopados com íons Pr³⁺ e Yb³⁺

Para a caracterização óptica dos filmes de SiO₂:Nb₂O₅ co-dopados com íons Pr³⁺ e Yb³⁺, foi utilizado o equipamento Metricon, modelo 2010, com polarizações nas componentes transversal elétrica e transversal magnética, um laser com comprimento de onda de 632,8 nm e um prisma cujo índice de refração é de 1,9648. Com essa técnica foi possível obter dados de índice de refração, espessura, modos e ângulos de propagação dos guias de onda.

6.1.2 Resultados e Discussão

6.1.2.1 Xerogeis e guias de onda de SiO₂: Nb₂O₅ co-dopados com íons Pr³⁺ e Yb³⁺

6.1.2.1.1 Difractometria de raios - X

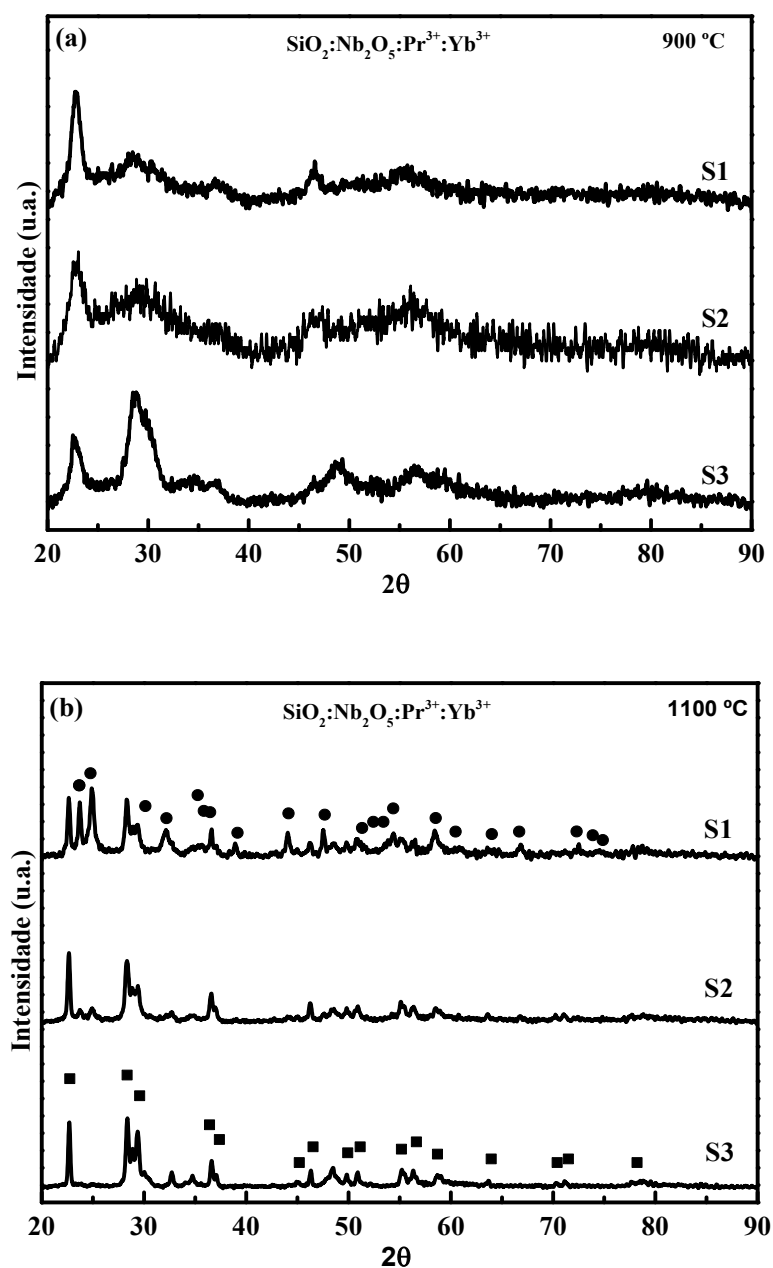
Os difratogramas de raios X dos nanocompositos S1, S2 e S3 tratados termicamente a 900 e 1100 °C estão demonstrados na **figura 43 (a) e (b)**, respectivamente. Analisando os difratogramas é possível observar dois halos com máximos em 22° e 29°, referentes aos conjuntos de planos (001) e (131), que também são observados na fase T do Nb₂O₅. Assim, em todas as amostras tratadas a 900 °C evidencia-se o início de cristalização da fase T do Nb₂O₅ (AQUINO, 2013) (AQUINO et al., 2014). Vale ressaltar que há contribuição do padrão de difração da sílica amorfa em todos os difratogramas das amostras tratadas termicamente a 900 °C. Conforme descrito na base de dados JCPDS – n° 029-0085, o padrão de difração da sílica amorfa é caracterizado pela presença de um halo entre 20° e 42 ° 2 θ .

Em relação aos difratogramas da **figura 43 (b)**, observam-se picos mais finos, bem resolvidos e com uma menor relação sinal/ruído se comparado com os difratogramas das mesmas amostras tratadas a 900 °C (**figura 43 - a**). A menor relação sinal ruído está relacionada com a maior cristalinidade do Nb₂O₅ contido nas amostras tratadas a 1100 °C.

Os difratogramas dos nanocompósitos S2 e S3 tratados termicamente a 1100 °C apresentam a maior parte das reflexões correspondentes à fase T do pentóxido de nióbio. No entanto, verificam-se alguns picos cristalográficos de baixa intensidade que não estão em concordância com a fase T, mas sim com a fase M. Já para a amostra S1, a discordância entre o perfil do difratograma com a fase T é ainda mais acentuada. Notam-se picos de maior intensidade em 23,7 e 24° referentes à fase M além de outros picos de menores intensidades também relativos à fase M. Esses resultados indicam que o tratamento térmico a 1100 °C induz o início de uma mudança de fase para a amostra S1. Como relatado por Ko; Weissman (1990),

a presença de impurezas afeta a temperatura em que se observam mudanças de fase do pentóxido de nióbio. Em trabalhos anteriores do presente grupo de pesquisa, observou-se a necessidade de submeter as amostras de $\text{SiO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ a uma maior temperatura de tratamento térmico para obtenção da mesma fase cristalina do Nb_2O_5 puro (AQUINO, 2013) (PEREIRA, 2012).

Figura 43 – Difratogramas dos nanocompósitos S1, S2 e S3 tratados termicamente a (a) 900 °C e (b) 1100 °C. As principais reflexões da fase T (■) e da fase M (●) estão também indicadas.



Fonte: Autor (W. C. Muscelli)

6.1.2.1.2 Espectroscopia vibracional

Os espectros de infravermelho dos nanocompositos S1, S2 e S3 tratados termicamente a 900 e 1100 °C estão apresentados nas **figuras 44 (a) e (b)**. Analisando os espectros, observam-se bandas em 466 e 811 cm⁻¹ para todas as amostras. Segundo Innocenzi (2003), bandas próximas a 466 cm⁻¹ podem ser atribuídas ao modo vibracional transversal óptico (TO) do tipo “rocking” perpendiculares ao plano que contém os grupos (Si-O-Si). Já as bandas próximas de 800 cm⁻¹ são atribuídas ao estiramento simétrico da componente óptica transversal (TO) (ν_s Si-O-Si) do átomo de oxigênio ao longo do eixo que é bissetriz do ângulo (Si-O-Si) (INNOCENZI, 2003).

Verifica-se também (**figura 44 - a**) a presença de bandas em 1086 e 1237 cm⁻¹. A banda em 1070 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento assimétrico (ν_{ass} Si-O-Si) da componente óptica transversal (TO). Essa banda é acompanhada de um ombro em aproximadamente 1200 cm⁻¹ que é atribuída ao modo longitudinal óptico (LO) do mesmo estiramento assimétrico (ν_{ass} Si-O-Si) (INNOCENZI, 2003).

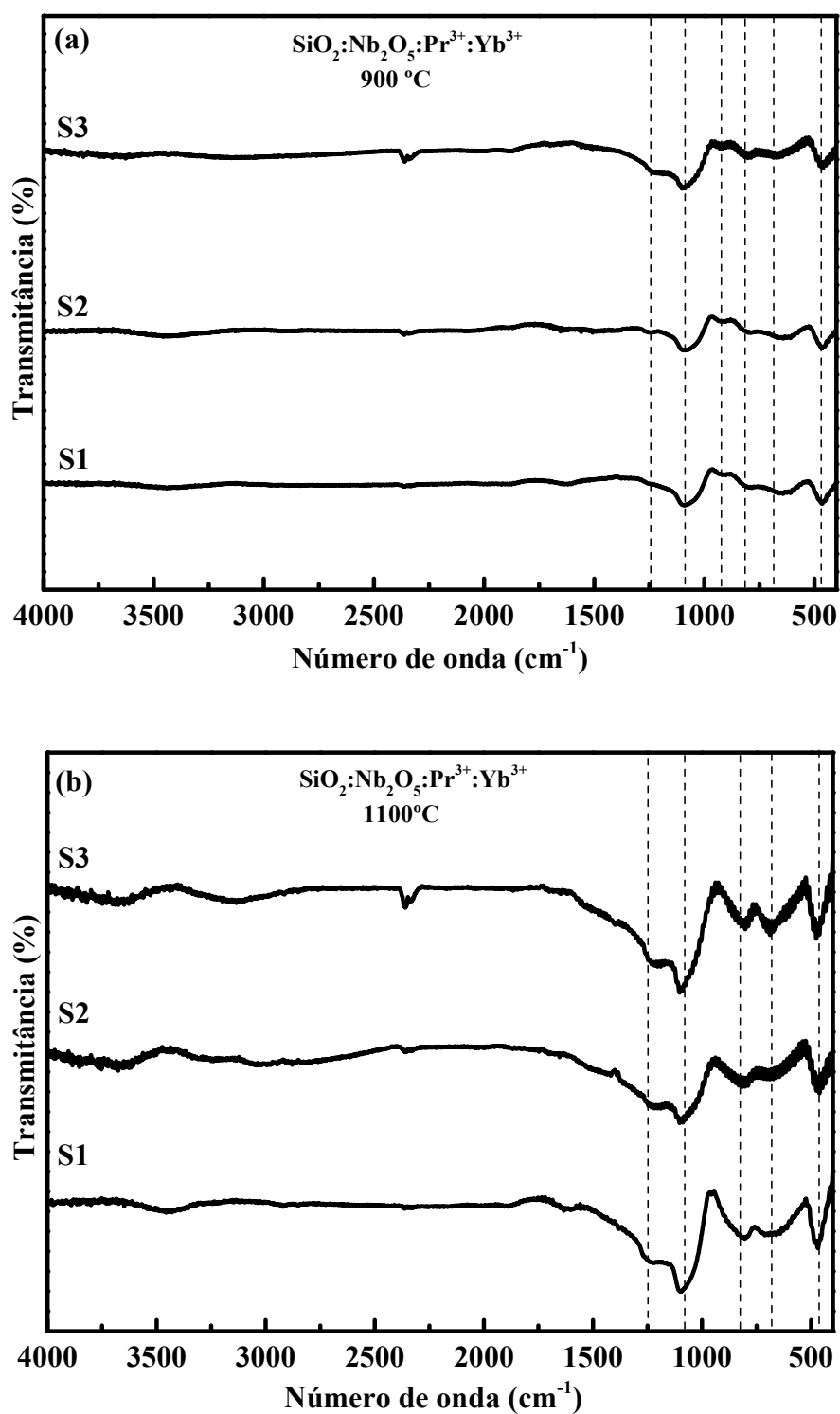
Francisco e Gushikem, (2002) relatou a síntese e caracterização de sistemas SiO₂:Nb₂O₅ preparados pelo método sol-gel. Os espectros de infravermelho de amostra de sílica pura tratada a 1000 °C apresentam uma banda na região de 976 cm⁻¹ que é atribuída aos estiramentos da ligação Si-OH. Para as mesmas amostras tratadas termicamente a 1100 °C, observou-se o decréscimo da intensidade dessa banda referente aos estiramentos Si-OH. Segundo o mesmo autor, para amostras com quantidades crescentes de nióbio, observou-se o deslocamento da banda de 976 cm⁻¹ para 952 cm⁻¹ que é um indicio de formação de ligações Si-O-Nb. Trabalhos anteriores realizados pelo presente grupo de pesquisa demonstram o deslocamento dessa banda também para menores números de onda para amostras com quantidades crescentes de nióbio. Aquino (2013) relatou que para sistemas (100-x) SiO₂:xNb₂O₅ o deslocamento da banda foi de 950 cm⁻¹ para 925 cm⁻¹ com o aumento da proporção em mol (%) de nióbio de 10 para 50%. Esse deslocamento da banda para menores números de onda é um indicativo da formação de ligações Si-O-Nb.

Os espectros dos nanocompósitos S1, S2 e S3 tratados termicamente a 900 °C apresentam uma banda em aproximadamente 924 cm⁻¹, que é um indicio da formação de ligações Si-O-Nb. Nas mesmas amostras tratadas a 1100 °C, esta banda em 924 cm⁻¹ não aparece claramente isolada uma vez que se observa também a variação na intensidade e na forma das bandas entre 920 a 500 cm⁻¹.

Quando o nióbio está coordenado na forma de bipirâmides pentagonais (D_{5h}), 8 modos normais de vibração são ativos em relação à espectroscopia de absorção na região do infravermelho (PEREIRA, 2012). Já para o nióbio em sítios de simetria octaédrica (O_h), observam-se 6 modos ativos no infravermelho. A distorção desses grupos octaédricos e bipirâmides pentagonais pode gerar um número ainda maior de modos vibracionais ativos no infravermelho (PEREIRA, 2012). Observando os espectros de infravermelho das amostras tratadas termicamente a 1100 °C, é possível verificar a variação na forma e na intensidade das bandas referentes ao estiramento das ligações Si-O-Si (800 cm^{-1}) e também ao estiramento das ligações Nb-O-Nb (686 cm^{-1}). O alargamento das bandas em 800 e 924 cm^{-1} é resultante dos inúmeros sítios de simetria ocupados pelo nióbio já que as amostras tratadas termicamente a 1100 °C apresentaram difratogramas com reflexões correspondentes à fase T do pentóxido de nióbio e alguns picos cristalográficos de baixa intensidade referentes à fase M (vide **figura 43 - b**).

Ainda com relação aos espectros demonstrados na **figura 44 (a)**, nota-se que a banda relacionada com o estiramento das ligações O-H ($\sim 3500\text{ cm}^{-1}$) praticamente está ausente em todos os espectros. Desta forma, a ausência dessa banda é um indicativo de que o tratamento térmico a 900 °C acarretou na eliminação de praticamente todos os grupos -OH (ARONNE, et al., 2007). Bandas na região entre $740\text{-}580\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas a estiramentos de grupos Nb-O-Nb que se sobrepõem a bandas referentes a grupos Si-O-Si na região entre 800 a 450 cm^{-1} .

Figura 44 – Espectros de infravermelho dos nanocompósitos S1, S2 e S3 tratados termicamente a (a) 900 °C e (b) 1100 °C.



Fonte: Autor (W. C. Muscelli)

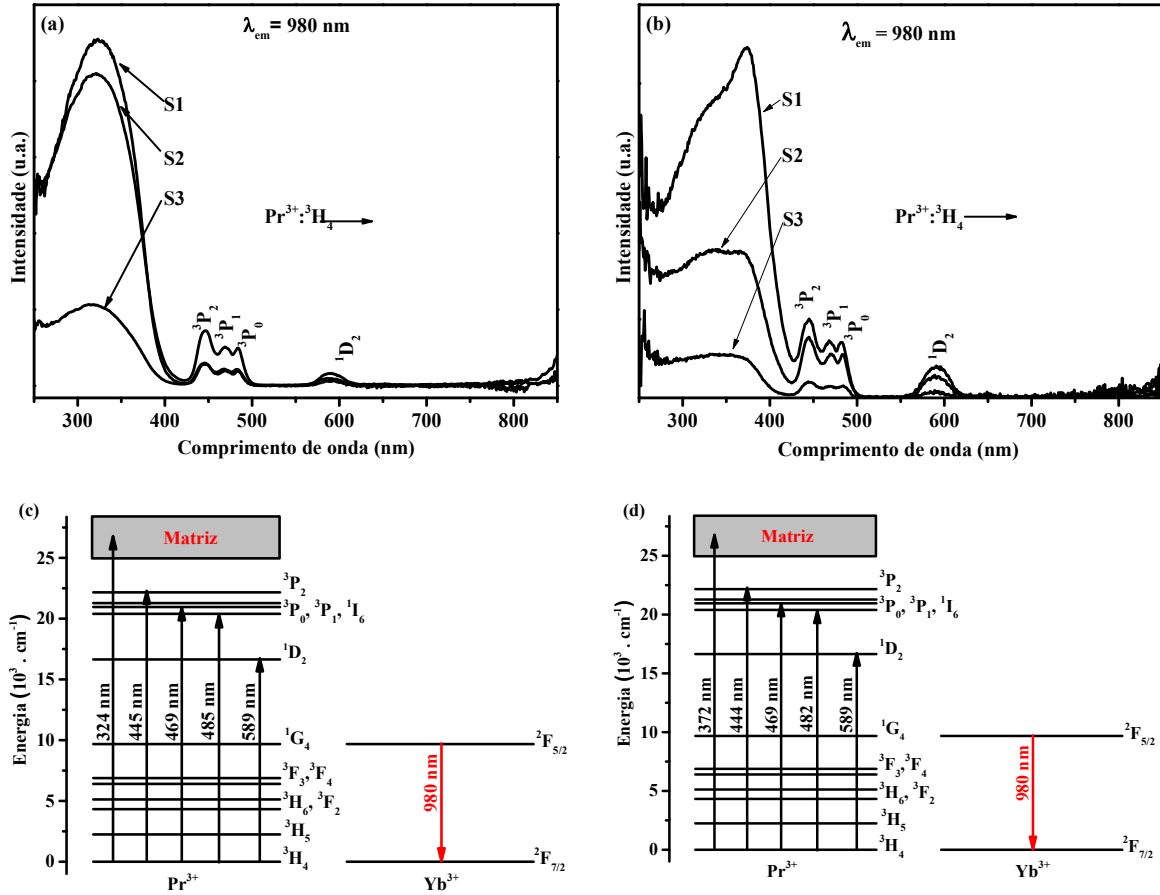
6.1.2.1.3 Espectroscopia de fotoluminescência

Nas **figuras 45 (a) e (b)** estão apresentados os espectros de excitação, monitorando a emissão em 980 nm, dos nanocompósitos S1, S2 e S3 tratados termicamente a 900 e 1100 °C, respectivamente. Na **figura 45 (a)**, uma banda larga e intensa com máximo em 324 nm foi observada em todos os espectros e pode ser atribuído à absorção pela matriz de $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$. Em trabalhos anteriores do presente grupo de pesquisa, obteve-se um valor de energia *de band gap* de 3,65 eV para guias de onda de composição $70\text{SiO}_2\text{:}30\text{Ta}_2\text{O}_5$ dopados com íons Er^{3+} , (AQUINO et al., 2013). Também foram observadas bandas em aproximadamente 445, 469, 485 e 589 nm, atribuídas às transições $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$, $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_1$, $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_0$ e $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$, respectivamente. A presença de tais bandas de excitação é um primeiro indício de que há transferência de energia entre os íons Pr^{3+} e Yb^{3+} . As transições referentes às bandas de excitação com os respectivos valores de comprimento de onda estão demonstrados na **figura 45 (c)**.

Na **figura 45 (b)**, uma banda de excitação larga e bem intensa foi observada para amostra S1 com máximo em torno de 374 nm. Embora também observadas para as amostras S2 e S3, tais bandas de excitação, referentes à absorção pela matriz, apresentaram intensidades inferiores, quando comparadas com a amostra S1. Fazendo um paralelo com os difratogramas, mudanças na cristalização em função do tratamento térmico e concentração de íons dopantes foram evidenciadas com os dados de difração de raios X (Vide **figura 43 - a e b**). O aumento da concentração de íons dopantes acarretou na estabilização da fase T enquanto que para amostra S1 uma mistura de fases foi observada. Sendo assim, a maior intensidade da banda de excitação referente à absorção pela matriz para a amostra S1 está relacionada com a estrutura adotada pelo material, no caso, uma mistura de fases M e T.

Bandas de excitação em 444, 468, 482 e 589 nm também foram observadas para as amostras tratadas a 1100 °C, atribuídas às transições dos íons Pr^{3+} , como mencionado anteriormente. Novamente, tais bandas de excitação indicam que há transferência de energia dos íons Pr^{3+} para os íons Yb^{3+} . Na **figura 45 (d)** estão apresentados os diagramas de níveis de energia com os comprimentos de onda das bandas de excitação e com as respectivas transições para as amostras S1, S2 e S3 tratadas termicamente a 1100 °C.

Figura 45 – Espectros de excitação, com emissão fixada em 980 nm, das amostras tratadas termicamente a (a) 900 °C e (b) 1100 °C. Os comprimentos de onda relativos aos máximos das bandas de excitação, dos espectros das amostras tratadas termicamente em 900 °C e 1100 °C, estão apresentados em (c) e (d).



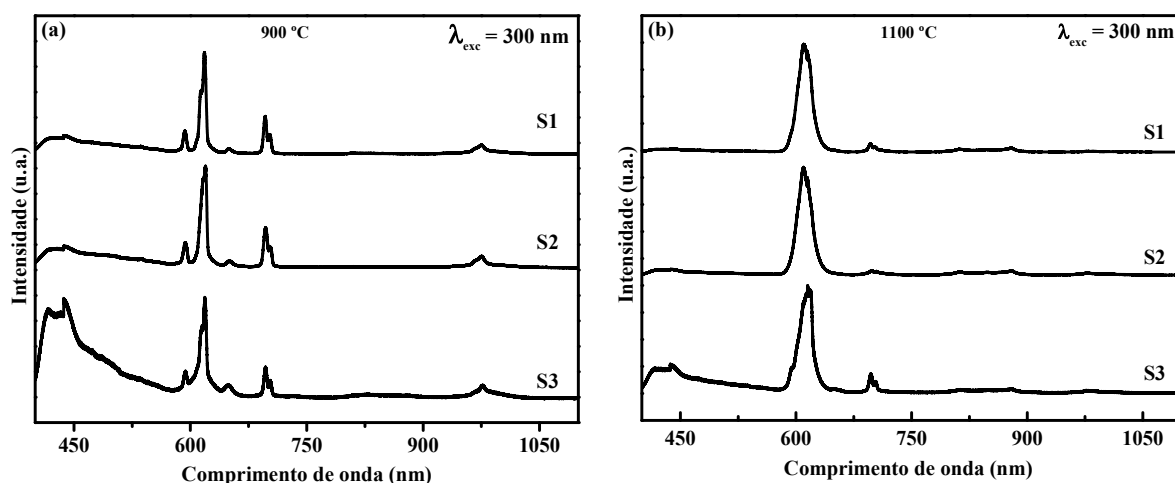
Fonte: Autor (W. C. Muscelli)

Nas **figuras 46 (a) e (b)** estão demonstrados os espectros de emissão, obtidos com comprimento de onda de excitação de 300 nm, dos nanocompósitos S1, S2 e S3 tratados termicamente a 900 e 1100 °C. Tal comprimento de onda de excitação está relacionado com a energia de *band gap* do sistema $\text{SiO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$. Especificamente na **figura 46 (a)**, observou-se bandas de emissão centradas em 592, 618, 650 e 703 nm, atribuídas às transições $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$, $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$, $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$ e $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_{3,4}$ dos íons Pr^{3+} , respectivamente. Uma banda em aproximadamente 977 nm, relativa à transição $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ dos íons Yb^{3+} , foi também observada nos espectros da **figura 46 (a)**, que evidencia que há transferência de energia da matriz tanto para os íons Pr^{3+} quanto para os íons Yb^{3+} .

Na **figura 46 (b)**, bandas centradas em 609 e 703 nm, atribuídas às transições $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$ e $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_3$ dos íons Pr^{3+} , foram observadas em todos os espectros. Comparando os dados

dos nanocompósitos tratados termicamente a 900 e 1100 °C é possível notar diferenças nas intensidades relativas dessas bandas de emissão, cuja a causa pode estar relacionada com as diferentes estruturas adotadas pelas amostras em função do teor de dopantes e regime de tratamento térmico (900 °C ou 1100 °C) (vide **figura 43**). Diferenças estruturais acarretam em inúmeras possibilidades de distribuição dos íons lantanídeos na matriz de $\text{SiO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ e, conseqüentemente, diferentes distâncias entre íons. Menores distâncias entre íons dopantes podem intensificar o efeito de supressão da luminescência. Efeito semelhante também é verificado com o aumento da concentração de íons lantanídeos. Com o mesmo raciocínio lógico, espera-se o encurtamento das distâncias íon-íon para as amostras de maior teor de dopantes.

Figura 46 – Espectros de emissão, obtidos com comprimento de onda de excitação de 300 nm, dos nanocompósitos S1, S2 e S3 tratados termicamente a (a) 900 °C e (b) 1100 °C.



Fonte: Autor (W. C. Muscelli)

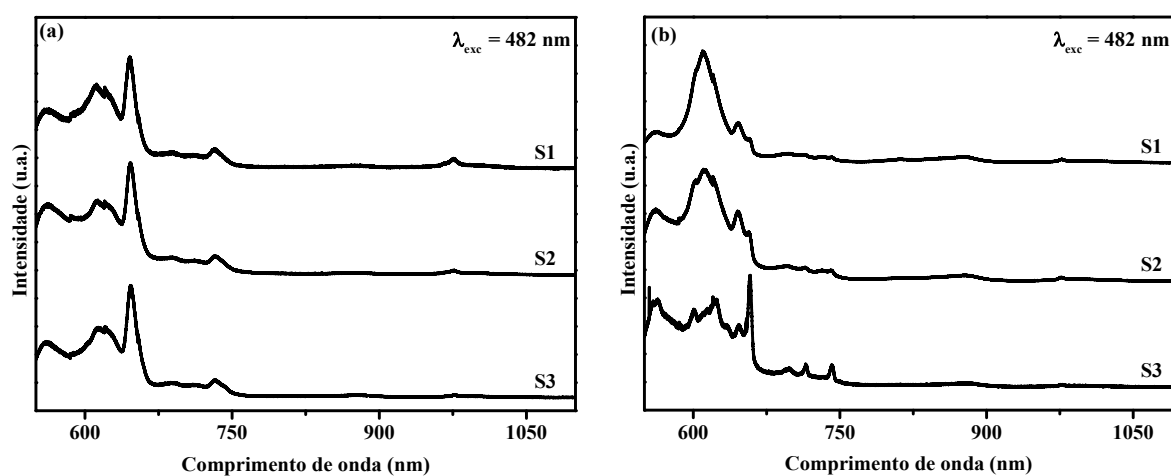
Os espectros de emissão dos nanocompósitos S1, S2 e S3, obtidos com comprimento de onda de excitação de 482 nm e tratados termicamente a 900 °C, estão apresentados na **figura 47**. Bandas de emissão com máximos em 611 nm, 646 nm e 732 nm podem ser atribuídas às transições dos íons Pr^{3+} $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$, $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$ e $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_4$, respectivamente. Além disso, observa-se outra banda de emissão em aproximadamente 974 nm, que pode ser atribuída à transição $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$, característica dos íons Yb^{3+} . A presença da banda de emissão na região do infravermelho próximo, sob comprimento de onda de excitação de 482 nm ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_0$ dos

íons Pr^{3+}), é um outro indicativo da eficiente transferência de energia entre os íons Pr^{3+} para os íons Yb^{3+} (SERRANO et al., 2013) (LAKSHMINARAYANA et al., 2008)

Na **figura 47 (b)** estão apresentados os espectros de emissão, obtidos com comprimento de onda de excitação de 482 nm, dos nanocompósitos S1, S2 e S3 tratados termicamente a 1100 °C. Bandas de emissão foram observadas em 610, 646, 714 e 742 nm que podem ser atribuídas às transições $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$, $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$, $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_3$ e $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_4$, respectivamente. A banda em 974 nm apresentou baixa intensidade sendo, portanto, devidos as diferenças estruturais das amostras tratadas em diferentes temperaturas e com diferentes concentrações de dopantes, como discutido anteriormente.

Ainda analisando os espectros da **figura 47 (b)**, uma melhor definição dos componentes Stark pode ser evidenciada em comparação com os espectros das amostras tratadas a 900 °C, cujo o motivo também pode ser explicado por mudanças estruturais em função do tratamento térmico e concentração de dopantes.

Figura 47 – Espectros de emissão, obtidos com comprimento de onda de excitação de 482 nm, dos nanocompósitos S1, S2 e S3 tratados termicamente a (a) 900 °C e (b) 1100 °C.



Fonte: Autor (W. C. Muscelli)

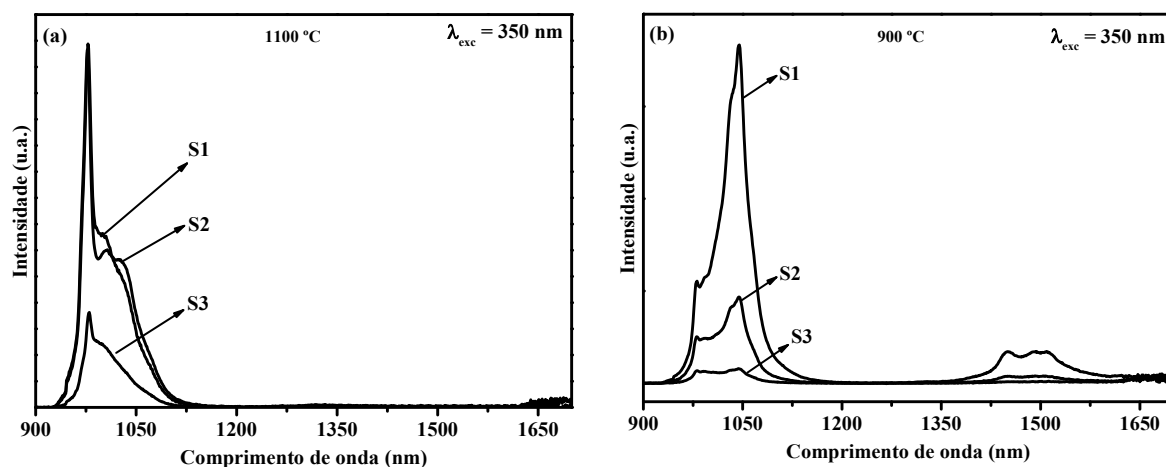
Os espectros de emissão, obtidos com comprimento de onda de excitação em 350 nm, dos nanocompósitos S1, S2 e S3 tratados termicamente a 900 °C estão apresentados na **figura 48 (a)**. Esse comprimento de onda de excitação corresponde a energia do *band gap* do sistema $\text{SiO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$. Observou-se a presença de bandas de emissão em 980 nm, de maior intensidade, e um ombro que estende desde a principal emissão até 1110 nm, atribuída à transição $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ dos íons Yb^{3+} (DIEUDONNÉ et al., 2013) (LAKSHMINARAYANA et al., 2008). A

presença da banda de emissão característica dos íons Yb^{3+} indica que há transferência de energia a partir da matriz para os íons Yb^{3+} . Além disso, o efeito de supressão por concentração (*quenching effect*) pode ser proposto, quando se compara as intensidades das referidas emissões para as amostras S1, S2 e S3. Tal efeito pode ser explicado pela formação de aglomerados de íons e, portanto, encurtamento entre as distâncias íon-íon. Desta forma, processos de migração de energia são favorecidos entre íons dopantes, acarretando em supressão da luminescência.

Os espectros de emissão, obtidos com comprimento de onda de excitação de 350 nm, das amostras S1, S2 e S3 tratadas termicamente a 1100 °C estão apresentados na **figura 48 (b)**. Um perfil de emissão diferente foi observado nesse caso, com uma banda de emissão em 980 nm e uma outra banda de emissão, de maior intensidade, em 1047 nm. A banda em 980 nm é atribuída a transição ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ ao passo que a banda em 1047 nm pode estar relacionada com duas contribuições. A primeira contribuição diz respeito ao efeito de reabsorção dos íons Yb^{3+} (DIEUDONNÉ et al., 2013) (SERRANO et al., 2011) (DAI et al., 2003). Já o segundo efeito está relacionado com as transições ${}^1D_2 \rightarrow {}^3F_3$ e ${}^1D_2 \rightarrow {}^3F_4$ dos íons Pr^{3+} . Gao e Wondraczek, (2013) atribuíram a banda de emissão em 1047 nm às supracitadas transições ${}^1D_2 \rightarrow {}^3F_3$ e ${}^1D_2 \rightarrow {}^3F_4$.

A partir da análise desses espectros de emissão é possível depreender que há transferência de energia da matriz tanto para os íons Yb^{3+} quanto para os íons Pr^{3+} . Quando as intensidades das bandas de emissão em 980 e 1047 nm são comparadas entre os espectros, o efeito de supressão por concentração também é evidenciado para essas amostras tratadas termicamente a 1100 °C. Vale a pena destacar a presença de uma banda de emissão de baixa intensidade em 1449 nm, atribuída à transição ${}^1D_2 \rightarrow {}^1G_4$ dos íons Pr^{3+} , nos espectros das amostras tratadas a 1100 °C que não foi observada nos espectros das mesmas amostras tratadas a 900 °C. A população do nível excitado 1D_2 é favorecida para maiores concentrações de íons dopantes e para as amostras tratadas a 1100 °C. A ocupação desse nível excitado é favorecida por processos de relaxação por fônons de rede e processos de relaxação cruzada (${}^3P_0 + {}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6 + {}^1D_2$) entre íons Pr^{3+} .

Figura 48 – Espectros de emissão, obtidos com fonte de excitação em 350 nm, dos nanocompósitos S1, S2 e S3 tratados termicamente a (a) 900 °C e (b) 1100 °C.



Fonte: Autor (W. C. Muscelli)

Na **figura 49 (a)** estão apresentados os espectros de emissão, obtidos com comprimento de onda de excitação de 448 nm, das amostras S1, S2 e S3 tratadas termicamente a 900 °C. O comprimento de onda de excitação de 440 nm corresponde a transição $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$ dos íons Pr^{3+} , como pode ser verificado nos espectros de excitação da **figura 45**. A banda de emissão em 980 nm juntamente com uma banda larga com máximo em aproximadamente 1032 nm foram observados novamente, atribuída à transição já comentada anteriormente $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ dos íons Yb^{3+} .

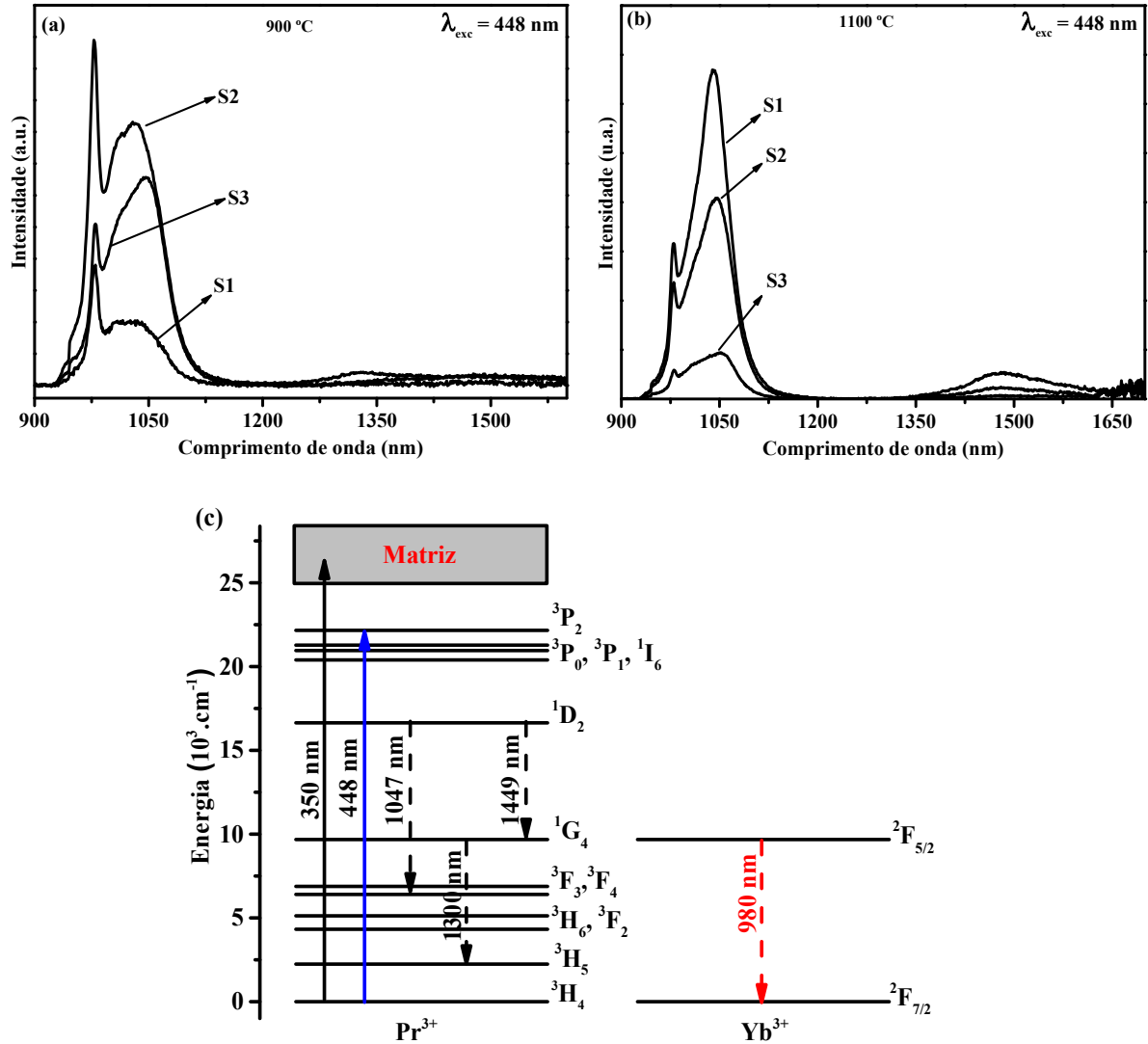
Processos de transferência de energia podem ser propostos entre os íons Pr^{3+} e Yb^{3+} vizinhos. Uma das possibilidades consiste na transferência cooperativa de energia entre os íons dopantes Pr^{3+} e Yb^{3+} , que inclui a excitação dos íons Pr^{3+} a partir do nível fundamental, $^3\text{H}_4$, para o estado excitado $^3\text{P}_2$. A energia relacionada com o fóton de excitação (~ 448 nm) é então transferida para dois íons Yb^{3+} vizinhos. Como resultado global, tem-se a conversão de um fóton no visível (~ 448 nm) em dois fótons na região do infravermelho próximo (~ 980 nm) em um processo de uma única etapa. (DIEUDONNÉ et al., 2013) (SERRANO et al., 2011) (VAN WIJNGAARDEN et al., 2010). O processo de transferência de energia ressonante em duas etapas é outro processo de conversão descendente proposto em que parte da energia relacionada com a transição $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_0$ é transferida para um íon Yb^{3+} vizinho por meio da seguinte transferência de energia entre íons Pr^{3+} ($^3\text{P}_0 \rightarrow ^1\text{G}_4$); Yb^{3+} ($^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$). Na sequência, uma segunda etapa de transferência de energia ocorre a partir do nível $^1\text{G}_4$ dos íons Pr^{3+} para um

outro íon Yb^{3+} vizinho [Pr^{3+} ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$); Yb^{3+} ($^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$) (ARONNE; MARENNA; CALIFANO, 2007) (LAKSHMINARAYANA et al., 2008) (DENG et al., 2011).

É sabido que o íon Yb^{3+} possui apenas dois níveis de energia $^2\text{F}_{7/2}$ e $^2\text{F}_{5/2}$ e cada um desses níveis apresenta até no máximo quarto e três subníveis (componentes Stark). Portanto, o ombro em 1032 nm é resultante das diferentes emissões entre as componentes Stark entre os dois subníveis.

Na **figura 49 (b)** estão apresentados os espectros, obtidos com comprimento de excitação em 448 nm, dos nanocompósitos S1, S2, S3 tratados termicamente a 1100 °C. A banda de maior intensidade em 1041 nm, em comparação com a banda de emissão característica dos íons Yb^{3+} em 980 nm, foi observada em todos os espectros. Como relatado anteriormente, essa banda de emissão em 1041 nm pode ser atribuída às transições $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_3$ e $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ dos íons Pr^{3+} . Verificou-se também que as bandas em 980 nm e 1041 nm apresentaram as intensidades decrescentes com o aumento da concentração dos íons Yb^{3+} . Tal efeito pode estar associado com mecanismos de supressão por concentração de dopantes (do inglês, *quenching effect*). Outra banda de emissão com máximo em aproximadamente 1450 nm também foi observada para os espectros das amostras tratadas termicamente a 1100 °C. Essa banda pode ser atribuída a transição $^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4$ dos íons Pr^{3+} . Como explicado anteriormente, as emissões a partir do nível $^1\text{D}_2$ são intensificadas para maiores concentrações de dopantes e para a maior temperatura de tratamento térmico. O nível $^1\text{D}_2$ pode ser ocupado favoravelmente por relaxações via fônons de rede e pelo seguinte processo de relaxação cruzada ($^3\text{P}_0 + ^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6 + ^1\text{D}_2$) entre íons Pr^{3+} .

Figura 49 – Espectros de emissão, obtidos sob comprimento de onda de excitação de 4448 nm, dos nanocompósitos S1, S2 e S3 tratados termicamente a (a) 900 °C e (b) 1100 °C. As principais emissões observadas para os íons Pr^{3+} e Yb^{3+} sob os comprimentos de onda de excitação de 350 nm e 448 nm estão apresentadas ilustrativamente nos respectivos diagramas de energia em (c).



Fonte: Autor (W. C. Muscelli)

6.1.2.1.4 Caracterização óptica

Guias de onda foram obtidos a partir dos mesmos sois em que os nanocompósitos S1, S2 e S3 foram sintetizados e denominados de W1, W2 e W3, respectivamente. Os parâmetros ópticos dos guias de onda W1, W2 e W3 estão reportados na **tabela 5**. Os valores de índice de refração bem como o número de modos de propagação dos três guias de onda foram similares com os obtidos em trabalhos anteriores do presente grupo de pesquisa, especificamente, em guias de $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ dopados com 0,3% de íons Er^{3+} . Tais semelhanças entre os parâmetros

ópticos indicam que mesmo para maiores concentrações de dopantes, a qualidade de propagação da luz no interior dos guias não é alterada.

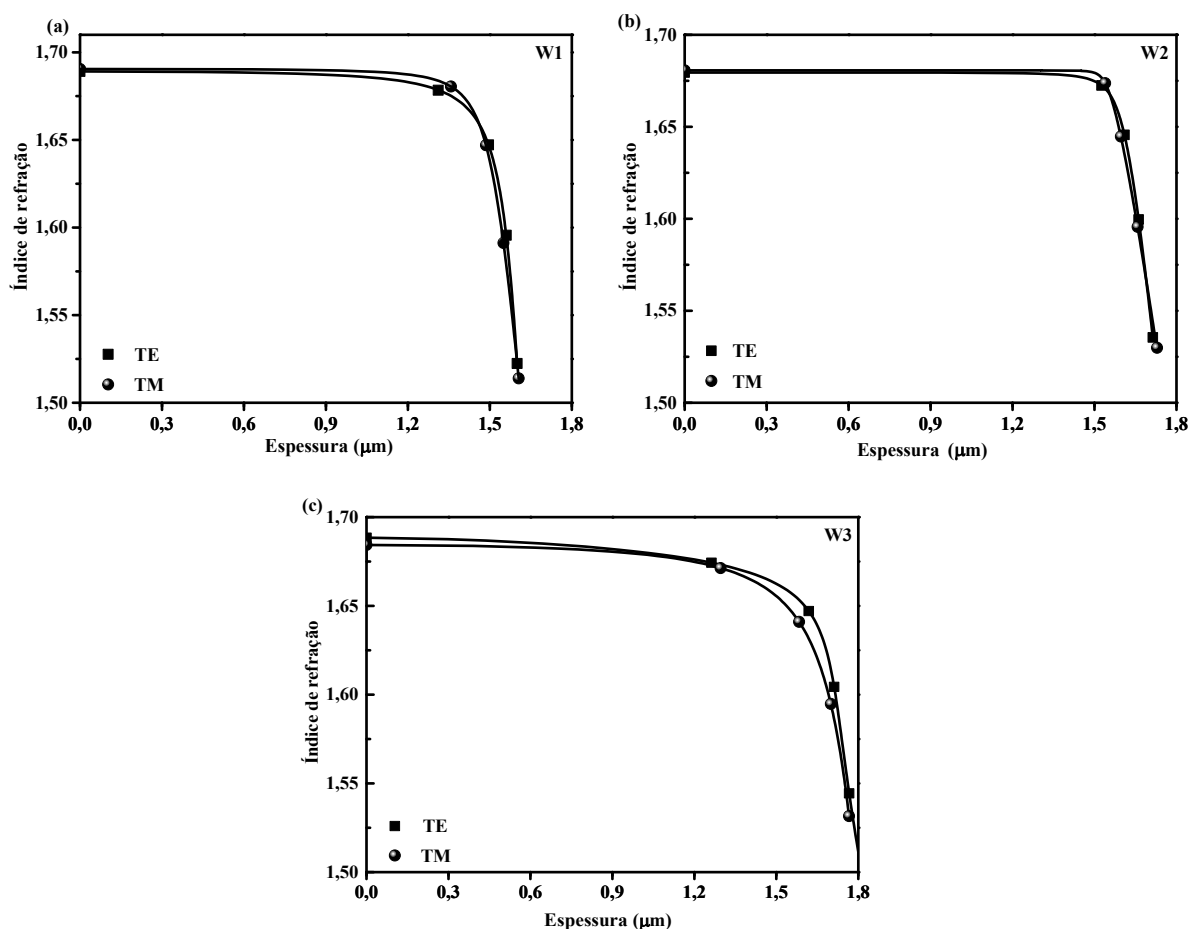
Tabela 5 – Parâmetros ópticos dos guias W1, W2 e W3 obtidos com laser de 632,8 nm

Parâmetros/Guias de Onda	W1 (TE/TM)	W2 (TE/TM)	W3 (TE/TM)
Número de modos	4/4	4/4	4/4
Índice de refração ($\pm 0,005$)	1,674/1,664	1,681/1,683	1,683/1,681
Espessura ($\pm 0,05 \mu\text{m}$)	1,60	1,64	1,63

Fonte: Autor (W. C. Muscelli)

Os perfis de índice de refração dos guias de onda W1, W2 e W3, reconstruídos a partir dos índices de refração efetivos (em 632,8 nm) pelo método Wentzel-Kramers-Brillouin (CHIANG, 1985), estão demonstrados na **figura 50**. Todos os guias de onda demonstram um perfil único, com índice de refração uniforme ao longo da espessura, o que atesta a elevada homogeneidade dos filmes. Além disso, perfis similares nas duas polarizações revelam que o efeito de birrefringência nesses guias de onda é praticamente negligenciável.

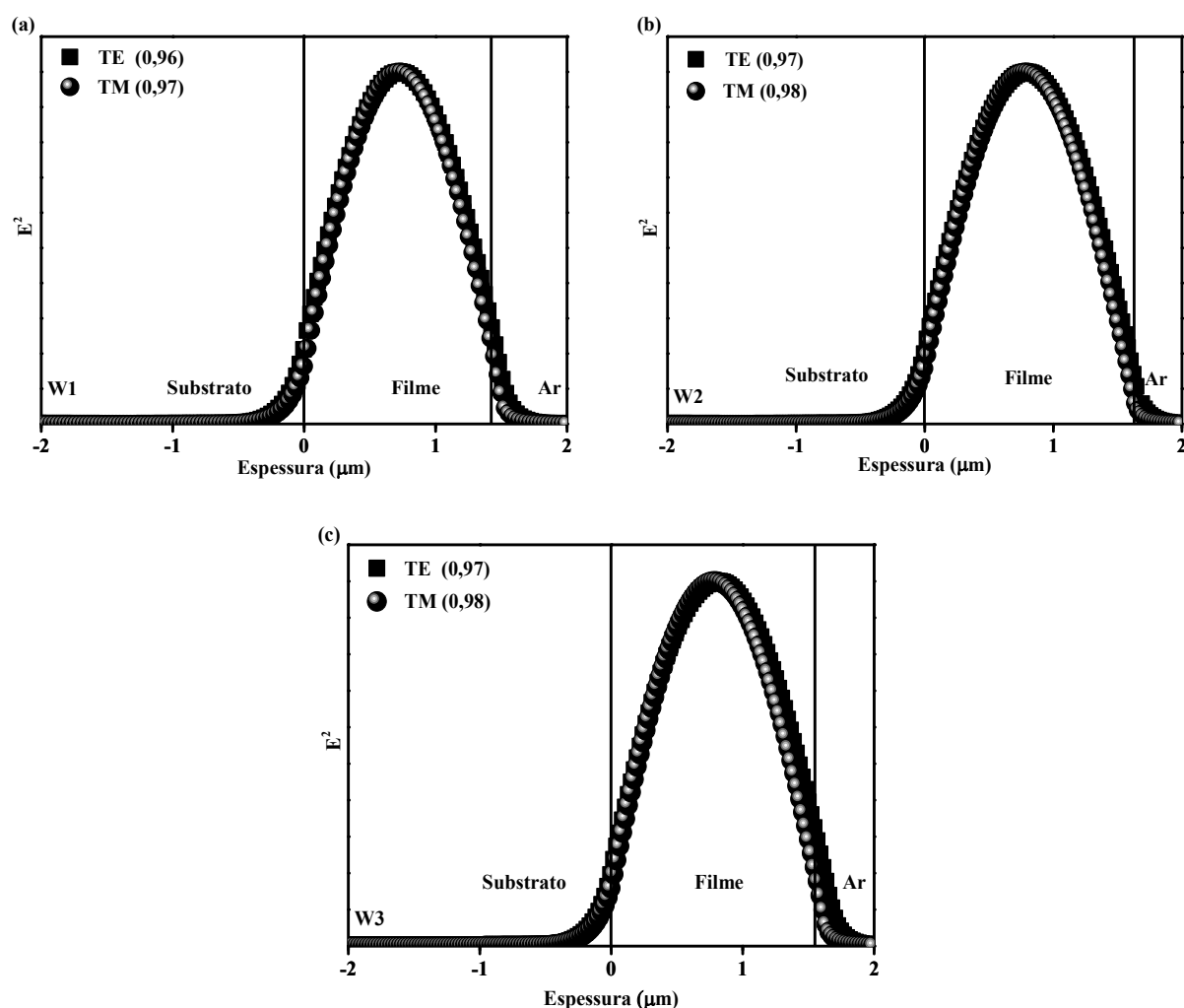
Figura 50 – Perfis de índice de refração dos guias de onda planares (a) W1, (b) W2 e (c) W3, reconstruídos a partir dos valores de índices de refração efetivos obtidos com laser de comprimento de onda de 632,8 nm nas polarizações TE e TM. Os índices de refração efetivos nas polarizações TE (■) e TM (●) estão também demonstrados.



Fonte: Autor (W. C. Muscelli)

Os perfis de campo elétrico ao quadrado para os modos TE_0 e TM_0 para os guias de onda W1, W2 e W3 no comprimento de onda de 632,8 nm estão apresentados na **figura 51 (a)**, **(b)** e **(c)**. Os perfis foram calculados com os valores de índice de refração efetivos e espessura dos guias de onda. Os coeficientes de confinamento, também apresentados na **figura 51** entre parênteses, foram calculados usando a razão das intensidades integradas, isto é, a razão entre a intensidade do campo guiado através do filme e a intensidade total. Todos os valores dos coeficientes de confinamento foram iguais ou superiores a 0,96 indicando, portanto, a elevada eficiência de confinamento nesse comprimento de onda de guiamento da luz de 632,8 nm.

Figura 51 – Perfis de campo elétrico ao quadrado para os modos TE_0 e TM_0 no comprimento de onda de 632,8 nm para os guias de onda (a) W1, (b) W2 e (c) W3. Os coeficientes de confinamento nas polarizações TE e TM estão apresentados entre parênteses.



Fonte: Autor (W. C. Muscelli)

6.1.3 Conclusões parciais

Em suma, nanocompósitos e guias de onda de $\text{SiO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ co-dopados com íons $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ foram obtidos com razão molar Si/Nb de 70:30. Espectros de excitação e de emissão foram obtidos para todos os nanocompósitos com o intuito de se investigar a influência da concentração dos íons lantanídeos e da temperatura de tratamento térmico (900 e 1100 °C) em relação à estrutura adotada pelo Nb_2O_5 , e também em virtude dos processos de transferência de energia entre íons lantanídeos.

Diferenças nos perfis de luminescência foram observados para as amostras, dependendo do comprimento de onda de excitação, temperatura de tratamento térmico e

concentração de íons dopantes. Os espectros de excitação, monitorando a emissão em 980 nm, revelaram que há sim transferência de energia entre íons Pr³⁺ e Yb³⁺. A transferência de energia entre os íons Pr³⁺ → Yb³⁺ foi observada, com comprimento de onda de excitação de 448 nm, referente a energia necessária para excitar os íons Pr³⁺ do estado fundamental para o estado excitado ³P₂. Observou-se uma maior intensidade da banda de emissão em 1041 nm, devido as transições ¹D₂ → ³F₃ e ¹D₂ → ³F₄ dos íons Pr³⁺, em comparação com a banda em 979 nm, atribuída à transição ²F_{5/2} → ²F_{7/2} dos íons Yb³⁺, para os espectros das amostras tratadas a 1100 °C e com maiores teores de íons dopantes. Essas observações aliadas ao fato da presença de uma banda de emissão pouco intensa em 1449 nm, atribuída à transição ¹D₂ → ¹G₄ dos íons Pr³⁺, indica claramente que o nível ¹D₂ é ocupado favoravelmente, para a amostra tratada em 1100 °C e para amostras de maiores concentrações de íons lantanídeos. Esse efeito de ocupação do nível excitado ¹D₂ pode ser explicado por processos de relaxação via fônons de rede e também por processos de relaxação cruzada (³P₀ + ³H₄ → ³H₆ + ¹D₂) entre íons Pr³⁺.

Guias de onda de mesma composição dos xerogeis foram também obtidos pelo método de imersão (dip-coating). Valores de índices de refração e espessuras dos guias foram adquiridos por espectroscopia M-line. Os guias de onda apresentaram perfil homogêneo de índice de refração ao longo da espessura, que indica a alta homogeneidade dos materiais.

Por fim, conclui-se que o sistema SiO₂:Nb₂O₅ co-dopado com íons Pr³⁺ e Yb³⁺ na forma de pós ou como guias de onda demonstraram interessantes propriedades luminescentes e ópticas sendo, portanto, um material extremamente interessante quando se pensa em dispositivos fotônicos, especialmente como conversores da luz solar em células solares à base de silício cristalino.

6.2 Avaliação do efeito da concentração dos íons dopantes nos processos de transferência de energia

Xerogeis co-dopados com Pr³⁺ e Yb³⁺ (com diferentes concentrações de Yb³⁺) e xerogeis dopados com diferentes concentrações de Pr³⁺ foram sintetizados afim de se avaliar os processos de transferência de energia entre íons dopantes nessa matriz. Além disso, avaliou-se o efeito da transferência de energia matriz-íon e como a concentração de dopantes influencia os processos de conversão de fótons na região do ultravioleta/visível em fótons na região do infravermelho.

6.2.1 Procedimento Experimental

Três amostras dopadas com íons Pr^{3+} e quatro amostras co-dopadas com $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ foram sintetizadas, seguindo o procedimento experimental descrito na **seção 6.1.1.1.1**. Os xerogeis foram macerados e tratados termicamente a 900 °C durante 10 horas com rampa de aquecimento de 3 °C/min. Na tabela a seguir estão apresentados os códigos atribuídos para cada amostra e as respectivas proporções molares de íons dopantes.

Tabela 6 – Concentração molar de dopantes e código das amostras sintetizadas

$[\text{Pr}^{3+}]$ (mol %)	$[\text{Yb}^{3+}]$ (mol %)	Código
0,3	0	SiNb:0,3P
0,5	0	SiNb:0,5P
1,0	0	SiNb:1,0P
0,5	0,25	SiNb:0,5P0,25Y
0,5	0,5	SiNb:0,5P0,5Y
0,5	1,0	SiNb:0,5P1,0Y
0,5	2,0	SiNb:0,5P2,0Y

Fonte: Autor (W. C. Muscelli)

6.2.1.1 Caracterização Espectroscópica

As medidas de tempo de vida foram realizadas para xerogeis de composição $\text{SiO}_2\text{:Nb}_2\text{O}_5$ com razão molar de Si:Nb = 70:30 e co-copados com íons $\text{Pr}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$. Para tanto, empregou-se como fonte de excitação um laser de corante operando com Cumarina 47. Especificamente, utilizou-se o terceiro harmônico (355 nm) de um laser de Nd: YAG (largura de pulso de 8 ns e taxa de repetição de 10 Hz) como fonte de excitação primária do laser de corante. As curvas de decaimento foram também obtidas empregando-se um analisador multicanal com “*dwell time*” fixado em 160 ns.

6.2.2 Resultados e Discussão

O diagrama de níveis de energia dos íons Pr^{3+} e Yb^{3+} e os processos de conversão descendente estão apresentados na **figura 52**. Dois mecanismos são comumente reportados na literatura. São eles: Transferência de energia ressonante em duas etapas (i) e transferência de

energia cooperativa (ii) (VAN WIJNGAARDEN et al., 2010) (SERRANO et al., 2011). No primeiro caso, a energia relacionada com a excitação de um íon Pr^{3+} do estado fundamental para o nível excitado $^3\text{P}_0$ é parcialmente transferida para um íon Yb^{3+} em termos das seguintes transições $\text{Pr}^{3+}:^3\text{P}_0 \rightarrow ^1\text{G}_4$; $\text{Yb}^{3+}:^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$. Na sequência, um segundo processo de transferência de energia acontece por meio das seguintes transições $\text{Pr}^{3+}:^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$; $\text{Yb}^{3+}:^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$. No caso do processo por transferência de energia cooperativa, a energia relativa ao nível $^3\text{P}_0$ de um íon praseodímio é transferida para dois íons Yb^{3+} vizinhos em uma única etapa $\text{Pr}^{3+}:^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$; $2\text{Yb}^{3+}:^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$. Em ambos os casos, dois fótons na região do infravermelho (aproximadamente 980 nm) são emitidos pelos íons Yb^{3+} em relação a um fóton na região do azul, que foi transferido a partir de um íon Pr^{3+} .

Com o intuito de se investigar os possíveis processos de conversão descendente, espectros de excitação foram inicialmente obtidos para as amostras $\text{SiNb}:0,5\%\text{Pr}x\%\text{Yb}$ ($x = 0; 0,25; 0,5$ e $1,0$) com emissão fixada em 980 nm, comprimento de onda esse referente à transição dos íons Yb^{3+} . Esses espectros estão demonstrados na **figura 52 (b)**. Quatro bandas de excitação podem ser observadas em 445, 468, 484 e 586 nm, atribuídas as transições dos íons Pr^{3+} , a partir do estado fundamental para os níveis excitados $^3\text{P}_2$, $^3\text{P}_1 + ^1\text{I}_6$, $^3\text{P}_0$ e $^1\text{D}_2$, respectivamente. As quatro primeiras bandas de excitação acima mencionadas apresentam-se sobrepostas uma em relação às outras, o que sugere uma elevada eficiência de excitação nessa faixa spectral. Quando comparadas as intensidades relativas dessas quatro bandas, verifica-se que a banda de excitação referente à transição $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$ é menos intensa em relação às demais. Além das quatro bandas de excitação relacionadas com o íon Pr^{3+} foram verificadas bandas de excitação largas e bem intensas, com máximos em aproximadamente 317 nm, que podem ser atribuídas à absorção pela matriz ou à transferência de carga, especialmente entre íons Yb^{3+} .

Por meio do monitoramento da emissão dos íons $\text{Yb}^{3+}:^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ e levando em consideração a presença das supracitadas bandas de excitação, esses espectros de excitação podem ser tomados como uma importante evidência da transferência de energia dos íons Pr^{3+} e da matriz para os íons Yb^{3+} , compreendendo uma ampla faixa spectral do UV/Vis. No contexto de aumento das eficiências das células solares de silício cristalino, o incremento das mesmas com esses materiais conversores de energia poderia ser uma alternativa viável, uma vez que tais materiais podem converter fótons na região do visível e também do ultravioleta em fótons na região do infravermelho, especificamente, em 1000 nm, comprimento de onda esse correspondente ao *band gap* do silício cristalino (SPITZER; JENSSEN; CASSANHO, 2013). Além disso, vale a pena mencionar que esses sistemas $\text{SiO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$, produzidos por metodologia

sol-gel, podem ser obtidos tanto na forma de filmes como na forma de pós (xerogeis), o que atesta a versatilidade dessa metodologia para fins de aplicações em escala industrial.

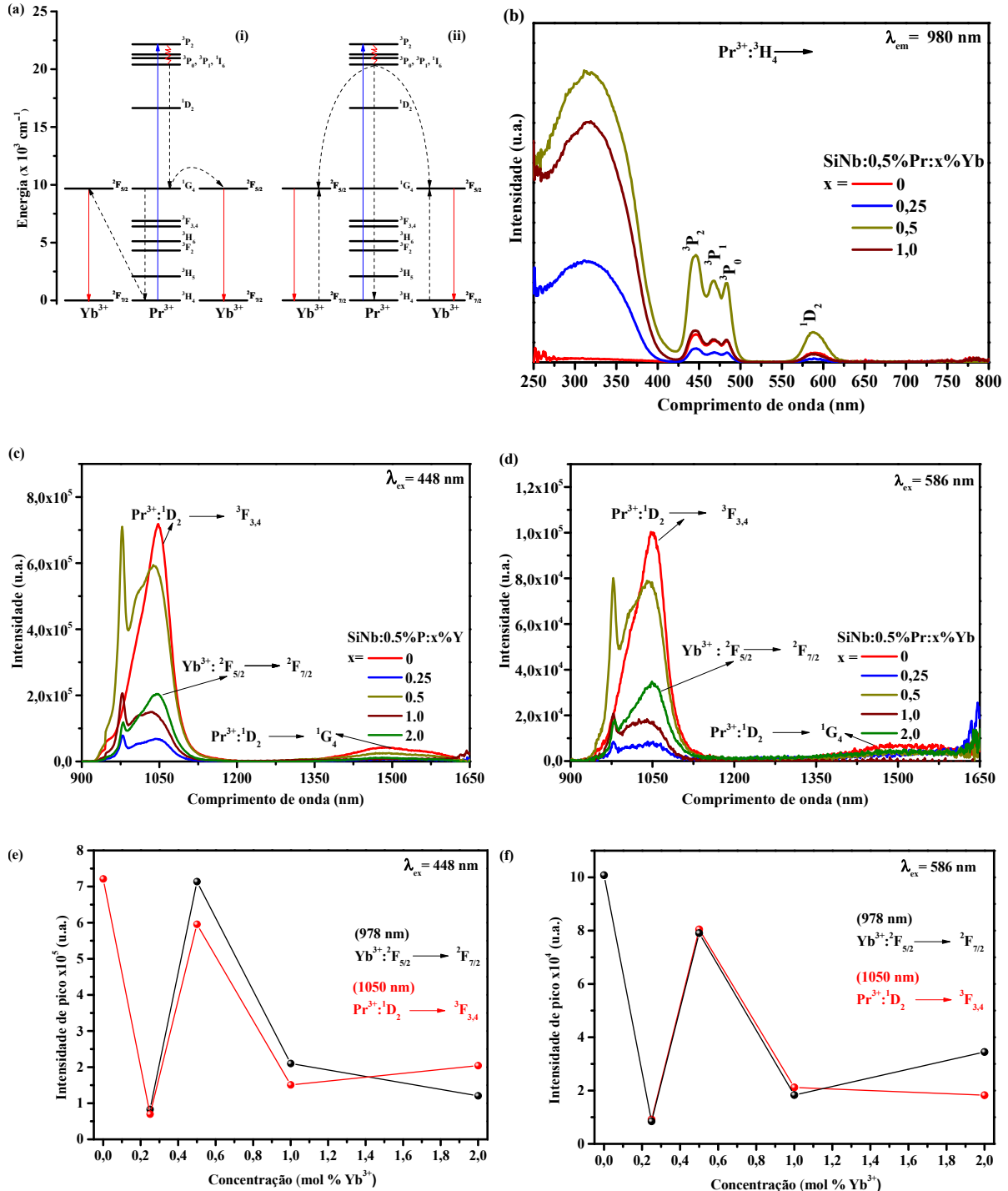
Com o intuito de se investigar detalhadamente os processos de transferência energética entre os íons ativadores e sensibilizadores, espectros de emissão foram adquiridos com excitação fixada em 448 e 586 nm. Os espectros correspondentes estão apresentados nas **figuras 52 (c) e (d)**. Em ambos os comprimentos de onda de excitação, os espectros das amostras dopadas apresentaram uma banda em 1050 nm, atribuída às transições $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_{3,4}$, e uma outra banda de emissão de baixa intensidade, com máximo em aproximadamente 1500 nm, atribuída à transição $^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4$. A presença dessas duas bandas de emissão, sendo ambas vinculadas às transições a partir do nível $^1\text{D}_2$, sugere que há a desativação dos níveis $^1\text{I}_6$, $^3\text{P}_j$ ($j = 0, 1, 2$) por meio de relaxações por fônons de rede. Já para as amostras co-dopadas, observou-se também a banda de emissão típica dos íons Yb^{3+} , com a emissão centrada em 978 nm, referente à transição $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$, acompanhada de uma banda relativamente larga que se estende até 1122 nm. É importante salientar que há a sobreposição entre a emissão característica dos íons Yb^{3+} com a emissão dos íons $\text{Pr}^{3+}: ^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4$. O íon Yb^{3+} é caracterizado por apresentar apenas dois níveis de energia $^2\text{F}_{7/2}$ e $^2\text{F}_{5/2}$ sendo cada nível composto por no máximo quarto e três componentes Stark, respectivamente. Desta forma, o ombro pode estar relacionado com as emissões entre os diferentes componentes Stark e também com a emissão dos íons $\text{Pr}^{3+}: ^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4$ (LU e DUTTA, 2002) (DAI et al., 2003). Segundo Dai et al. (2003), fosfatos apresentam um efeito conhecido com trapeamento radiativo (do inglês, *radiative trapping effect*) (LU e DUTTA, 2002) (DAI et al., 2003). Esse efeito pode ser descrito como um processo em que fótons emitidos a partir de níveis metaestáveis são “aprisionados” por meio de reabsorções sucesivas por outros íons a partir do nível fundamental. Os íons uma vez excitados relaxam por meio de emissões espontâneas, sendo que tais fótons emitidos são novamente reabsorvidos pelos íons da matriz e, por conseguinte, todo o processo é repetido. Segundo o mesmo autor, matrizes à base de fosfatos apresentam um ombro com máximo em 1040 nm que acompanha a principal emissão dos íons itérbio, sendo que tal ombro torna-se mais largo à medida que se aumenta a concentração de íons na matriz.

Em relação ao efeito da concentração de íons Yb^{3+} nos perfis de emissão, observa-se que a amostra que apresentou maiores intensidades de emissão das bandas centradas em 978 e 1050 nm foi a $\text{SiNb}:0.5\text{P}0.5\text{Y}$, para ambos os comprimentos de onda de excitação. Efeito de supressão por concentração foi evidenciado para as outras duas amostras de maiores concentrações de dopantes ($\text{SiNb}:0.5\text{P}1.0\text{Y}$ e $\text{SiNb}:0.5\text{P}2.0\text{Y}$).

Com já mencionado, os processos de conversão descendente (i) e (ii) podem ocorrer via excitação em 448 nm e, conseqüente, ocupação do nível $^3\text{P}_0$. No entanto, quando o comprimento de onda de excitação passa a ser de 586 nm, os íons Pr^{3+} são excitados diretamente ao nível $^1\text{D}_2$. Deste nível excitado, duas bandas de emissão na região do infravermelho podem ser esperadas, como de fato foram observadas nos espectros das amostras $\text{SiNb}:0,5\%\text{Pr}x\%\text{Yb}$ ($x = 0; 0,25; 0,5; 1,0$ e $2,0$). No entanto, as amostras co-dopadas ainda apresentaram a banda de emissão característica da emissão dos íons Yb^{3+} : $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$, que é um indício da transferência de energia $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ vizinhos. Nesse caso, a relação de conversão seria de um fóton no visível para exclusivamente um fóton na região no infravermelho, processo esse conhecido na literatura com *downshifting*. Portanto, três processos de *downshifting* são possíveis sob esse comprimento de onda de excitação; dois deles vinculados com a desativação do estado excitado $^1\text{D}_2$ por meio das transições $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_{3,4}$ e $^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4$ e outro processo vinculado com a transferência de energia a partir de um íon Pr^{3+} para um outro íon Yb^{3+} , resultando na emissão em 978 nm.

Comparando o espectro de cada amostra co-dopada, em ambos os comprimentos de excitação 448 e 586 nm, diferentes razões de intensidades foram observadas entre as emissões em 978 e 1050 nm. Na **figura 52 (e) e (f)** estão apresentados os gráficos das intensidades de emissão em função da concentração de íons Yb^{3+} (mol %).

Figura 52 – Diagrama de níveis de energia com os processos de conversão descendente (a). Espectros de excitação ($\lambda_{\text{em}} = 980 \text{ nm}$) (b). Espectros de emissão das amostras $\text{SiNb:0.5Pr:x}\% \text{Yb}$ em função da concentração de íons Yb^{3+} com comprimento de onda de excitação fixado em $\lambda_{\text{ex}} = 448 \text{ nm}$ (c) e $\lambda_{\text{ex}} = 586 \text{ nm}$ (d). (e)/(f) gráficos das intensidades de pico em função da concentração de íons Yb^{3+} .



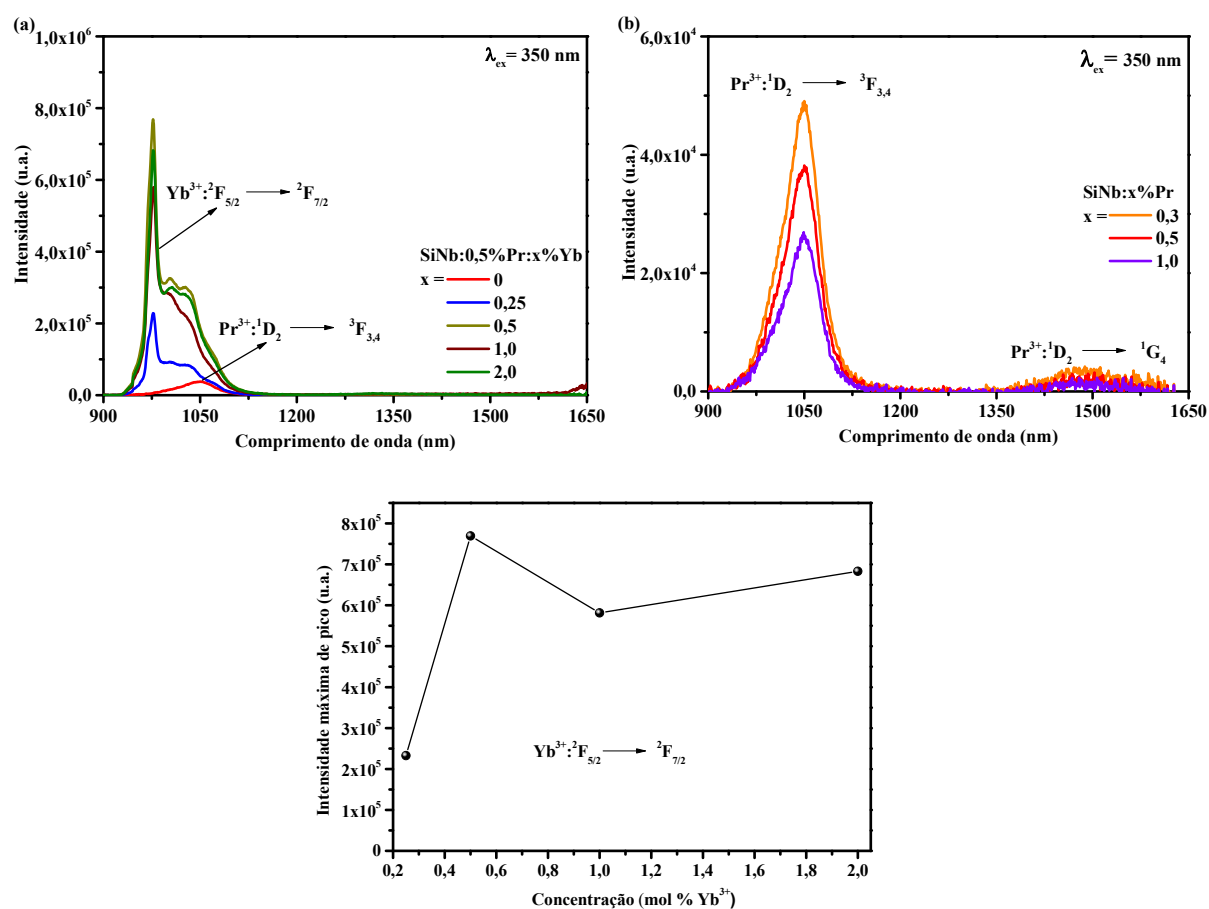
Fonte: Autor (W. C. Muscelli)

Como já demonstrado nos espectros de excitação da **figura 52 (b)**, a transferência de energia também se dá entre matriz e íons Yb^{3+} . Os espectros de emissão também foram obtidos

com excitação fixada em 350 nm para as amostras SiNb:0,5x%Y (x = 0; 0,25; 0,5; 1,0 e 2,0) (**figura 53**). Vale a pena destacar que apenas a emissão característica dos íons Yb³⁺: $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ foi observada nos espectros das amostras co-dopadas, quando excitadas diretamente na banda larga. Além disso, não há evidências da transferência de energia da matriz para os íons Pr³⁺ exceto, no caso da amostra dopada, SiNb:0,5P, em que se verificou a presença da banda de emissão em 1050 nm, atribuída às transições $^1D_2 \rightarrow ^3F_{3,4}$. Sendo assim é possível inferir que a banda de excitação esteja relacionada com a transferência de carga O²⁻-Yb³⁺.

Um gráfico das intensidades de emissão em 978 nm em função da concentração de íons Yb³⁺ está também apresentado na mesma **figura 53 (c)**. Como pode ser verificado, tal emissão aumentou de 3,5 vezes com o aumento da concentração de íons Yb³⁺, de 0,25 para 0,5 mol%. Não obstante, observou-se também um decréscimo de intensidades para as amostras com 1,0 e 2,0 mol% de íons Yb³⁺. Esse decréscimo das intensidades para maiores concentrações pode ser explicado pelo efeito de supressão por concentração. Com o intuito de se verificar os processos de transferência de energia entre matriz e íons dopantes, espectros de emissão também foram obtidos com o mesmo comprimento de onda, em 350 nm, para as amostras SiNb:x%P (x = 0,3; 0,5 e 1,0). Esses espectros estão demonstrados na **figura 53 (b)**. Observou-se a presença de bandas de emissão em aproximadamente 1050 nm e 1,5 μm, que estão relacionadas com transições a partir do nível excitado 1D_2 . Observou-se um decréscimo das intensidades em 1,8 vezes com o aumento da concentração de íons Pr³⁺, de 0,3 para 1,0%. A proposição de que a redução das intensidades de emissão por efeito de supressão por concentração também pode ser considerada nesse caso.

Figura 53 – Espectros de emissão obtidos sob excitação de 350 nm para as amostras (a) $\text{SiNb:0,5Prx}\%\text{Yb}$ e (b) $\text{SiNb:x}\%\text{Pr}$. (c) Gráfico da intensidade de pico em função da concentração de íons Yb^{3+} para as amostras $\text{SiNb0,5}\%\text{Prx}\%\text{Yb}$.

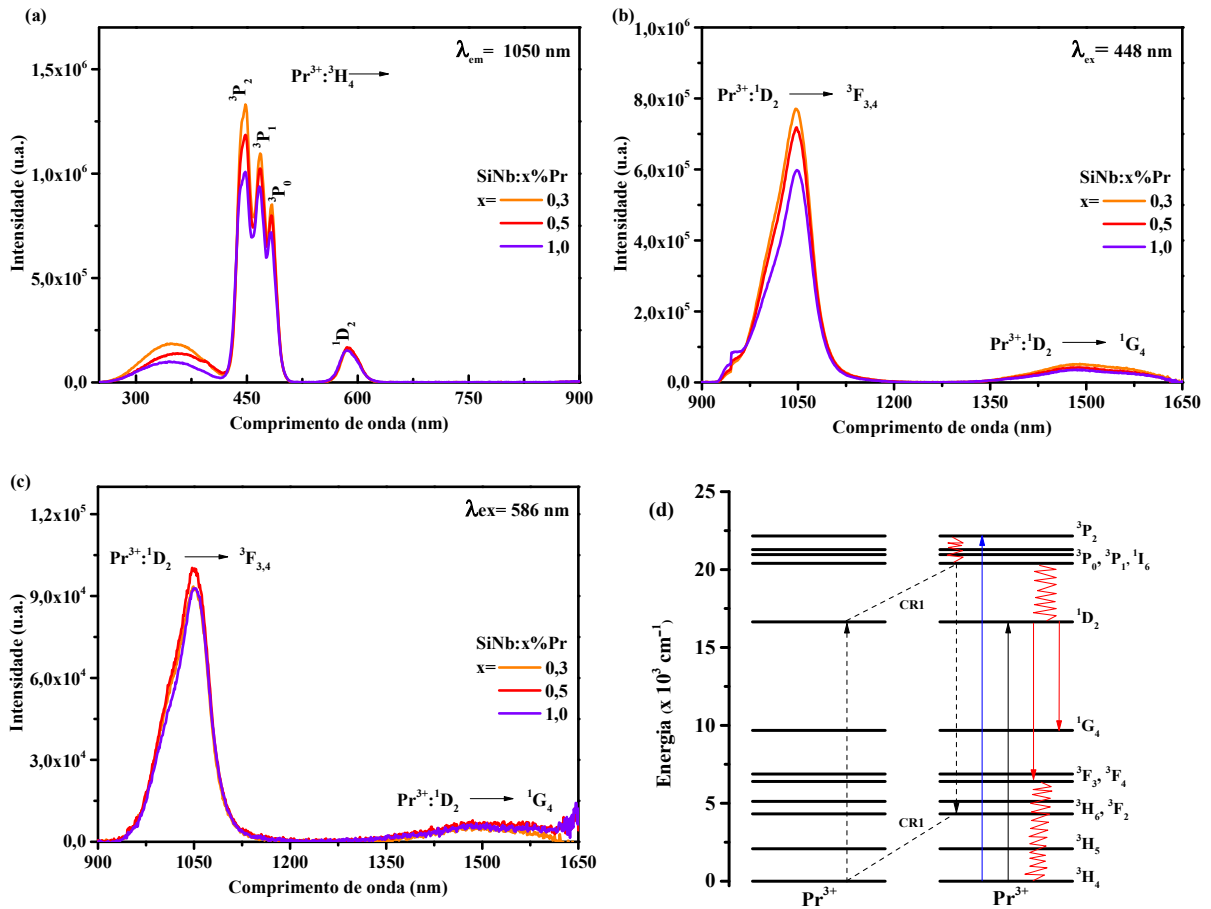


Fonte: Autor (W. C. Muscelli).

Na **figura 54 (a)** estão apresentados os espectros de excitação das amostras $\text{SiNb:x}\%\text{P}$ ($x = 0,3; 0,5$ e $1,0$) com emissão fixada em 1050 nm. Quatro bandas de excitação foram observadas em aproximadamente 445, 468, 484 e 586 nm, atribuídas às transições dos íons Pr^{3+} a partir do estado fundamental, $^3\text{H}_4$, para os níveis excitados $^3\text{P}_2$, $^3\text{P}_1 + ^1\text{I}_6$, $^3\text{P}_0$ e $^1\text{D}_2$, respectivamente. Como era de se esperar, a banda de excitação relativa à absorção pela matriz $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ também foi verificada para as amostras apenas dopadas com íons Pr^{3+} . Além disso, as baixas intensidades dessas bandas de excitação em relação às $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{I}_6$, $^3\text{P}_j$ ($j = 0, 1, 2$) sugere que a transferência de energia entre a matriz e íons Pr^{3+} é pouco eficiente. Nesse caso específico, a ativação dos íons Pr^{3+} pela matriz é menos eficiente que a direta excitação dos íons dopantes. Comportamento oposto foi observado para amostras co-dopadas (vide **figura 52**) já que a ativação dos íons Yb^{3+} foi muito mais eficiente por meio da transferência de energia (ou transferência de carga) da matriz do que pelos íons Pr^{3+} .

Na **figura 54 (b)** estão apresentados os espectros de emissão das amostras SiNb:x%P ($x = 0,3; 0,5$ e $1,0$), os quais foram obtidos com excitação fixada em 448 nm. Para todas as amostras, duas bandas de emissão foram observadas em aproximadamente 1050 nm ($^1D_2 \rightarrow ^3F_{3,4}$) e 1,5 μm ($^1D_2 \rightarrow ^1G_4$). A presença dessas duas bandas sugere que o nível 1D_2 é ocupado a partir dos níveis mais energéticos 3P_j ($j = 0, 1, 2$) via processos de relaxação por fônons de rede e pelo processo de relaxação cruzada ($^3P_0 + ^3H_4 \rightarrow ^3H_6 + ^1D_2$). Esses mecanismos estão apresentados na **figura 54 (d)**. Diferentes intensidades foram observadas para as bandas de emissão em 1050 nm e 1,5 μm com o aumento da concentração de dopantes. Com relação à banda de emissão em 1050 nm, observou-se um decréscimo das intensidades de 1,3 vezes com o aumento da concentração de íons Pr^{3+} . Curiosamente, quando se compara as intensidades de emissão em 1050 nm dos espectros obtidos com excitação fixada em 586 nm (**Figura 54 c**), as intensidades das emissões praticamente foram as mesmas, independentemente da concentração de íons dopantes.

Figura 54 – Espectro de excitação ($\lambda_{\text{em}} = 980 \text{ nm}$) (a), Espectros de emissão com excitação fixada em $\lambda_{\text{ex}} = 448 \text{ nm}$ (b) e $\lambda_{\text{ex}} = 586 \text{ nm}$ (c) das amostras $\text{SiNb}:x\%\text{Pr}$. O diagrama de níveis de energia de dois íons Pr^{3+} com os possíveis mecanismos de relaxação cruzada e relaxação via fônons de rede (d).



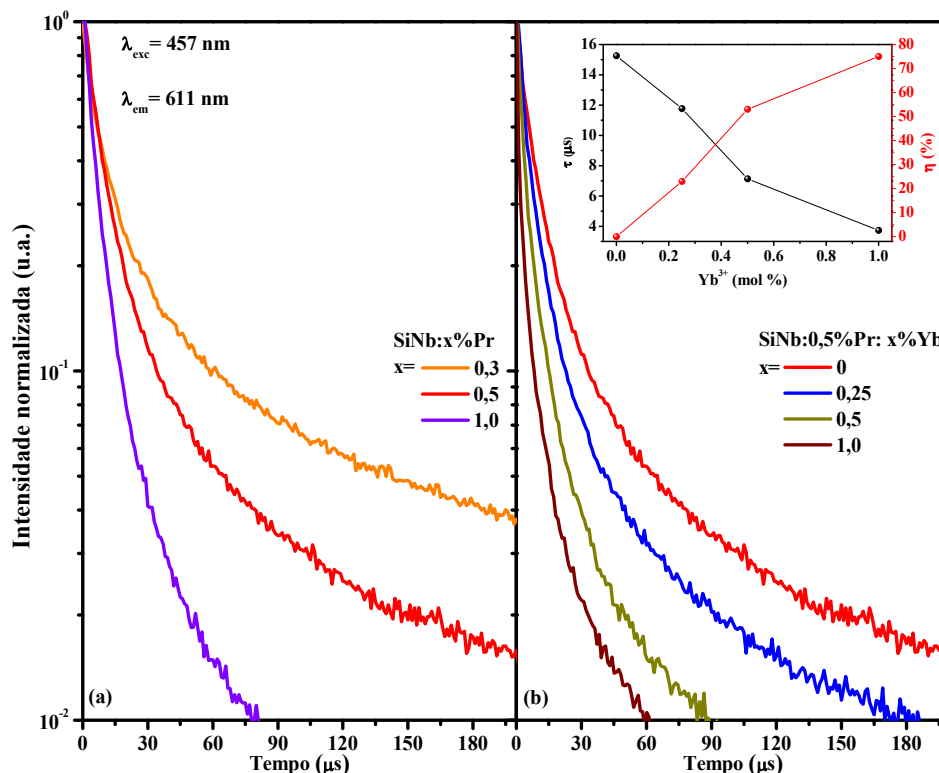
Fonte: Autor (W. C. Muscelli).

Na **figura 55** estão apresentadas as curvas de decaimento para as amostras $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ dopadas com diferentes quantidades de íons Pr^{3+} ($\text{SiNb}: y\% \text{Pr}^{3+}$, $y = 0,3; 0,5$ e $1,0$) e para amostras co-dopadas com íons Pr^{3+} e Yb^{3+} ($\text{SiNb}:0,5\% \text{Pr}^{3+}:x\% \text{Yb}^{3+}$, $x = 0; 0,25; 0,5$ e $1,0$). As curvas foram obtidas para todas as amostras com excitação fixada em 457 nm e monitorando a emissão em 611 nm ($\text{Pr}^{3+}: ^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$). Os tempos de vida, estimados a partir da área integrada sob cada curva de decaimento, estão apresentados na **tabela 7**. Na **figura 55 (a)** estão apresentadas as curvas de decaimento em função da concentração de íons Pr^{3+} . Tais curvas de decaimento não puderam ser ajustadas com uma curva exponencial de primeira ordem. Sistemas nanocompósitos $\text{SiO}_2:\text{HfO}_2$, $\text{SiO}_2:\text{Ta}_2\text{O}_5$ e $\text{SiO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ vem sendo estudados pelo presente grupo de pesquisa. Em relação ao sistema $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$, sabe-se que as estruturas adotadas pelo óxido de nióbio, sejam elas, fase T, fase M ou fase H, são dependentes do método de síntese, temperatura de tratamento térmico e até mesmo da concentração de dopantes

(NOWAK e ZIOLEK, 1999) (WEISSMAN, 1987). Em trabalhos anteriores, observou-se que amostras de SiO₂-Nb₂O₅, sintetizadas com proporção em mol de Si:Nb de 70:30 e tratadas termicamente a 900 °C, apresentaram uma estrutura amorfa com início da cristalização do óxido de nióbio (AQUINO, 2014). Sendo assim, o perfil não-exponencial das curvas de decaimento para as amostras dopadas com íons Pr³⁺ (SiNb: y% Pr³⁺, y = 0,3; 0,5 e 1,0) pode ser explicado por diferentes distribuições desses íons na matriz de SiO₂:Nb₂O₅. Além disso, o aumento da concentração de íons Pr³⁺ pode acarretar numa maior probabilidade de ocorrência de formação de aglomerados de íons ou até mesmo na redução das distâncias entre os mesmos. Como efeito, processos de migração de energia e de relaxação cruzada podem ocorrer com uma maior probabilidade para maiores concentrações de íons Pr³⁺, o que explica o decréscimo dos tempos de vida em função do aumento da concentração de íons Pr³⁺ (BORRERO-GONZÁLEZ et al., 2013) (DIEUDONNÉ et al., 2013) (SERRANO et al., 2011).

Na **figura 55 (b)** estão apresentadas as curvas de decaimento para a amostra dopada com 0,5 mol% de Pr³⁺ e das amostras co-dopadas com 0,5% de Pr³⁺ e x mol% de íons Yb³⁺ (x = 0,25; 0,5 e 1,0). Semelhantemente ao observado para as amostras dopadas com diferentes quantidades de íons Pr³⁺, as curvas de decaimento para as amostras co-dopadas com íons Pr³⁺ e Yb³⁺ também não puderam ser ajustadas com uma curva exponencial de primeira ordem. Como explicado anteriormente, o perfil não-exponencial de primeira ordem de todas as curvas de decaimento é devido as inúmeras possibilidades de distribuição dos íons dopantes por toda a matriz de SiO₂-Nb₂O₅. Além disso, diferentes distribuições dos íons Yb³⁺ em relação aos íons Pr³⁺ acarreta em diferentes taxas de transferência de energia entre os respectivos íons (DIEUDONNÉ et al., 2013). Os tempos de vida médios das amostras Si:Nb:0.5%Pr:x%Yb estão sumarizados na **tabela 7**. O aumento da concentração de íons Yb³⁺ acarreta na redução dos tempos de vida de 11,8 para 3,7 μs, o que corrobora com a proposição de que há transferência de energia do nível excitado, ³P₀, dos íons Pr³⁺ para os íons Yb³⁺, via mecanismos de conversão descendente (i) e (ii) (vide **figura 52**).

Figura 55 – Curvas de decaimento das amostras $\text{SiO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopadas com íons Pr^{3+} e das amostras co-dopadas com íons Pr^{3+} e Yb^{3+} . Em (a) estão apresentadas as curvas de decaimento para amostras em função da concentração de íons Pr^{3+} ($\text{SiNb}: y\% \text{Pr}^{3+}$, $y = 0,3, 0,5$ e $1,0$) e em (b) as curvas de decaimento para as amostras em função da concentração de íons Yb^{3+} ($\text{SiNb}:0,5\% \text{Pr}^{3+}:x\% \text{Yb}^{3+}$, $x = 0, 0,25, 0,5$ e $1,0$).



Fonte: Autor (W. C. Muscelli).

Os valores de eficiência de transferência de energia foram estimados a partir das curvas de decaimento (**figura 55**) e empregando-se a seguinte fórmula (VERGEER et al., 2005):

$$\eta_{ETE} = 1 - \frac{\tau_{\text{Pr},x\% \text{Yb}}}{\tau_{\text{Pr},0\% \text{Yb}}}, \quad (100)$$

Onde, $\tau_{\text{Pr},x\% \text{Yb}}$ e $\tau_{\text{Pr},0\% \text{Yb}}$ referem-se aos tempos de vida médios das amostras co-dopadas $\text{Si}:\text{Nb}:0,5\% \text{Pr}:x\% \text{Yb}$ ($x = 0,25; 0,5$ e $1,0$) e dopada $\text{Si}:\text{Nb}:0,5\% \text{Pr}$, respectivamente. Os valores de ETE (eficiência de transferência de energia) estimados estão sumarizados na **tabela 7**. Na **figura 55 (b)** também está demonstrado um gráfico comparativo dos valores de tempo de vida e ETE em função da concentração de íons Yb^{3+} (mol%). A eficiência de transferência de energia (ETE) pode ser entendida como a razão entre a desativação energética dos íons sensibilizadores, Pr^{3+} , por meio da transferência de energia para os íons Yb^{3+} , em relação ao número total de íons sensibilizadores Pr^{3+} excitados (vide **seção 2.5.1.2**). Deve-se

salientar que o valor máximo de ETE obtido no presente trabalho foi de 75% para a amostra $\text{Si:Nb:0.5\%Pr:1.0\%Yb}$. A título de comparação, Dieudonné et al. (2013) descreveu a síntese de vidros ZLAG ($\text{ZrF}_4\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-GaF}_3$) co-dopados com diferentes proporções de íons $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. O autor reportou valores de ETE de 38%, 70% e de até 92% para os vidros ZLAG co-dopados com $0,5\%\text{Pr}^{3+}/1,0\%\text{Yb}^{3+}$, $0,5\%\text{Pr}^{3+}/3,0\%\text{Yb}^{3+}$ e $0,5\%\text{Pr}^{3+}/10,0\%\text{Yb}^{3+}$, respectivamente. Serrano et al. (2011) também reportou a obtenção de ETE de até 97% para o material $\text{KY}_3\text{F}_{10}:0,5\%\text{Pr}^{3+}:20,0\%\text{Yb}^{3+}$. A relação linear entre a eficiência de transferência de energia e a eficiência quântica total (η_T) é definida de acordo com a seguinte equação:

$$\eta_T = \eta_{Pr}(1 - \eta_{ETE}) + 2\eta_{Yb}\eta_{ETE} \quad (101)$$

Onde, η_{Pr} e, η_{Yb} referem-se às eficiências quânticas dos íons Pr^{3+} e Yb^{3+} , respectivamente e sendo ambas consideradas unitárias. A eficiência quântica, η_T , é definida como a razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos, considerando que todos os íons Yb^{3+} decaiam não radiativamente. O maior valor de eficiência quântica total (η_T) foi de 175% para a amostra $\text{SiNb}:0,5\% \text{Pr}^{3+}:1,0\% \text{Yb}^{3+}$. Tal valor de eficiência chega a ser bem próximo ao limite máximo de 200%, correspondente ao processo de conversão descendente de dois fótons. De fato, valores de eficiência quântica inferiores a 200% podem ser explicados por processos de decaimento não radiativos ou até mesmo por processos de supressão por efeito da concentração de dopantes.

Tabela 7 – Valores de tempo de vida τ_a , ETE e η_T das amostras $\text{SiNb}:x\%\text{P}$ e $\text{SiNb}:0,5\text{Px}\%\text{Y}$ obtidos com emissão fixada em 611 nm e com fonte de excitação de 457 nm.

Pr^{3+} (mol%)	Yb^{3+} (mol%)	τ_a (μs)	η_{ETE} (%)	η_T (%)
0,3	0	23,2	-	-
0,5	0	15,3	-	-
1,0	0	7,6	-	-
0,5	0,25	11,8	23	123
0,5	0,50	7,1	53	153
0,5	1,0	3,7	75	175

Fonte: Autor (W. C. Muscelli)

6.2.3 Conclusões Parciais

Em suma, nanocompósitos à base de $\text{SiO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com íons Pr^{3+} e co-dopados com íons $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ foram preparadas pela metodologia sol-gel. Espectros de excitação e de emissão assim como as curvas de decaimento foram obtidas com intuito de se avaliar os processos de transferência de energia entre íons $\text{Pr}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ e $\text{Pr}^{3+} - \text{Pr}^{3+}$. Para as amostras co-dopadas, as eficiências de transferência de energia foram estimadas em função da concentração de íons Yb^{3+} e um valor ótimo de 175% foi obtido para a amostra co-dopada com 0,5 mol% de Pr^{3+} e 1,0 mol% de Yb^{3+} . A matriz de $\text{SiO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ tem um papel importante nos processos de transferência de energia. Observou-se que a matriz pode atuar eficientemente na absorção de comprimentos de onda na região do ultravioleta e subsequente transferência para os íons Yb^{3+} . Portanto, nanocompósitos à base de $\text{SiO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ podem ser uma alternativa viável para integrar as células solares de silício cristalino.

6.3 Avaliação do efeito da concentração de íons Yb^{3+} na matriz de $\text{SiO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$

Xerogeis apenas dopados com íons Yb^{3+} foram sintetizados afim de se avaliar o efeito da concentração desses íons no perfil característico de emissão em aproximadamente 980 nm.

6.3.1 Procedimento Experimental

Seis amostras dopadas com íons Yb^{3+} foram sintetizadas, seguindo o procedimento experimental descrito na seção 6.1.1.1 e 6.1.1.3. Os xerogeis foram macerados e tratados termicamente a 900 °C durante 10 horas e com rampa de aquecimento de 3 °C/min. Na tabela a seguir estão apresentados os códigos atribuídos para cada amostra sintetizada e as respectivas proporções molares de íons dopantes.

Tabela 8 – Concentração molar de dopantes e código das amostras sintetizadas

$[\text{Yb}^{3+}]$ (mol %)	Código
0,3	SiNb:0,3Y
0,5	SiNb:0,5P
1,0	SiNb:1,0P
2,0	SiNb:2,0Y (continua)

(continuação)...

[Yb ³⁺] (mol %)	Código
3,0	SiNb:3,0Y
4,0	SiNb:4,0Y

Fonte: Autor (W. C. Muscelli)

6.3.1.1 Caracterização Espectroscópica

Os espectros de emissão e de excitação das amostras dopadas com íons Yb³⁺ foram coletados em um espectrofluorímetro com as seguintes especificações: Espectrofluorímetro FluoroLog-3 Horiba Jobin Yvon com detector (fotomultiplicadora) na região do infravermelho próximo. A excitação foi realizada com lâmpada de xenônio com potência de 450 W. Estas medidas foram realizadas no laboratório de Química de Materiais da Universidade de Franca.

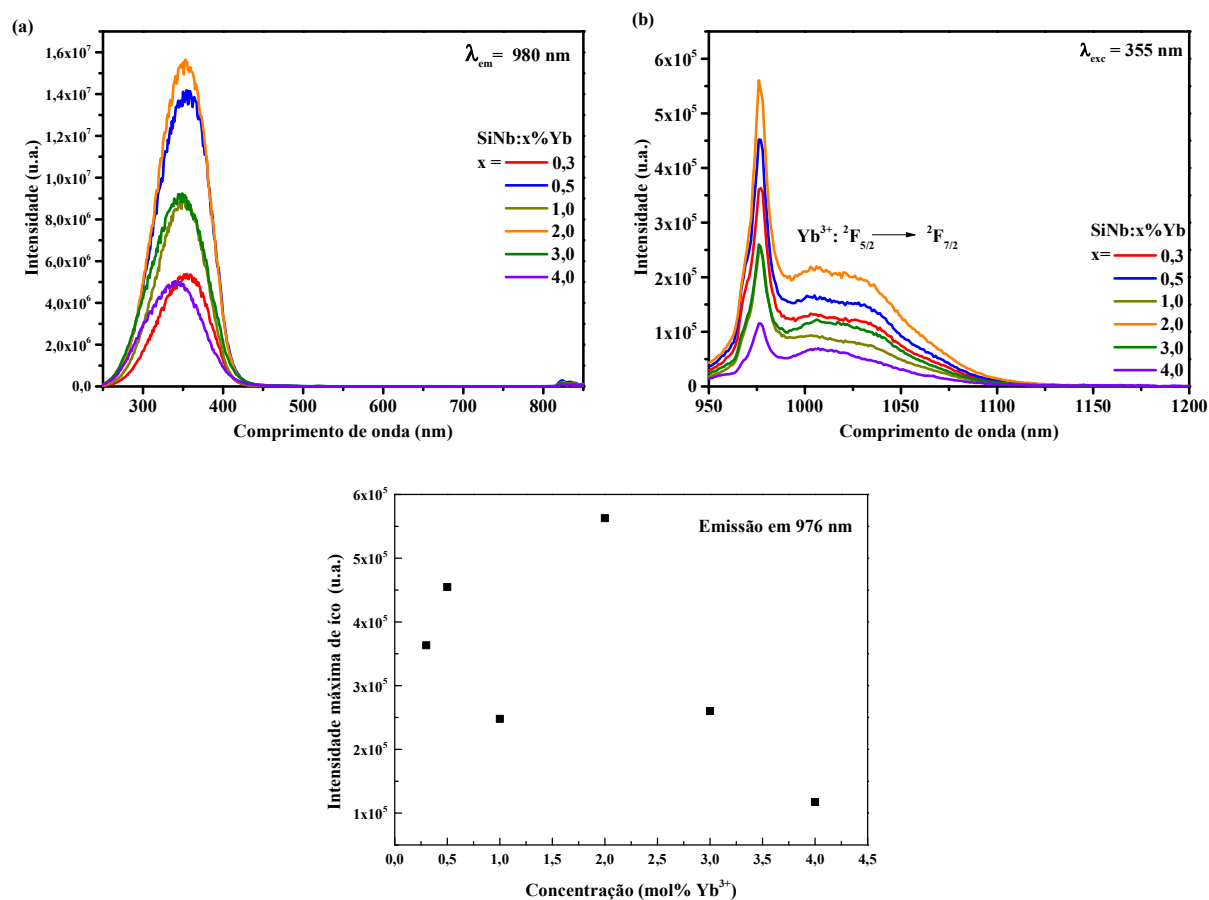
6.3.2 Resultados e Discussão

Na **figura 56 (a)** estão apresentados os espectros de excitação das amostras SiNb:x%Yb, monitorando o comprimento de onda de 980 nm, que é o máximo de intensidade de emissão, característico aos íons Yb³⁺, e verificado para muitas matrizes inorgânicas. Como notado anteriormente, a matriz desempenha um papel importante em relação a processos de transferência de energia matriz-íons Yb³⁺. Para todas as amostras foram observadas bandas de excitação estendendo-se de 250 a 440 nm, com máximos de intensidade em torno de 355 nm. Wang et al. (2016) propõe a utilização de materiais dopados apenas com íons Yb³⁺ e que apresentem bandas largas de absorção na região do ultravioleta e visível do espectro para compor sistemas fotovoltaicos baseados em células de silício cristalino. O autor descreve a síntese e caracterização espectroscópica de materiais à base de teluretos dopados apenas com íons Yb³⁺. Monitorando a emissão em 980 nm, os espectros de excitação foram obtidos em função do aumento da concentração de íons Yb³⁺. Segundo esses autores, bandas de excitação estendendo-se de 240 até 400 nm foram observados nos espectros das amostras dopadas com 0,5 até 40 mol% de íons Yb³⁺. Observou-se um aumento das intensidades das bandas de excitação com o aumento do teor de íons Yb³⁺. O autor atribui essas bandas a principalmente o efeito de transferência de carga Yb³⁺-O²⁻, excluindo a hipótese de que essas bandas de excitação estivessem relacionadas com absorção pela matriz (atribuída ao *band gap* do material). Essa

última hipótese foi descartada pelo autor uma vez que as referidas bandas de excitação apresentaram intensidades que variaram com o aumento da concentração de íons Yb³⁺. Ainda com relação aos espectros da **figura 56 (a)**, verificou-se o aumento das intensidades dessas bandas de excitação de 0,3 a 2,0 mol% de íons Yb³⁺. Para maiores concentrações (3,0 e 4,0 mol%), observou-se um decréscimo das referidas bandas de excitação.

Na **figura 56 (b)** estão apresentados os espectros de emissão das mesmas amostras SiNb:x%Yb. Como era de se esperar, os máximos da banda de emissão característica aos íons Yb³⁺ ficaram em torno de 976 nm, como o halo característico aos processos de reabsorção extendendo-se desde a principal emissão até aproximadamente 1100 nm. Nota-se uma tendência de decréscimo das intensidades de emissão em função do aumento da concentração de íons Yb³⁺, sendo a amostra dopada com 2% de íons Yb³⁺ àquela que apresentou o maior valor de intensidade de emissão em 976 nm. Mais uma vez é possível notar que o efeito de supressão por aumento de concentração (*quenching effect*) é relevante em matrizes de SiO₂-Nb₂O₅, com valores ótimos de dopagem em torno de apenas 1 a 2% de íons lantanídeos (Vide **seção 6.1.2.1.3 e 6.2.2**). Para maiores concentrações, as intensidades de emissão são suprimidas drasticamente.

Figura 56 – (a) Espectros de excitação das amostras $\text{SiNb}:x\%\text{Yb}$ dopadas com diferentes concentrações molares de íons Yb^{3+} . Esses espectros foram obtidos monitorando a emissão característica dos íons Yb^{3+} em 980 nm. (b) Espectros de emissão obtidos para as mesmas amostras com excitação fixada em 355 nm.



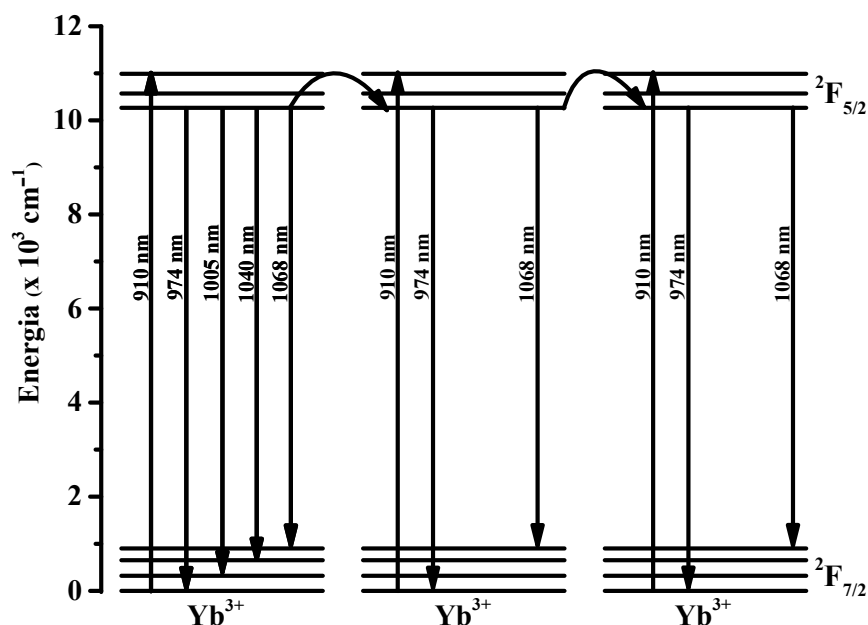
Fonte: Autor (W. C. Muscelli).

Segundo Lu e Dutta (2002), os íons Yb^{3+} , quando inserido em uma matriz vítrea, estão sujeitos a um campo de forças complexo. Interações magnéticas e elétricas entre os íons e suas vizinhanças mais próximas são algumas das possíveis interações operantes nesses sistemas. Além disso, interações ressonantes também devem ser levadas em consideração em sistemas com concentrações superiores à concentração crítica, onde se verifica o efeito de supressão da luminescência (*quenching effect*). Segundo os mesmos autores, tanto o alargamento inhomogêneo quanto o homogêneo, verificado em sistemas vítreos dopados com íons Yb^{3+} , são dependentes da estrutura e composição da matriz. O alargamento inhomogêneo é causado pelas inúmeras possibilidades de sítios de simetria em que os íons Yb^{3+} podem estar alocados em sistemas vítreos, vitro-cerâmicos e sistemas correlatos.

O processo de transferência de energia radiativa ressonante entre íons Yb^{3+} , também conhecido com efeito de trapeamento radiativo (do inglês, *radiative trapping*), consiste na

difusão de energia entre íons idênticos por meio de sucessivas reabsorções e remissões de fótons (LAVERSENNE et al., 2002). O diagrama de níveis de energia dos íons Yb^{3+} com os valores de comprimento de onda dos componentes Stark estão apresentados na **figura 57**. Em virtude do alargamento homogêneo e inhomogêneo atrelado a uma determinada matriz, seja ela cristalina ou não, a emissão característica em aproximadamente 980 nm pode apresentar-se mais alargada ou não. Esse efeito de trapeamento radiativo afeta, em última análise, o tempo de vida do estado excitado $^2\text{F}_{5/2}$. Dada a excitação inicial, cada evento de reabsorção age como que inicializando novamente o processo de decaimento radiativo do estado excitado. Sendo assim, tem-se o aumento do tempo de vida medido para um dado material. Segundo Laversenne et al. (2002), o tamanho e concentração de íons Yb^{3+} de uma amostra são fatores que afetam os processos de trapeamento radiativo, uma vez que os eventos de reabsorção/reemissão dependem das distâncias íon/íon. Além disso, observou-se que o índice de refração e geometria da amostra desempenham também um papel importante, já que os fótons emitidos por determinados íons são aprisionados no interior da amostra por meio de reflexões sucessivas entre a amostra/ar.

Figura 57 – Diagrama de níveis de energia dos íons Yb^{3+} .⁹



Fonte: Autor (W. C. Muscelli).

⁹ Os comprimentos de onda dos componentes Stark são valores aproximados, baseados no trabalho de (LU e DUTTA, 2002) (LAVERSENNE et al., 2002).

6.3.3 Conclusões Parciais

Xerogeis à base de SiO₂-Nb₂O₅ dopados com íons Yb³⁺ podem também ser uma alternativa viável para compor sistemas fotovoltaicos, especificamente, no incremento das eficiências de conversão do espectro solar em eletricidade por células solares de silício cristalino. Xerogeis de proporção molar Si:Nb de 70:30 foram sintetizadas com concentrações crescentes de íons Yb³⁺ (SiNb:x%Yb, onde x = 0,3; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 e 4,0 mol %) e tratados termicamente a 900 °C. Espectros de excitação foram registrados a partir do monitoramento da emissão dos íons Yb³⁺ em 980 nm. Bandas de excitação centradas em 355 nm foram observadas em todos os espectros, com as intensidades dessas bandas sendo dependentes do teor de íons dopantes. Sendo assim, a utilização desses materiais estaria vinculada à conversão de fótons na região do ultravioleta/visível do espectro em fótons na região do infravermelho. Como dito em seções anteriores, células solares de silício cristalino cujo valor de *band gap* corresponde a 1,1 eV (~980 nm), absorvem eficientemente fótons com comprimentos de onda próximos ao valor do *band gap* do material. Analisando os espectros de emissão de todas as amostras, verificou-se que o o máximo de intensidade de emissão em 980 nm ocorreu para a amostra dopada com 2 mol% de íons Yb³⁺. Sendo assim, esses materiais à base de SiO₂:Nb₂O₅ dopados com apenas íons Yb³⁺ podem ser também uma alternativa viável para incrementar células solares de silício cristalino.

6.4 Xerogeis de SiO₂:Nb₂O₅ tri-dopados com íons Er³⁺:Tm³⁺:Yb³⁺

No âmbito da química e ciência dos materiais, o escopo da presente tese consiste na prova de princípio de que nanocompósitos dopados com íons lantanídeos são materiais interessantes para compor dispositivos fotovoltaicos. Até o momento foi demonstrado que o sistema SiO₂/Nb₂O₅ dopado com íons Pr³⁺ e co-dopados com íons Pr³⁺/Yb³⁺ apresentam características físico-químicas interessantes. Na literatura é possível verificar alguns exemplos de matrizes inorgânicas, sejam elas cristalinas, vítreas ou híbridas tri-dopadas com íons lantanídeos visando a obtenção de luz branca. Esses materiais são desenvolvidos principalmente para aplicações como luminóforos e integrando LEDs (CAO et al., 2008) (DELCASTILLO et al., 2009) (GIRI; MISHRA; RAI, 2011). No entanto, faz-se interessante levantar a hipótese de que matrizes triplamente dopadas (Tm³⁺/Er³⁺/Yb³⁺, Yb³⁺/Tb³⁺/Eu³⁺, Yb³⁺/Ho³⁺/Er³⁺, entre outros) são também alternativas viáveis no que diz respeito ao aumento de eficiência de conversão de células solares (TYMIŃSKI; GRZYB, 2017) (MING et al., 2017) (GOUVEIA-NETO et al., 2010) (LIU et al., 2013).

Nessa seção são apresentados os resultados de fotoluminescência, especificamente de conversão ascendente na região do visível, de nanocompósitos à base de SiO₂-Nb₂O₅ tri-dopados com íons Er³⁺, Tm³⁺ e Yb³⁺; na forma de xerogeis em pó e tratados termicamente a 900 °C. Os espectros de conversão ascendente foram obtidos sob excitação de 980 nm, empregando-se um laser de diodo. Emissões nas regiões do vermelho/verde/azul foram analisadas em função do teor de íons Tm³⁺. Especificamente, as emissões na região do verde e do vermelho foram verificadas devido as transições Tm³⁺:¹G₄ → ³F₄ (vermelho); Er³⁺:⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2} (verde), ²H_{11/2} → ⁴I_{15/2} (verde), ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2} (verde). Verificou-se que as razões entre as intensidades de emissão referentes às transições dos íons Tm³⁺/ Er³⁺ variaram com potência de excitação e aumento da concentração de íons Tm³⁺. Mecanismos de conversão ascendente de dois e três fótons foram observados para as emissões no verde (530 nm) dependendo da concentração de íons Tm³⁺. Para as emissões na região do vermelho (670 nm) e do verde (545 nm), os processos de conversão apresentaram uma dependência de dois fótons. Coordenadas de cor (X, Y) também foram estimadas levando-se em consideração os espectros de emissão. Uma vez representadas nos diagramas de cor, observou-se o deslocamento das coordenadas (X, Y) da região do vermelho/laranja → amarelo em função da potência de excitação.

6.4.1 Procedimento Experimental

6.4.1.1 Nanocompósitos de $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ tri-dopados com íons $\text{Er}^{3+}\text{:Tm}^{3+}\text{:Yb}^{3+}$

6.4.1.1.1 Preparação de sois de $\text{SiO}_2\text{:Nb}_2\text{O}_5$ tri-dopados com íons $\text{Er}^{3+}\text{:Tm}^{3+}\text{:Yb}^{3+}$

Os sois TDO1, TDO2 e TDO3 foram preparados seguindo o mesmo procedimento padrão de síntese descrito na **seção 6.1.1.1.1**. Como fonte dos íons Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} , soluções etanólicas dos respectivos íons foram empregadas em todas as sínteses, especificamente, soluções de ErCl ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), TmCl_3 ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) e YbCl_3 e ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$).

6.4.1.1.2 Preparação dos nanocompósitos de $\text{SiO}_2\text{:Nb}_2\text{O}_5$ tri-dopados com íons $\text{Er}^{3+}\text{:Tm}^{3+}\text{:Yb}^{3+}$

Os sois TDO1, TDO2 e TDO3 foram mantidos em frascos de vidro não lacrados e em temperatura ambiente com o intuito de propiciar a eliminação das moléculas de etanol e, conseqüentemente, formação dos xerogéis. Os xerogéis TDO1, TDO2 e TDO3 foram macerados e tratados termicamente a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 8 horas com rampa de aquecimento de $3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Na **tabela 9** estão apresentados os códigos atribuídos para cada amostra sintetizada e as respectivas proporções molares de íons dopantes.

Tabela 9 – Concentração molar de dopantes e código das amostras sintetizadas

$[\text{Tm}^{3+}]$ (mol %)	$[\text{Yb}^{3+}]$ (mol %)	$[\text{Er}^{3+}]$ (mol %)	Código
0,3	1,2	0,3	TDO1
0,5	1,2	0,3	TDO2
1,0	1,2	0,3	TDO3

Fonte: Autor (W. C. Muscelli)

6.4.1.1.3 Espectroscopia de Fotoluminescência

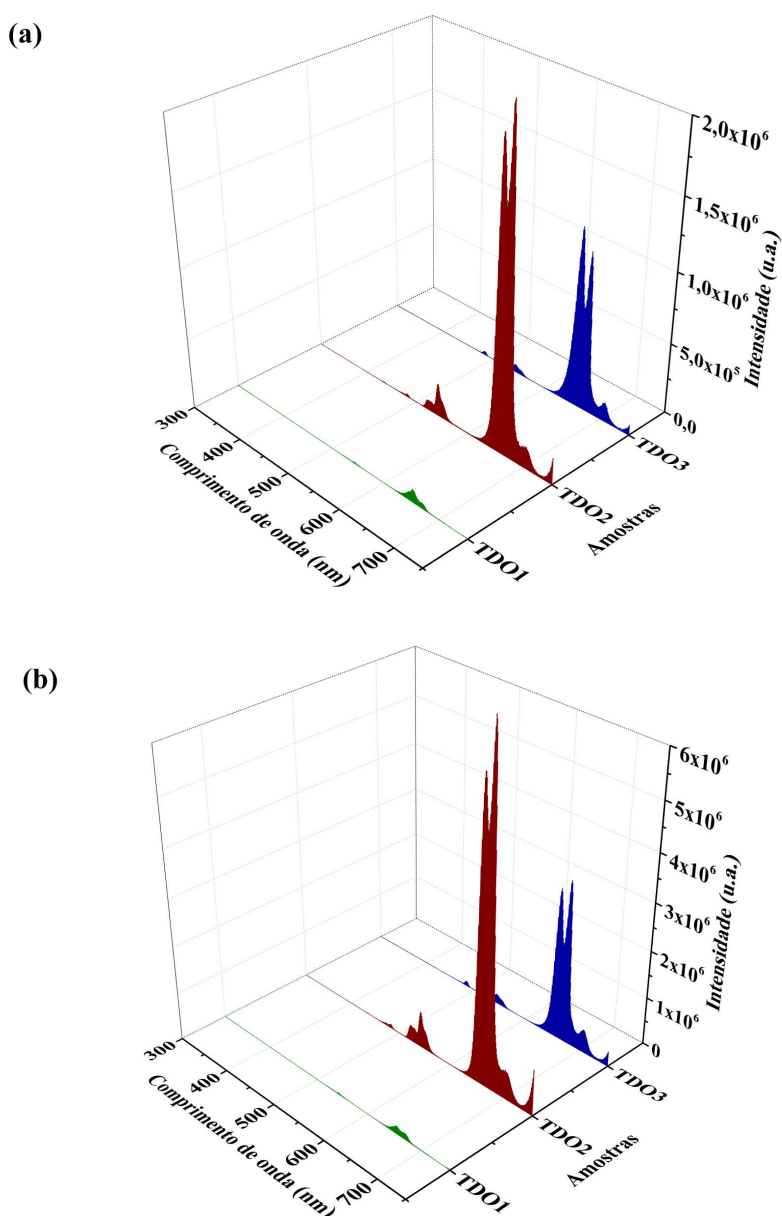
Vide **seção 6.1.1.1.6**.

6.4.2 Resultados e Discussão

Os espectros de conversão ascendente das amostras TDO1, TDO2 e TDO3 estão apresentados na **figura 58 (a)**. Esses espectros foram obtidos excitando a amostra com um laser

de diodo de comprimento de onda de 980 nm e com potência de excitação de 400 mW. O espectro de emissão da amostra TDO1 apresentou apenas uma única emissão na região do vermelho, em aproximadamente 650 nm, atribuída à transição $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ dos íons Tm^{3+} (LIU et al., 2013) (SUN; GAO; HUANG, 2014). Para os espectros das amostras TDO2 e TDO3, verificam-se duas bandas de emissão na região do infravermelho; em 650 nm referente à transição $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ dos íons Tm^{3+} , como acima citado, e em 670 nm atribuída à transição $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ característica aos íons Er^{3+} . Comparando a razão de intensidades dessas duas bandas nos espectros das amostras TDO2 e TDO3, verifica-se claramente que o aumento da concentração de íons Tm^{3+} intensificou a emissão característica desses íons para a amostra TDO3, no entanto, às custas de uma redução de intensidade global de todas as bandas de emissão devido ao efeito de supressão por concentração de íons lantanídeos (*quenching effect*). Ainda em relação a essas duas bandas de emissão na região do vermelho, se compararmos os espectros das amostras TDO2 e TDO3 obtidos com potência de excitação de 400 e 700 mW, há uma intensificação da emissão em 670 nm para os espectros obtidos em maiores potências. Duas bandas na região do verde foram observadas tanto nos espectros da amostra TDO2 quanto para a amostra TDO3, em 530 e 545 nm, relativas às transições $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ dos íons Er^{3+} , respectivamente. Essas bandas em ambos os espectros apresentaram intensidades inferiores às bandas na região do vermelho. Uma outra banda de emissão na região do azul (~480 nm) ainda pode ser notada tanto para o espectro de emissão da amostra TDO2 quanto para o da amostra TDO3, a qual é atribuída à transição $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ dos íons Tm^{3+} .

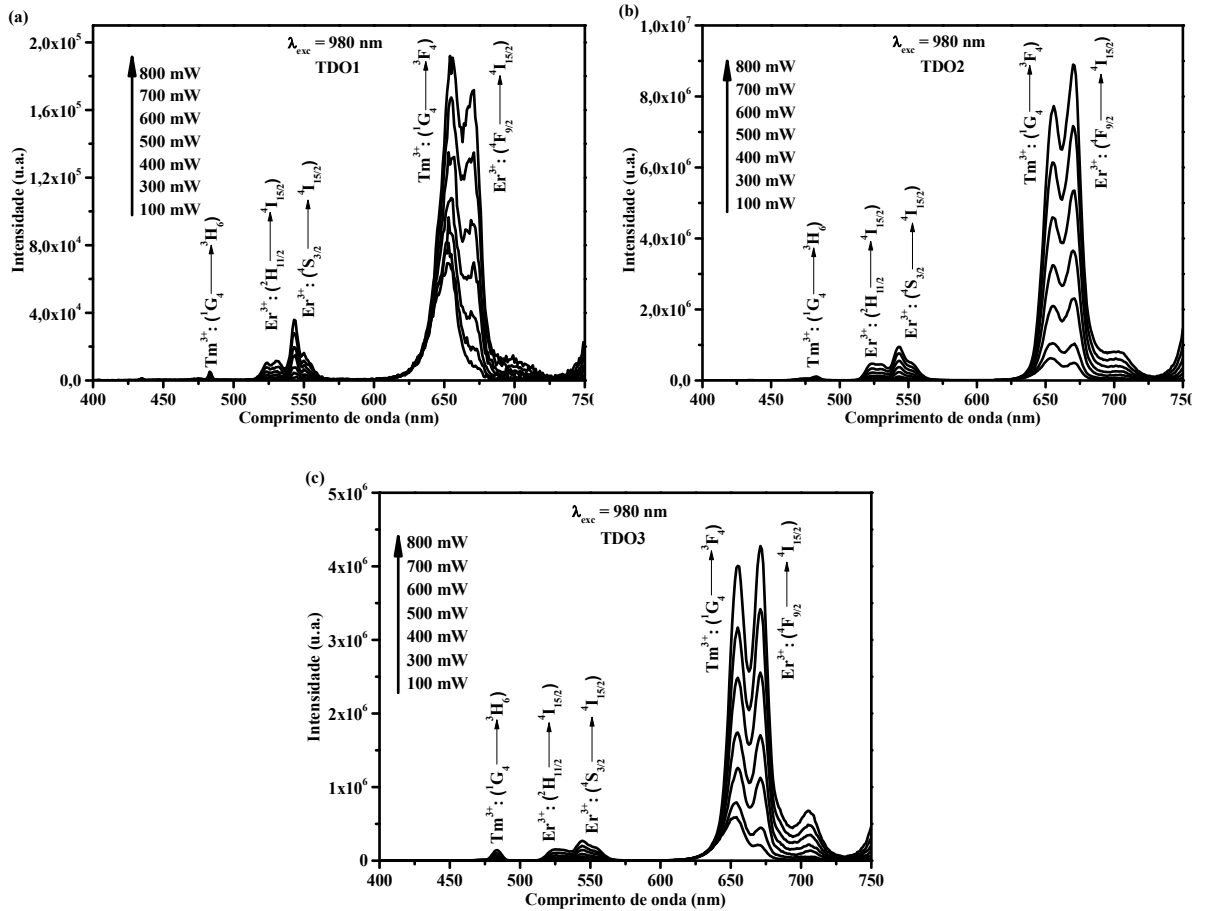
Figura 58 – Espectros de emissão (conversão ascendente) das amostras TDO1, TDO2 e TDO3 obtidos com potência de excitação (a) 400 mW e (b) 700 mW.



Fonte: Autor (W. C. Muscelli).

Na **figura 59** estão apresentados os espectros de conversão ascendente, obtidos em potências de excitação crescentes (de 100 a 800 mW), das amostras TDO1, TDO2 e TDO3. Como era de se esperar, as intensidades de todas as bandas de emissão são função da potência de excitação. Quanto maior a potência de excitação, mais intensas são as bandas de emissão.

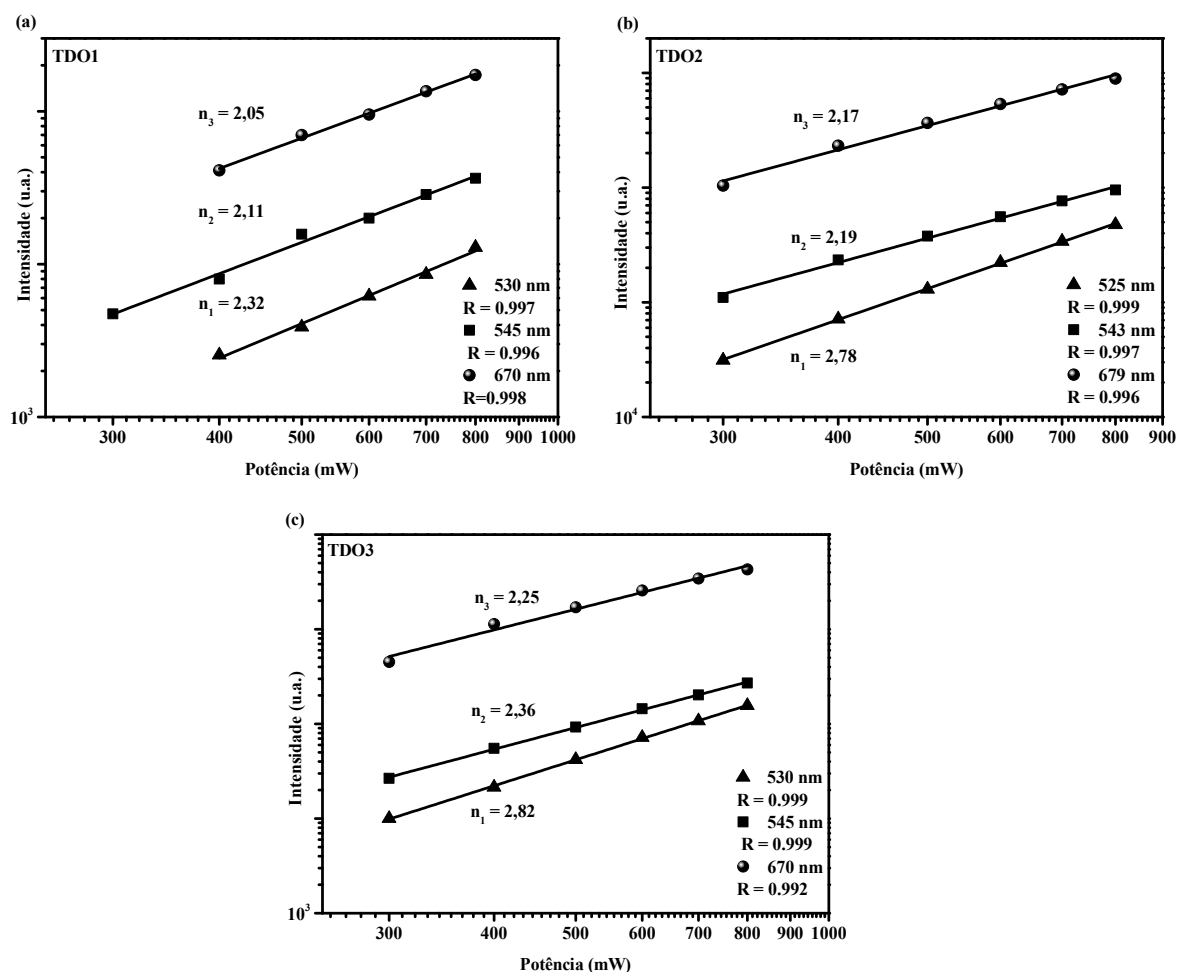
Figura 59 – Espectros de emissão (*conversão ascendente*) das amostras (a) TDO1, (b) TDO2 e (c) TDO3, obtidos com fonte de excitação de 980 nm (laser de diodo) e com valores de potência de excitação de 100 mW até 800 mW.



Fonte: Autor (W. C. Muscelli).

Como descrito na **seção 2.5.2**, o número de fótons (n) envolvidos no processo de conversão ascendente pode ser obtido pela Lei de Potência $I \propto P^n$. Gráficos em escala log-log das intensidades de emissão em função das potências de excitação foram plotados para as amostras TDO1, TDO2 e TDO3, levando-se em consideração as principais bandas de emissão. Na **figura 60 (a)** estão apresentados os gráficos linearizados relativos às bandas de emissão em 530, 545 e 670 nm.

Figura 60 – Gráficos na escala log-log das intensidades de emissão em 530, 545 e 670 nm em função dos valores de potência de excitação para as amostras TDO1, TDO2 e TDO3.



Fonte: Autor (W. C. Muscelli).

Na **tabela 10** estão apresentados os valores de números de fótons referentes às emissões em 530 nm, 545 nm e 670 nm; obtidos experimentalmente para as amostras TDO1, TDO2 e TDO3.

Tabela 10 – Valores experimentais de n (número de fótons) das emissões 530, 545 e 670 nm

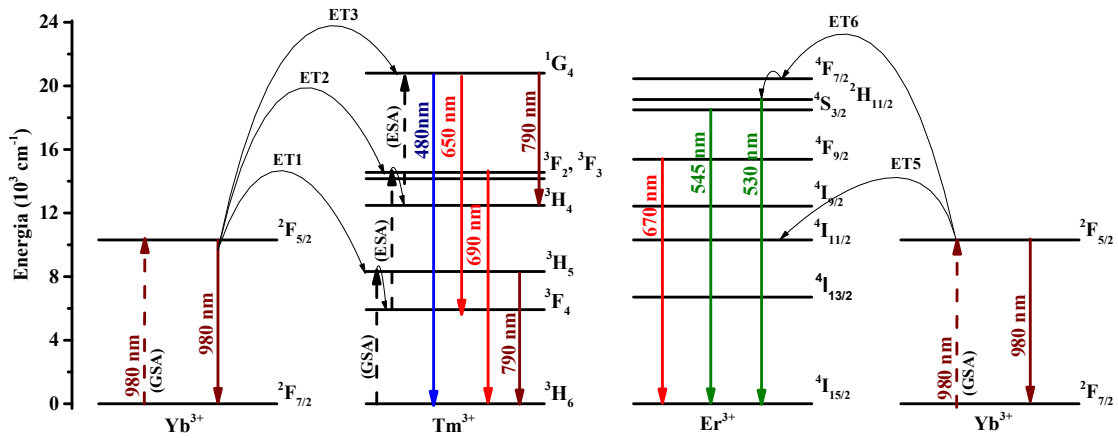
	n_1 (530 nm)	n_2 (545 nm)	n_3 (670 nm)
TDO1	2,32	2,11	2,05
TDO2	2,78	2,19	2,17
TDO3	2,82	2,36	2,25

Fonte: Autor (W. C. Muscelli)

O primeiro mecanismo de conversão ascendente para o íon Er³⁺ compreende a excitação desse íon Er³⁺ do estado fundamental ao estado excitado, ⁴I_{11/2}, via absorção de um fóton de comprimento de onda de 980 nm. Deste estado de energia intermediário, há a absorção de outro fóton, de mesmo comprimento de onda, pelo mesmo íon Er³⁺ e, como resultado, tem-se a excitação do mesmo íon ao nível de energia ⁴F_{7/2}. Desta forma, o resultado global é a excitação desse íon Er³⁺ do estado fundamental ao estado excitado, ⁴F_{7/2}, via absorção sequencial de dois fótons (GSA/ESA) de 980 nm. Outro mecanismo comumente descrito na literatura consiste na transferência de energia entre íons Yb³⁺→Er³⁺. A primeira etapa compreende a transferência não radiativa de um fóton (ET1) com energia equivalente à transição ²F_{5/2} → ²F_{7/2} de um íon Yb³⁺ para um íon Er³⁺ vizinho. Desta transferência de energia entre íons, verifica-se também a excitação dos íons Er³⁺ do estado fundamental ao estado excitado intermediário (⁴I_{11/2}). Deste estado intermediário, uma segunda etapa de transferência de energia Yb³⁺→ Er³⁺ (ET2) pode ocorrer entre íons vizinhos. Pela segunda etapa de transferência de energia, o íon Er³⁺ em questão é também excitado ao nível ⁴F_{7/2}. Há ainda a possibilidade de que apenas a segunda etapa de transferência de energia ocorra entre os íons Yb³⁺ → Er³⁺, supondo que o íon Er³⁺ já estivesse excitado previamente via absorção de um fóton (GSA, ⁴I_{15/2} → ⁴I_{11/2}). Vale destacar ainda que processos de retrodoação de energia dos íons Er³⁺ para os íons Yb³⁺ vizinhos pode ocorrer também durante o processo de conversão ascendente sendo, de certa forma, uma fonte de supressão das emissões inerentes a esses íons Er³⁺ (AUZEL, 2003). Segundo Teisseire et al., (1996), a seção de choque dos íons Yb³⁺ chega a ser de uma ordem de magnitude maior que a dos demais íons lantanídeos trivalentes, no caso, os íons Er³⁺. Sendo assim, a transferência não radiativa de um fóton de um íon Yb³⁺ para um íon Er³⁺ é favorecida em virtude da maior seção de choque de absorção dos íons Yb³⁺ e das distâncias íon-íon.

Se for tomado os valores de n da amostra T1, observa-se uma correspondência entre esses valores experimentais e os previstos teoricamente. Para as emissões na região do verde, especificamente em 530 e 545 nm, esperar-se-ia valores de n próximos de dois fótons. Os valores de n experimentais para essas emissões foram de $n_1 = 2,32$ (530 nm) e $n_2 = 2,11$ (545 nm) (vide **tabela 10**) (vide **figura 60**). Para a emissão na região do vermelho (670 nm), o valor de n_3 experimental foi de 2,05. Nesse caso, o mecanismo comumente relatado na literatura compreende a excitação do íon Er³⁺ ao nível ⁴F_{7/2} e, deste nível, relaxações não radiativas via multi-fônon de rede acarreta na ocupação do nível de energia ⁴F_{9/2}. Deste nível, há a emissão de um fóton de 660 nm.

Figura 61 – Representação ilustrativa do processo de conversão ascendente para os íons Tm^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} com comprimento de onda de excitação de 980 nm.

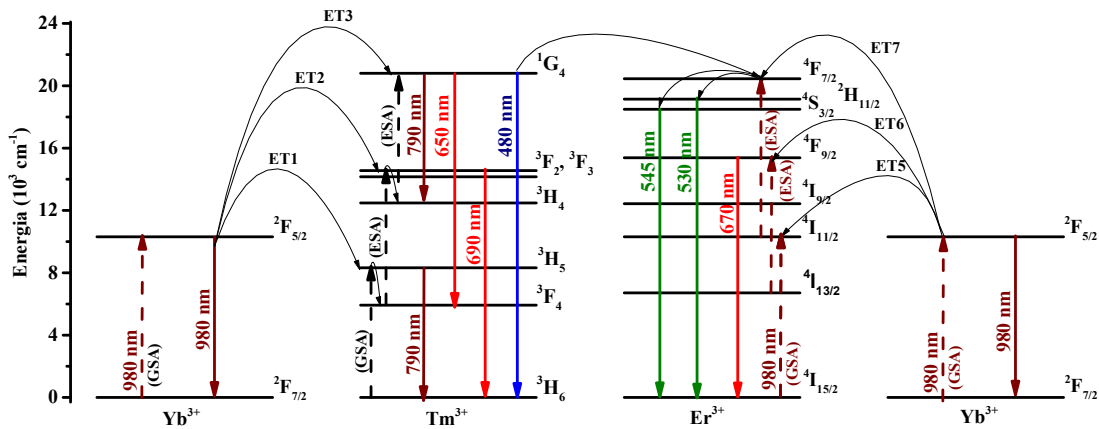


Fonte: Autor (W. C. Muscelli).

Para as amostras TDO2 e TDO3, os valores de n obtidos experimentalmente e referentes à emissão em 530 nm foram próximos de 3. Como já relatado, valores de n experimentais próximos de 2 são esperados para essa emissão. Hassairi et al., (2017) relata um mecanismo de três fótons para as emissões na região do verde. Segundo esse autor, um íon Er^{3+} , uma vez excitado ao nível $^4\text{I}_{11/2}$ ou por mecanismo GSA ou ET1, pode decair não radiativamente ao $^4\text{I}_{13/2}$ e, deste nível, absorver um outro fóton (de 980 nm) via transferência de energia $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$, [$^4\text{I}_{13/2}(\text{Er}^{3+}) + ^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+}) \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}(\text{Er}^{3+}) + ^2\text{F}_{7/2}(\text{Yb}^{3+})$]. Do nível $^4\text{F}_{9/2}$ é possível ocorrer a emissão de um fóton na região do vermelho (660 nm) [$(\text{Er}^{3+}):^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$]. Esse mesmo íon Er^{3+} pode decair não radiativamente, [$^4\text{F}_{9/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}(\text{Er}^{3+})$], e absorver um terceiro fóton via [$^4\text{I}_{11/2}(\text{Er}^{3+}) + ^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+}) \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}(\text{Er}^{3+}) + ^2\text{F}_{7/2}(\text{Yb}^{3+})$]; excitando-o ao nível $^4\text{F}_{7/2}$. Assim, os níveis de energia $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$ são ocupados a partir do nível $^4\text{F}_{7/2}$ e por meio de relaxações não radiativas.

Outra hipótese que parece razoável é considerar a transferência não radiativa da energia correlacionada com o nível $^1\text{G}_4$ dos íons Tm^{3+} para o nível praticamente ressonante $^4\text{F}_{7/2}$ dos íons Er^{3+} .

Figura 62 – Representação ilustrativa do processo de conversão ascendente regido por 3 e 2 fótons para os íons Tm^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} com comprimento de onda de excitação de 980 nm.



Fonte: Autor (W. C. Muscelli).

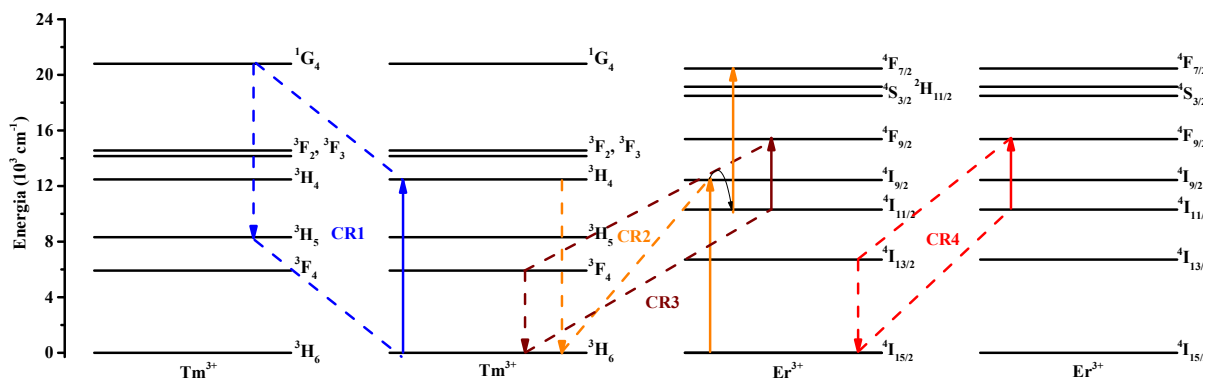
Mecanismos de relaxação cruzada também podem ser levados em consideração para o sistema tri-dopado $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Ao invés de um íon Tm^{3+} , excitado ao nível $^1\text{G}_4$, emitir um fóton no azul, tem-se a transferência da energia relacionada a esse nível para um íon Er^{3+} vizinho via relaxação cruzada [$\text{Tm}^{3+}/\text{Tm}^{3+}:^1\text{G}_4, ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4, ^3\text{H}_5$] (**figura 63 – CR1**).

Desta forma, as baixas intensidades de emissão na região do azul podem ser explicadas por esse mecanismo de transferência de energia $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ e pelo mecanismo de relaxação cruzada $\text{Tm}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$. Analizando ainda os valores de n_1 e n_2 das amostras TDO1, TDO2 e TDO3, vale a pena destacar que apesar dos valores de n_1 aproximarem-se de três com o aumento da concentração de íons Tm^{3+} , os valores de n_2 não apresentaram a mesma tendência e estiveram sempre em torno de dois.

Liao et al. (2007) (SUN et al., 2005) (TRUPKE et al., 2006) propõe um mecanismo de três fótons para as emissões na região do verde dos íons Er^{3+} . Segundo esse autor, um íon Tm^{3+} atua como sensibilizador de um outro íon Er^{3+} vizinho via relaxação cruzada [$^3\text{H}_4(\text{Tm}^{3+}) + ^4\text{I}_{15/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}(\text{Er}^{3+}) + ^3\text{H}_6(\text{Tm}^{3+})$] (vide **figura 63 – CR2**). Lembrando que o nível $^3\text{H}_4$ do íon Tm^{3+} é ocupado através da transferência de dois fótons (de 980 nm) dos íons Yb^{3+} para o íon Tm^{3+} . Da relaxação cruzada, o íon Er^{3+} é promovido do estado fundamental ao nível de energia $^4\text{I}_{9/2}$ e, deste nível, outro fóton é absorvido pelo mesmo íon promovendo-o ao nível $^4\text{F}_{7/2}$. O resultado global, portanto, é um mecanismo regido também por 3 fótons; 2 fótons a partir do íon Tm^{3+} e um fóton do íon Er^{3+} .

Outro mecanismo de relaxação cruzada descrito por Liao et al. (2007) refere-se a emissão na região do vermelho (660 nm). Um íon Tm^{3+} decai do nível $^3\text{F}_4$ ao estado fundamental enquanto que outro íon Er^{3+} é promovido do nível $^4\text{I}_{11/2}$ ao $^4\text{F}_{9/2}$. Sendo assim, a proposição desse mecanismo também envolve dois fótons (**figura 63 – CR3**). Outro processo de relaxação cruzada envolve dois íons Er^{3+} . O primeiro íon decai do nível $^4\text{I}_{13/2}$ ao nível fundamental enquanto outro íon Er^{3+} é promovido do nível $^4\text{I}_{11/2}$ também ao nível $^4\text{F}_{9/2}$ (**figura 63 – CR4**).

Figura 63 – Representação ilustrativa do processo de conversão ascendente para os íons Tm^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} com comprimento de onda de excitação de 980 nm.



Fonte: Autor (W. C. Muscelli).

Trabalhos anteriores do presente grupo de pesquisa demonstraram como a relação Si/Nb influencia também nas intensidades de emissão na região do verde e do vermelho para o sistema $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ com proporção fixa de dopantes de 0,3 mol% de Er^{3+} e 1,2 mol% de Yb^{3+} e com diferentes proporções de Si/Nb ($\text{Si/Nb} = 80/20, 70/30, 60/40$ e $50/50$). As amostras foram tratadas termicamente a 900, 1000 e 1100 °C (AQUINO, 2013). Para todas as amostras, verificou-se a emissão no vermelho (650 -700 nm) sendo mais intensa que as duas emissões na região do verde (525-545 nm), características dos íons Er^{3+} . Vale a pena destacar que a emissão na região do vermelho ($\text{Er}^{3+}: ^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) apresenta-se alargada nos espectros de todas as amostras. O autor atribui diferenças nos perfis de emissão e também nas intensidades de emissão devido a diferenças estruturais; advindas dos diferentes tratamentos térmicos (900, 1000 e 1100 °C) e também devido às diferentes razões de Si/Nb. O perfil alargado é decorrente do alargamento homogêneo e inhomogêneo, sendo esse último em virtude dos diferentes sítios de simetria em que os íons Er^{3+} podem estar alocados. Os valores de números de fótons “n” para

as emissões em 545 nm e 670 nm foram estimados para as amostras com diferentes proporções de Si/Nb e tratadas termicamente a 900, 1000 e 1100 °C. Para a emissão em 545 nm, o valor de “n” ficou em torno de 2,0 e para a emissão em 670 nm “n” ficou próximo de 1,5. Guias de onda de mesma composição também foram sintetizados com relação Si/Nb = 70/30. Os perfis de emissão dos espectros de conversão ascendente apresentaram diferenças quanto as razões de intensidade entre as bandas de emissão na região do verde e do vermelho. No caso dos guias de onda, as emissões em 525 nm e 545 nm foram mais proeminentes que nos xerogéis (na forma de pó) de mesma composição. Ferrari et al. (2012) relatou a síntese de guias de onda de $\text{SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ dopados com proporção fixa de dopantes de 0,3 mol% de íons Er^{3+} e 1,2 mol% de íons Yb^{3+} . O autor também observou uma redução das razões entre as intensidades de emissão vermelho/verde em função da potência de excitação. Além disso, o autor atribui o aumento do teor de Ta como sendo um fator preponderante para a redução das relaxações não radiativas e, portanto, emissões na região do vermelho a partir do nível $^4\text{F}_{9/2}$ apresentam uma probabilidade de emissão menor que a direta emissão dos níveis $^4\text{F}_{7/2}$, $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$.

Na literatura é possível encontrar trabalhos descrevendo as equações de taxa para materiais dopados contendo um ou mais de um tipo de íon lantanídeo como dopante (TEISSEIRE et al., 1996) (HWANG et al., 2000) (AGAZZI; WORHOFF; POLLNAU, 2013). A descrição das equações de taxa não é tarefa fácil, uma vez que se deve considerar as diversas emissões, mecanismos de transferência de energia e de relaxação cruzada entre íons. Para sistemas tri-dopados, a tarefa torna-se ainda mais complicada. Hassairi et al. (2017) analisou as razões entre as intensidade das bandas de emissão na proposição de mecanismos mais prováveis de transferência de energia num sistema $\text{Tm}^{3+}\text{:Er}^{3+}\text{:Yb}^{3+}\text{:YP}_5\text{O}_{14}$. Seguindo o mesmo raciocínio, as razões entre as principais emissões verificadas nos espectros de conversão ascendente das amostras TDO1, TDO2 e TDO3 estão apresentadas na **tabela 11**. Em relação à razão R1 ($I_{530 \text{ nm}}/I_{545 \text{ nm}}$) é possível observar um aumento nos valores da referida razão de intensidades com o aumento da concentração de íons Tm^{3+} . Para a razão R2 ($I_{650 \text{ nm}}/I_{670 \text{ nm}}$), observa-se o decréscimo de tal razão com o aumento da potência de excitação para a mesma amostra. No caso da amostra TDO2, R2 reduziu de 1,27 (100 mW) para 0,86 (800 mW). Desta forma é possível inferir que o nível de energia dos $^4\text{F}_{9/2}$ dos íons Er^{3+} é favoravelmente ocupado em maiores potências de excitação. Outro efeito que deve ser levado em consideração é a supressão da luminescência pelo aumento da concentração de íons Tm^{3+} (*quenching effect*). Como já descrito (**figura 58**), o aumento da concentração de íons Tm^{3+} influi, logicamente, nas intensidades de emissão, sendo a amostra TDO2, àquela que proporciona os espectros de

maiores intensidades de emissão. Além disso, se for levado em consideração também a razão R2 para cada amostra (em uma dada potência de excitação), verifica-se o menor valor dessa razão para a amostra TDO2, ou seja, a ocupação do nível de energia ⁴F_{9/2} dos íons Er³⁺ é favoravelmente ocupado na amostra onde o efeito de supressão é diminuto. Já para a razão R3 [(Tm³⁺)/(Er³⁺): I_{650 nm}/I_{530 nm}], há também um decréscimo de R3 com o aumento da potência para uma dada amostra. Como já explicado, a transferência de energia não radiativa Tm³⁺ → Er³⁺ pode se dar do nível ¹G₄ ao nível ⁴F_{7/2} e, por essa razão, a amostra S2 apresenta uma contribuição maior da banda de emissão em 530 nm (Er³⁺:²H_{11/2} → ⁴I_{15/2}) em relação à banda em 650 nm (Tm³⁺:¹G₄ → ³F₄). A razão R4 também apresentou uma dependência com a potência de excitação, isto é, houve um decréscimo dessa razão com o aumento das potências de excitação. Para maiores potências de excitação, a contribuição da emissão no azul aumenta, ou seja, o sistema apresenta energia suficiente para excitar os íons Tm³⁺ ao nível ¹G₄ via conversão ascendente regida por três fótons.

Tabela 11 – Razão entre as intensidades das emissões R1 (I_{525 nm}/I_{543 nm}), R2 (I_{654 nm}/I_{671 nm}), R3 (I_{654 nm}/I_{525 nm}) e R4 (I_{654 nm}/I_{488 nm})

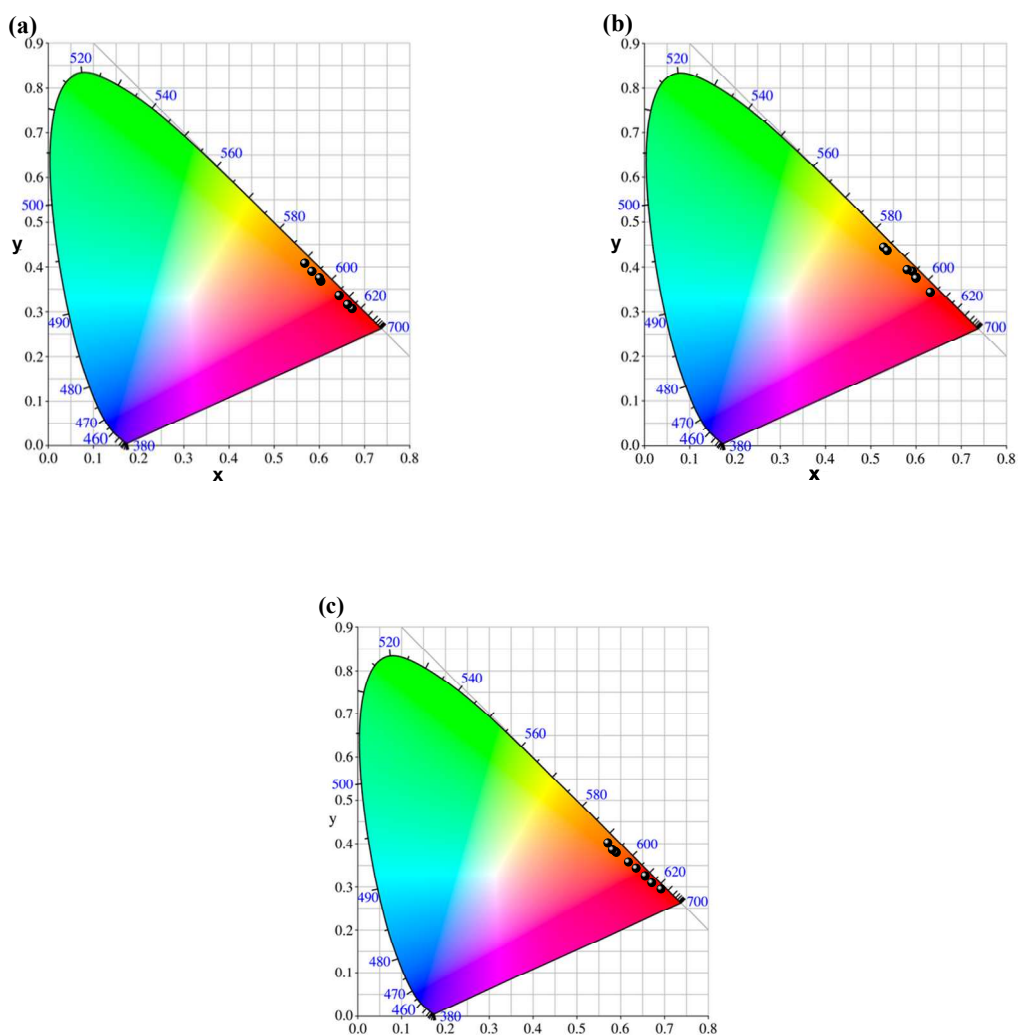
P (mW)	I ₅₃₀ /I ₅₄₅			I ₆₅₀ /I ₆₇₀			I ₆₅₀ /I ₅₃₀			I ₆₅₀ /I ₄₈₈		
	TDO1	TDO2	TDO3	TDO1	TDO2	TDO3	TDO1	TDO2	TDO3	TDO1	TDO2	TDO3
100	-	0,31	-	-	1,27	2,77	-	40,7	-	-	-	62,3
300	-	0,26	0,38	-	1,01	1,53	-	35,1	75,0	-	-	57,0
400	0,31	0,32	0,42	2,35	0,9	1,12	38	27,06	52,7	-	83,8	52,7
500	0,24	0,34	0,45	1,54	0,88	1,02	27,88	24,58	42,7	46,17	94,9	42,82
600	0,3	0,43	0,51	1,41	0,86	0,97	21,8	19,20	32,6	47,41	62,8	37,82
700	0,3	0,48	0,52	1,24	0,85	0,92	19,6	16,68	29,1	43,3	74,5	29,027
800	0,35	0,52	0,6	1,11	0,86	0,93	14,9	15,23	24,12	33,77	50,1	27,5

Fonte: Autor (W. C. Muscelli)

Os espectros de conversão ascendente, obtidos em várias potências de excitação das amostras TDO1, TDO2 e TDO3, foram convertidos em coordenadas de cor e estão apresentados nos diagramas de cor CIE (X, Y) da **figura 64**. Para todas as amostras, observou-se um deslocamento das coordenadas de cor do vermelho para o laranja com o aumento da potência de

excitação. As coordenadas de cor para cada potência de excitação e para cada amostra estão demonstradas na **tabela 12**. Segundo Hou et al., (2011), os valores do padrão “branco” tem coordenadas de cor ($X = 0,333$, $Y = 0,333$). Estudos futuros poderão ser realizados afim de se alcançar emissões mais próximas do padrão “branco”. Se forem tomados os espectros da **figura 59**, **tabela 12** e **figura 64**, depende-se a necessidade de aumentar a contribuição da emissão azul ($\text{Tm}^{3+} : ^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$) dos íons Tm^{3+} . Uma das possíveis estratégias seria diminuir a concentração de íons Er^{3+} a, por exemplo, 0,1 mol% e aumentar a concentração de íons Yb^{3+} a, por exemplo, 2 mol% de íons Yb^{3+} (vide **seção 6.3.2**).

Figura 64 – Diagrama de cromaticidade CIE para as amostras (a) TDO1, (b) TDO2 e (c) TDO3. O símbolo (●) representa as coordenadas de cromaticidade obtidas em função das potências de excitação para as amostras TDO1, TDO2 e TDO3.



Fonte: Autor (W. C. Muscelli).

Tabela 12 – Coordenadas de cor (X, Y) para os espectros de conversão ascendente, obtidos em diversas potências de excitação, das amostras TDO1, TDO2 e TDO3

Potência (mW)	TDO1		TDO2		TDO3	
	X	Y	X	Y	X	Y
100	0,667	0,312	0,625	0,349	0,688	0,301
300	0,657	0,321	0,593	0,383	0,667	0,316
400	0,637	0,341	0,585	0,396	0,651	0,331
500	0,596	0,373	0,521	0,449	0,630	0,348
600	0,593	0,380	0,593	0,381	0,612	0,363
700	0,576	0,395	0,573	0,399	0,581	0,388
800	0,560	0,413	0,529	0,442	0,584	0,385

Fonte: Autor (W. C. Muscelli)

6.4.3 Conclusões parciais

Em suma, xerogeis à base de $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ tri-dopados com íons Tm^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} foram sintetizados com três concentrações diferentes de íons Tm^{3+} (0,3%, 0,5% e 1 mol %). Espectros de conversão ascendente foram obtidos com laser de diodo de 980 nm em diversas potências de excitação (100 a 800 mW). Verificou-se que o aumento da concentração de íons Tm^{3+} de 0,3 mol% para 1,0 mol% influencia nas intensidades de emissão dos espectros como um todo (*quenching effect*) e nas razões entre as intensidades de emissão na região do vermelho (650 nm, $\text{Tm}^{3+}:\text{}^1\text{G}_4 \rightarrow \text{}^3\text{F}_4$) e (670 nm, $\text{Er}^{3+}:\text{}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow \text{}^4\text{I}_{15/2}$). Os valores de “n” também foram estimados para as emissões em 530, 545 e 670 nm. Mecanismos de dois e três fótons foram descritos para explicar os valores de n_1 , n_2 e n_3 obtidos experimentalmente. Com relação à emissão em 670 nm, o mecanismo de conversão ascendente via dois fótons é o que melhor se ajusta aos valores experimentais. As razões entre as intensidades de emissão foram estimadas a fim de se ter maiores evidências de mecanismos de transferência de energia entre os três diferentes íons lantanídeos, Tm^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} . Por fim, as coordenadas de cor foram estimadas para todos os espectros de conversão ascendente. Observou-se o deslocamento das coordenadas de cor do vermelho para o amarelo para todas as amostras em função do aumento da potência de excitação.

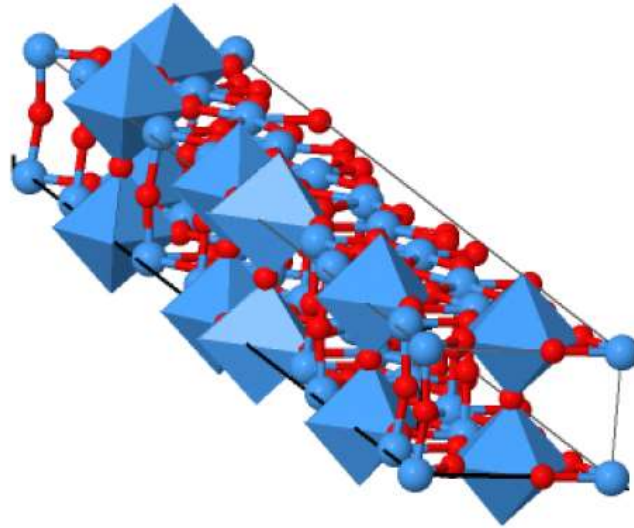
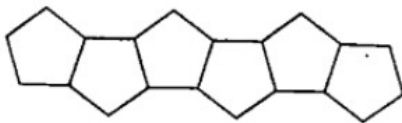
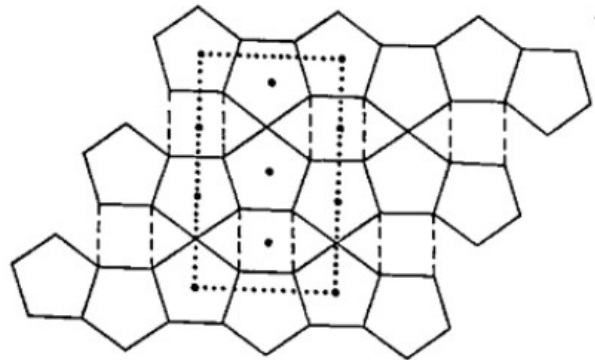
**Capítulo 7 -
Xerogeis e guias de
onda SiO₂:Ta₂O₅
dopados com íons
terras raras**

7 Xerogeis e guias de onda de SiO₂:Ta₂O₅ dopados com íons terras raras

O metal tântalo (Ta) faz parte da constituição de capacitores, de próteses para o tratamento de fraturas do organismo humano, como pinos e parafusos (LIMA, 2012). O óxido de tântalo (Ta₂O₅), especificamente, começou a ser estudado em meados da década de 70 para integrar células solares de silício como filmes anti-refletivos (CHANELIERE et al., 1998) (IVANOV, et. al, 2011) (RUBIO, et. al, 1982). Além disso, o óxido de tântalo ainda pode ser usado em guias de onda, dispositivos eletrocromicos e em materiais isolantes (GHODSI; TEPEHAM e TEPEHAM, 1997), em virtude dos altos valores de tensão de ruptura e constante dielétrica (FUKUMOTO e MIWA, 1996). Na sua forma iônica, o tântalo apresenta o estado de oxidação (+V) como o mais recorrente e estável, sendo o Ta₂O₅ o óxido mais estável e comum (LIMA, 2012). Algumas características físico-químicas inerentes ao pentóxido de tântalo são interessantes quando se busca matrizes/materiais dopados com íons lantanídeos. Por exemplo, o Ta₂O₅ apresenta elevado índice de refração ($n \sim 2,15$), energia de fônon relativamente baixa ($< 700 \text{ cm}^{-1}$) e transparência numa ampla faixa de comprimentos de onda, desde o visível até o infravermelho próximo.

A estrutura cristalina do pentóxido de tântalo é outro ponto extremamente interessante e que merece destaque. Esse óxido estrutura-se principalmente em fase hexagonal e ortorrômbica. Em temperaturas inferiores a 700 °C, o pentóxido de tântalo é estruturado principalmente na fase hexagonal (α) ao passo que em temperaturas de tratamento térmico superiores a 700 °C, a fase ortorrômbica é a mais estável. Fujikawa e Taga (2016) obtiveram filmes finos de aproximadamente 80 nm, constituídos por Ta₂O₅ na fase hexagonal, por meio da técnica de deposição “*sputtering*”. Segundo Fukumoto; Miwa, (1997), os parâmetros de cela unitária da fase hexagonal, levando em consideração dados de difração de raios X, são $a = b = 3,624 \text{ \AA}$ e $c = 3,880 \text{ \AA}$. Considerando estes parâmetros de cela unitária, a densidade é de mais de duas vezes superior ao valor de $8,735 \text{ g/cm}^3$, obtido experimentalmente. Os mesmos autores tentaram chegar em melhores valores dos parâmetros da cela unitária da estrutura hexagonal com simulações por métodos de primeiros princípios - “*first principles ultrasoft pseudopotential calculations*”. A estrutura prevista é característica ao grupo espacial P6/*mmm*, com parâmetros de cela de $a = b = 7,191 \text{ \AA}$ e $c = 3,831 \text{ \AA}$. Com relação aos quatro átomos de tântalo de cada cela unitária, o número de coordenação de três átomos metálicos é de 6, em relação aos átomos de oxigênio, e de 8 para o outro átomo de tântalo. Já em relação à fase ortorrômbica, o óxido de tântalo pode ainda se estruturar em dois tipos diferentes de polimorfos, o L-Ta₂O₅ (low temperatura) e o H-Ta₂O₅ (high temperature), sendo que a transição entre essas

duas fases ocorre na temperatura de 1360 °C. Os parâmetros de cela unitária da fase *L-Ta₂O₅* são $a = 6,198 \text{ \AA}$, $b = 40,290 \text{ \AA}$ e $c = 3,888 \text{ \AA}$ e ângulos $\alpha = \beta = \delta = 90^\circ$. Esse polimorfo pertence ao grupo espacial *P2mm*. Os polimorfos *L-Ta₂O₅* do pentóxido de tântalo estão demonstrados ilustrativamente na **figura 65**. Segundo Stephenson e Roth, (1971), o polimorfo *L-Ta₂O₅* é composto por cadeias de 8 pentágonos, cujas arestas de cada pentágono são compartilhadas com outros dois pentágonos vizinhos. Assim, a cela unitária da estrutura ideal proposta por tais autores seria constituída de 22 átomos de tântalo e 58 átomos de oxigênio. Segundo os mesmos autores, a estrutura real do *L-Ta₂O₅* difere da ideal proposta uma vez que certas bipirâmides pentagonais encontram-se distorcidas na célula unitária da estrutura real. O resultado do processo de distorção em toda cela unitária acarreta na redução do número de coordenação de alguns centros metálicos de sete para seis. Sendo assim, a cela unitária real é constituída por 22 átomos de tântalo e 55 átomos de oxigênio.

Figura 65 – Representação da fase L do óxido de Tântalo (Ta_2O_5)¹⁰**(a)****(b)****(c)**

Fonte: Autor (W. C. Muscelli).

7.1 Xerogeis e guias de onda de $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ co-dopados com íons Tm^{3+} e Yb^{3+}

Xerogeis e guias de onda constituídos de $\text{SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ foram sintetizados pela metodologia sol-gel. Dois sois foram sintentizados com razão molar de Si/Ta de 70/30 e dopados com concentração de íons $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ de 0,3/1,2 mol % (Ta-S1) e 0,5/2,0 mol % (Ta-S2). Buscou-se avaliar a influência do teor de íons terras raras nas características estruturais e,

¹⁰ Em (a) a ilustração adaptada da base de dados Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). Em (b) a representação ilustrativa de uma cadeia de pentágonos que compõe a cela unitária. Em (c) a estrutura ideal do Ta_6O_{16} formada a partir da fusão de três cadeias constituídas por pentágonos interconectados. Nessa representação é possível verificar a presença de sítios octaédricos entre cadeias adjacentes. Os pontos mais escuros representam sítios em que estão alocados átomos de tântalo.

por conseguinte, nas propriedades luminescentes. A análise dos processos de transferência de energia entre íons Tm³⁺ e Yb³⁺ também é de escopo desse trabalho. Espectros de emissão foram obtidos com potências de excitação ($\lambda_{\text{excitação}} = 980 \text{ nm}$) crescentes e, o número de fóton que rege cada emissão, estimado a partir da lei de potência. Guias de onda de mesma composição WTa-S1 e WTa-S2 também foram obtidos a partir da técnica de deposição por imersão (*dip-coating*). As características superficiais dos dois guias de onda foram avaliadas pela técnica de microscopia de força atômica.

7.1.1 Procedimento Experimental

7.1.1.1 Nanocompósitos de SiO₂:Ta₂O₅ co-dopados com íons Tm³⁺ e Yb³⁺

7.1.1.1.1 Preparação de sois de SiO₂:Ta₂O₅ co-dopados com íons Tm³⁺ e Yb³⁺

Os sois foram preparados baseando-se na metodologia sol-gel e nos conhecimentos prévios do grupo de pesquisa. Como precursores de Ta₂O₅ e SiO₂ foram utilizados o etóxido de tântalo (Aldrich – 99,95%) e o tetraetilortosilicato (Merck – 98%). Para a dopagem com íons lantanídeos foram utilizadas soluções etanólicas dos respectivos íons, no caso, TmCl₃ (0,1 mol.L⁻¹) e YbCl₃ e (0,1 mol.L⁻¹). Essas soluções foram obtidas reagindo os respectivos óxidos com excesso de HCl até a completa dissolução do sólido. Após a dissolução, realizou-se a evaporação do ácido a 80 °C (mantendo um pH de aproximadamente 4) e a troca de solvente, para aquisição das respectivas soluções etanólicas. Dois sois foram sintetizados com concentração molar total Si + Ta de 0,448 mol.L⁻¹ e razão molar de Si:Ta de 70:30. A proporção molar entre os íons dopantes para cada sol sintetizado foi de 0,3:1,2 mol % e 0,5:2,0 mol%, calculadas a partir da concentração molar total de Si + Ta. Os dois sois foram sintetizados da seguinte forma: Inicialmente, preparou-se o precursor de sílica (sol 1) adicionando em um béquer o TEOS, etanol anidro e ácido clorídrico concentrado. A relação volumétrica utilizada de TEOS/HCl foi de 50:1. O sol resultante foi mantido sob agitação e em temperatura ambiente. Concomitantemente ao preparo do sol 1, o precursor de tântalo (sol 2) foi preparado a partir da adição de 2-etoxietanol (Aldrich-99%) com o etóxido de tântalo respeitando a proporção volumétrica de 2-etoxietanol/etóxido de tântalo de 10:1. Ainda no mesmo béquer, adicionou-se como dopantes volumes previamente calculados das soluções etanólicas dos cloretos de lantanídeos. O sol obtido foi mantido também sob agitação e em temperatura ambiente.

Após o término do preparo do sol 1 e do sol 2, o conteúdo do sol 1 foi adicionado ao sol 2, juntamente com o volume previamente calculado de ácido clorídrico 0,27 mol .L⁻¹. O sol

resultante (sol 3) foi mantido sob agitação durante 30 minutos, contados a partir da adição do sol 1 no sol 2. O sol final foi então filtrado em filtros MILLIPORE de 0,22 µm e mantido em repouso durante 16 horas. Após as 16 horas de envelhecimento do sol 3, iniciou-se o processo de deposição dos filmes.

7.1.1.1.2 Preparação dos guias de onda

Os sois previamente envelhecidos foram empregados na deposição de guias de onda em substratos de SiO₂/Si(100) tipo p. Esses substratos foram cortados com dimensões de aproximadamente 1 cm de largura por 3 cm de comprimento.

Para o processo de deposição, empregou-se a técnica de *dip-coating* com velocidade de ascensão e descida de 30 mm/min e tempo de imersão de 30 segundos. Os filmes (guias de onda) obtidos em cada deposição foram tratados termicamente a 900 °C durante 1 minuto. Esse processo de deposição seguido de tratamento térmico foi repetido até a obtenção de guias com 50 camadas. Desta forma, dois guias de onda foram obtidos e denominados como guia de onda “WTa-S1” e guia de onda “WTa-S2” com concentração de íons (Tm³⁺: Yb³⁺) de 0,3:1,2 mol % e 0,5:2,0 mol %, respectivamente.

7.1.1.1.3 Preparação dos nanocompósitos de SiO₂:Ta₂O₅ co-dopados com íons Tm³⁺ e Yb³⁺

Os dois sois foram primeiramente utilizados para a deposição dos filmes em substratos de SiO₂/Si (100) tipo p. Com o processo de deposição finalizado, os conteúdos dos sois remanescentes foram mantidos em temperatura ambiente visando à eliminação paulatina do solvente e, por conseguinte, formação dos xerogéis. Os xerogéis foram macerados e tratados termicamente a 900 °C durante 8 horas com rampa de aquecimento de 3 °C/min. Duas amostras (xerogeis) foram obtidas e denominadas como xerogel “Ta-S1” e xerogel “Ta-S2” com concentração de íons 0,3:1,2 mol % e 0,5:2,0 mol %, respectivamente.

7.1.1.1.4 Difração de raios X

Os nanocompósitos de SiO₂:Ta₂O₅ dopados com 0,3:1,2 mol % e 0,5:2,0 mol % de íons Tm³⁺/Yb³⁺, na forma de pós, foram submetidos às análises de difração de raios X utilizando um difratômetro Siemens-Bruker D5005 com radiação de CuK (alfa) com $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, monocromador de grafite com passo de 0,02/s e com 2 θ variando de 10 a 80°.

7.1.1.1.5 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos utilizando o espectrômetro ABB Bomem MB102 series, coletados na região de 4000 a 400 cm⁻¹ com resolução espectral de 2 cm⁻¹. As pastilhas de KBr /amostra foram obtidas macerando 100 mg de KBr, previamente seco, juntamente com 1 mg de amostra. O conteúdo macerado foi colocado em um pastilhador e submetido a uma pressão de aproximadamente 10 toneladas.

7.1.1.1.6 Espectroscopia de Fotoluminescência

Os espectros de emissão e excitação das amostras de SiO₂:Ta₂O₅ dopadas com 0,3 % Tm³⁺:1,2 % Yb³⁺ e 0,5%Tm³⁺:2,0 % Yb³⁺ e tratadas termicamente a 900 °C foram coletados em espectrofluorímetros com as seguintes especificações:

- Espectrofluorímetro FluoroLog-3 Horiba Jobin Yvon com detector fotomultiplicadora na região do infravermelho próximo. A excitação foi realizada com lâmpada de xenônio com potência de 450 W. Estas medidas foram realizadas no laboratório de Química de Materiais da Universidade de Franca.
- Espectrofluorímetro FluoroLog 3 Horiba-Jobin Yvon SPEX TRIAX 550 com lâmpada de xenônio de 450 W, câmara de CCD SPEX Sunapse. Essas medidas foram realizadas no laboratório de Terras Raras localizado no departamento de química da Universidade de São Paulo - Ribeirão Preto.

Para as medidas de conversão ascendente, utilizou-se um laser de diodo (Crystalaser) modelo DL980-1WO-TO.

7.1.1.1.7 Caracterização óptica dos guias de SiO₂-Ta₂O₅ co-dopados com íons Tm³⁺ e Yb³⁺

Os valores de índice de refração, espessura e número de modos dos guias de onda WTa-S1 e WTa-S2 foram adquiridos por meio da espectroscopia M-Line, com um aparato modelo Metricon 2010, dotado de um laser de 632,8 nm.

7.1.1.1.8 Caracterização óptica dos guias de SiO₂:Ta₂O₅ co-dopados com íons Tm³⁺ e Yb³⁺

As micrografias das superfícies dos guias de onda foram obtidas por meio da microscopia de força atômica com um microscópio modelo Shimadzu (SPM-900), operando em modo fase e usando uma sonda de silício (cantiléver de 124 μm) e frequência de ressonância de 309 kHz.

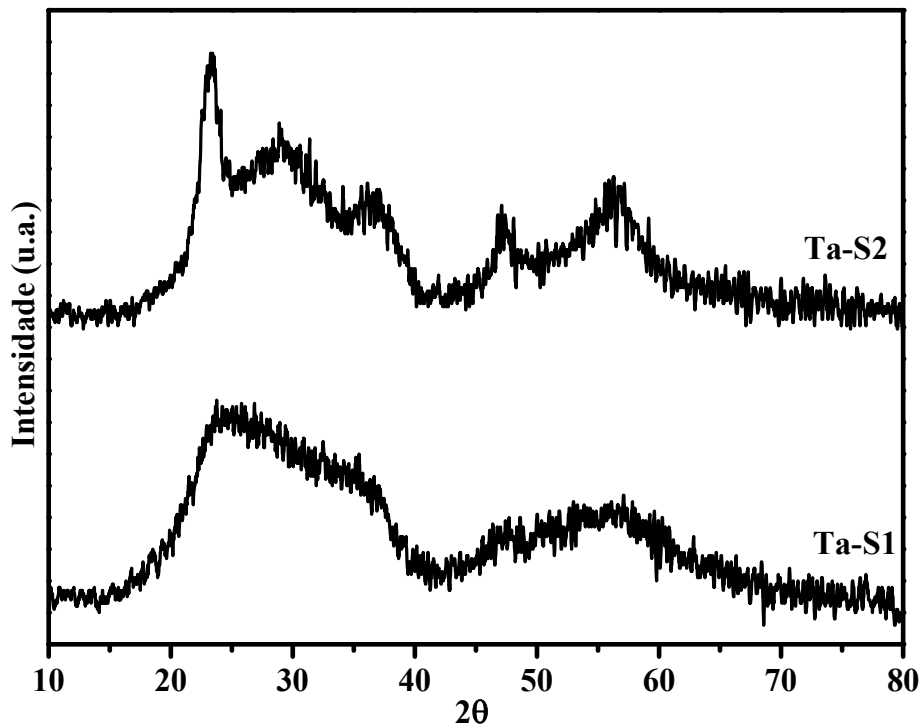
7.1.2 Resultados e Discussão

7.1.2.1 Xerogeis e guias de onda de SiO₂:Ta₂O₅ co-dopados com íons Tm³⁺ e Yb³⁺

7.1.2.1.1 Difratomia de raios -X

Na **figura 66** estão apresentados os difratogramas das amostras Ta-S1 e Ta-S2 tratadas termicamente a 900 °C. Observou-se um halo compreendido entre 15° e 42° 2θ para a amostra Ta-S1 atribuído à matriz de sílica, conforme descrito na base de dados JCPDS - n° 029-0085. A presença de outro halo entre 42 e 70° 2θ no difratograma da mesma amostra indica o início da cristalização do óxido de tântalo. Analisando o difratograma da amostra Ta-S2, além do halo referente à sílica, observou-se picos cristalográficos em 23, 29, 36, 47 e 56° 2θ correspondentes à fase L do óxido de tântalo (L-Ta₂O₅) (STEPHENSON e ROTH, 1970) (GREY; MUMME; ROTH, 2005).

As diferenças entre os difratogramas das amostras Ta-S1 e Ta-S2 podem ser explicadas pela variação do teor de íons lantanídeos (1,5 e 2,5 mol % de íons Tm³⁺+Yb³⁺ - concentração total de íons para as amostras Ta-S1 e Ta-S2, respectivamente). Para a amostra Ta-S2, observou-se um perfil cristalográfico com picos mais definidos, cujo efeito pode estar atrelado ao papel da concentração dos íons terras raras no direcionamento e cristalização do óxido de tântalo.

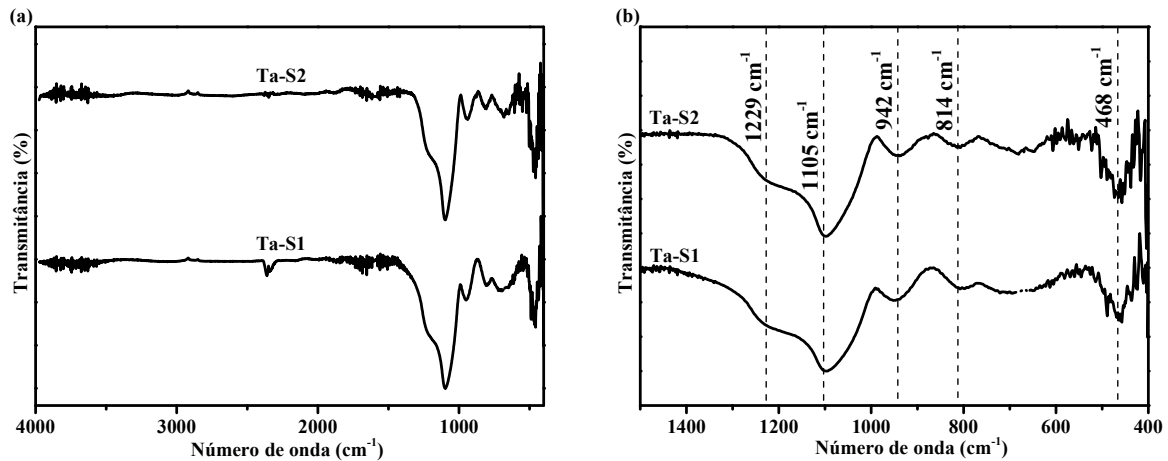
Figura 66 – Difratogramas de raios X das amostras Ta-S1 e Ta-S2 tratadas termicamente a 900 °C.

Fonte: Autor (W. C. Muscelli).

7.1.2.1.2 Espectroscopia vibracional FTIR

Os espectros de infravermelho das amostras Ta-S1 e Ta-S2 tratadas termicamente a 900 °C estão apresentados na **figura 67 (a)** entre 4000 a 400 cm^{-1} . A ausência de bandas na região entre 4000 - 400 cm^{-1} é um indício de que a temperatura de tratamento térmico de 900 °C foi suficiente para a completa eliminação de grupos -OH. Sabe-se de antemão que a baixa concentração de grupos -OH resulta no aumento da intensidade de emissão em 1,6 μm referente à transição ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ dos íons Tm^{3+} (AQUINO et al., 2013) (AQUINO et al., 2014) (GEBAVI et al., 2011).

Figura 67 – Espectros de infravermelho das amostras Ta-S1 e Ta-S2 tratadas termicamente a 900 °C com número de onda compreendido entre (a) 4000 - 400 cm^{-1} e (b) 1500 - 400 cm^{-1} .



Fonte: Autor (W. C. Muscelli).

Os espectros de infravermelho estão apresentados entre 1500 a 400 cm^{-1} na **figura 67 (b)**. Analisando esses espectros é possível observar bandas em 468, 814, 1105 e 1229 cm^{-1} que podem ser atribuídas aos modos vibracionais $\rho\text{Si-O-Si}$, $\nu_s\text{Si-O-Si}$, $\nu_{\text{ass}}\text{Si-O-Si}$ (TO) e $\nu_{\text{ass}}\text{Si-O-Si}$ (LO) (ALMEIDA; PANTANO; RUI, 1990) (ALMEIDA e PANTANO, 2008) (INNOCENZI, 2003) (ARONNE; MARENNA; CALIFANO, 2007). Além das bandas já citadas, observa-se a presença de outra banda em 942 cm^{-1} para as amostras Ta-S1 e Ta-S2 que pode ser atribuída a estiramentos de grupos Si-O-Ta e Si-OH (BLANC et al., 2006). Levando em consideração a ausência da banda relativa a estiramentos de grupos -OH é possível inferir que esta banda em 942 cm^{-1} é referente a estiramentos de grupos Si-O-Ta e, portanto, trata-se de um indício da formação de sistema binário $\text{SiO}_2:\text{Ta}_2\text{O}_5$. Além disso, observa-se uma banda larga na região de 800 a 600 cm^{-1} que é atribuída a modos vibracionais Ta-O (FERRARI et al., 2012).

7.1.2.1.3 Espectroscopia de fotoluminescência

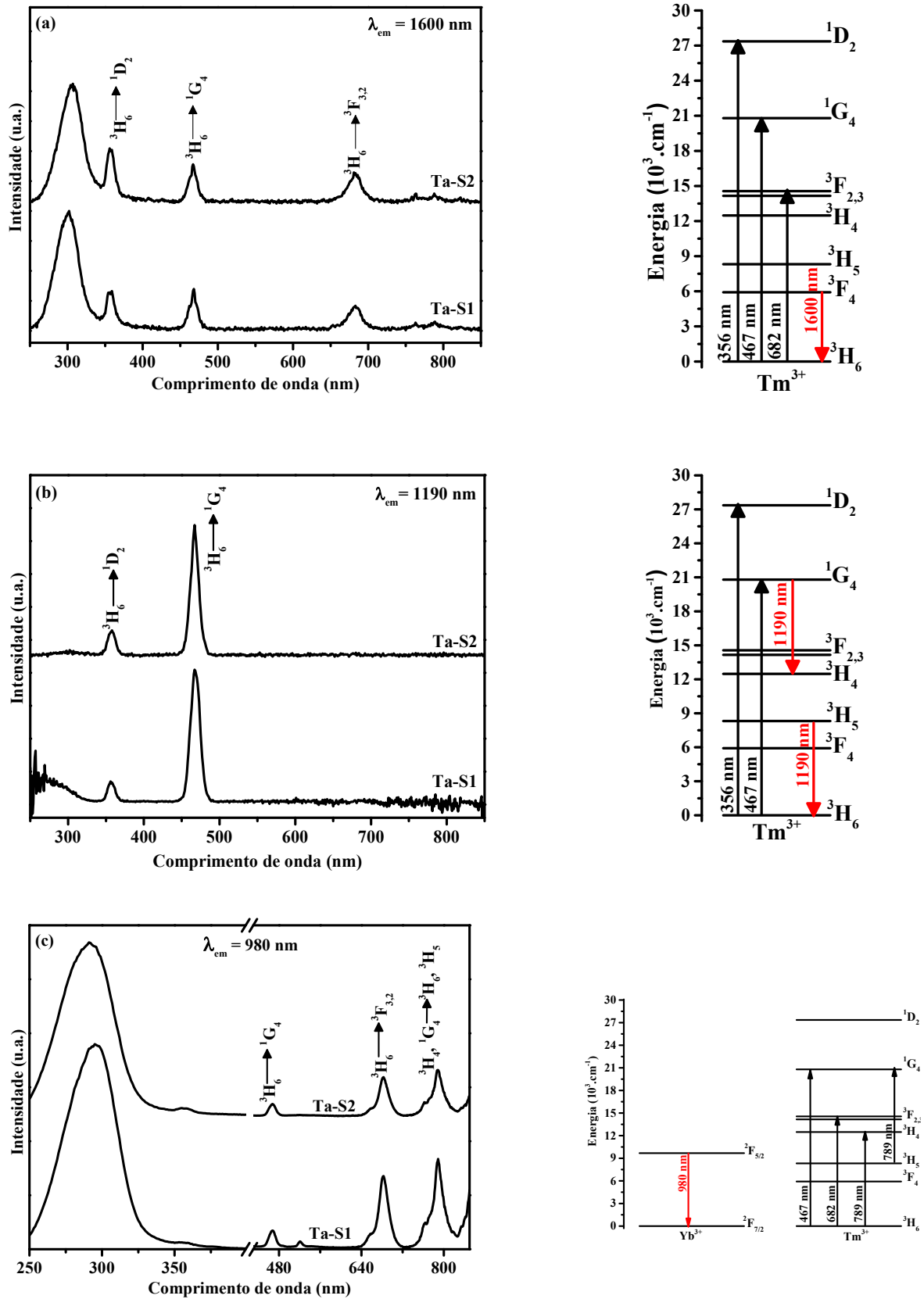
Os espectros de excitação das amostras Ta-S1 e Ta-S2 foram obtidos monitorando a emissão em especificamente 1,6 μm , que corresponde à transição $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ dos íons Tm^{3+} (GEBAVI et al., 2011). Três bandas de excitação em 356, 467 e 682 nm, atribuídas às transições dos íons Tm^{3+} $^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{D}_2$, $^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{G}_4$ e $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_{3,2}$, foram observadas nos espectros de ambas as amostras (DAN et al., 2013). Além das já citadas bandas de emissão dos íons Tm^{3+} , uma banda larga e mais intensa em 305 nm relativa à absorção pela matriz de $\text{SiO}_2:\text{Ta}_2\text{O}_5$ foi também

observada para ambos os espectros em questão. Em trabalhos anteriores do presente grupo de pesquisa foi possível averiguar o valor do *band gap* de 4,5 eV (aproximadamente 300 nm) para guias de onda SiO₂:Ta₂O₅ co-dopados com íons Er³⁺/Yb³⁺ (FERRARI et al., 2012).

Os espectros de excitação das amostras Ta-S1 e Ta-S2 monitorando a emissão em 1190 nm, que corresponde às transições dos íons Tm³⁺ $^1G_4 \rightarrow ^3H_4$ e $^3H_5 \rightarrow ^3H_6$ (GEBAVI et al., 2011), foram também obtidos para as amostras Ta-S1 e Ta-S2 e estão apresentados na **figura 68 (b)**. Duas bandas de excitação em 356 e 467 nm foram observadas em ambos os espectros e podem ser atribuídas às transições dos íons Tm³⁺ $^3H_6 \rightarrow ^1D_2$ e $^3H_6 \rightarrow ^1G_4$. Faz-se necessário mencionar que a banda referente à absorção pela matriz não foi observada nesses espectros.

Os espectros de excitação das amostras Ta-S1 e Ta-S2 com emissão fixada em 980 nm que corresponde à transição $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ dos íons Yb³⁺ são apresentados na **figura 68 (c)**. Observou-se para ambos os espectros uma banda larga de excitação em aproximadamente 300 nm referente à absorção pela matriz. As bandas de excitação em 467, 683 e 789 nm correspondem às transições $^3H_6 \rightarrow ^1G_4$, $^3H_6 \rightarrow ^3F_{3,2}$ e $^3H_4 \rightarrow ^3H_6/1G_4 \rightarrow ^3H_5$, respectivamente. Sabe-se de antemão que os íons Tm³⁺ não apresentam emissão em aproximadamente 980 nm e, por essa razão, pode-se considerar que a presença dessas bandas de excitação é um primeiro indício de transferência de energia entre os íons Yb³⁺ para os íons Tm³⁺.

Figura 68 – Espectros de excitação para as amostras Ta-S1 e Ta-S2 monitorando a emissão em (a) 1600 nm, (b) 1190 nm e (c) 980 nm.



Fonte: Autor (W. C. Muscelli).

O espectro de emissão das amostras Ta-S1 e Ta-S2 com comprimento de excitação referente à absorção pela matriz SiO₂-Ta₂O₅ está apresentado na **figura 69 (a)**. Duas bandas de emissão com máximos em 975 e 1626 nm foram observadas nos espectros das duas amostras e tais bandas podem ser atribuídas à transição ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ dos íons Yb³⁺ e a transição ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ dos íons Tm³⁺, respectivamente (MILANESE et al., 2010) (GEBAVI et al., 2011). Vale destacar que a presença dessas bandas de emissão é uma evidência de processos de transferência de energia da matriz para os íons Yb³⁺ e Tm³⁺.

Com relação à transição ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$, sabe-se que os íons Yb³⁺ apresentam apenas dois níveis energéticos ${}^2F_{7/2}$ e ${}^2F_{5/2}$ podendo cada nível ser desdobrado em até quatro ($J + 1/2 = 7/2 + 1/2 = 4$) e três componentes Stark ($J + 1/2 = 5/2 + 1/2 = 3$) dependendo do campo ligante. Desta forma, o ombro observado em 1020 nm pode ser explicado pelas diferentes emissões entre os diferentes componentes Stark dos íons Yb³⁺. Considerando a emissão em aproximadamente 1600 nm, o detector empregado apresenta resposta de detecção de até aproximadamente 1650 nm e, portanto, a largura a meia altura da banda de emissão em aproximadamente 1600 nm não pôde ser medida.

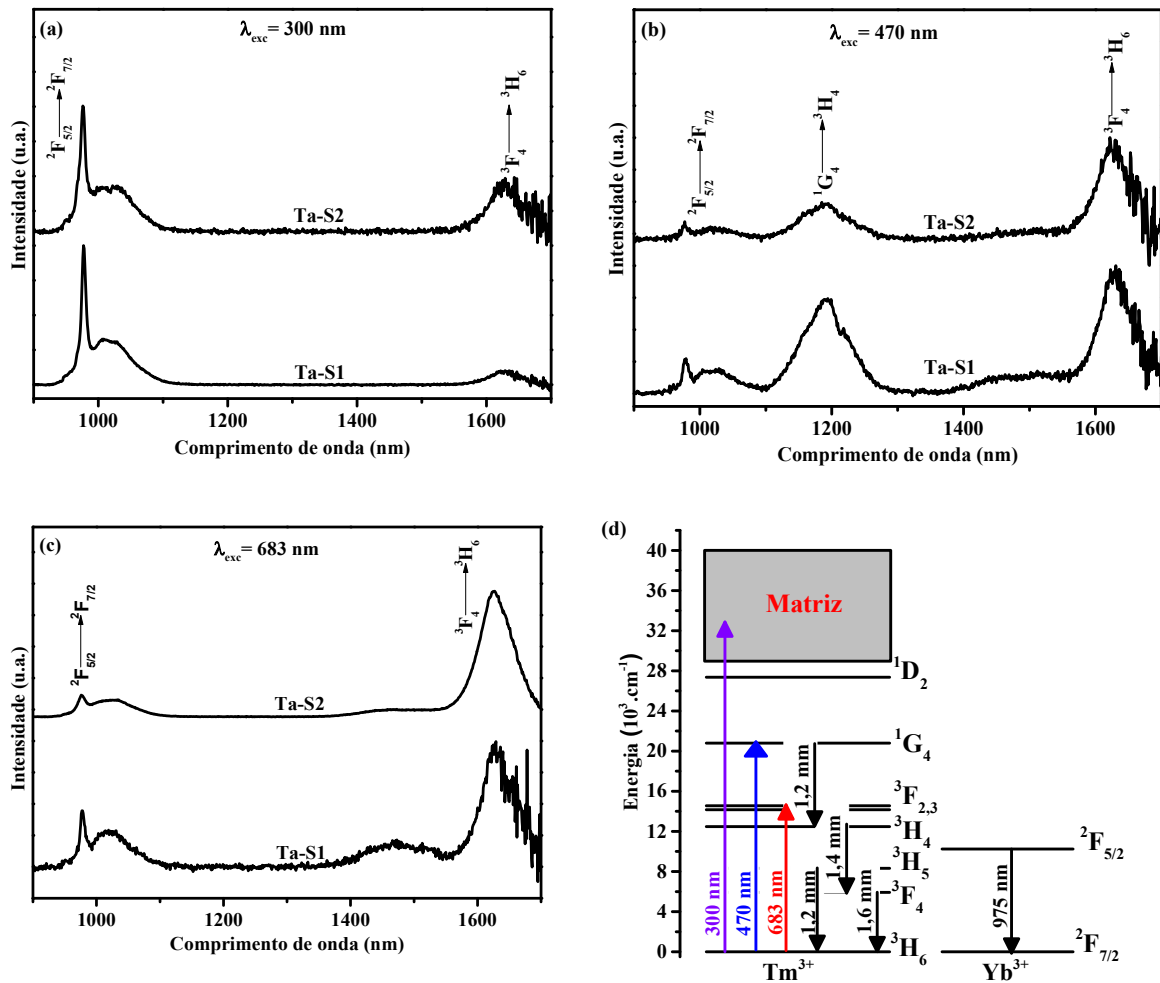
Vale ainda salientar que a presença dessa banda de emissão no infravermelho (~ 1650 nm) é um possível indício de que os íons Tm³⁺ estão preferencialmente distribuídos em ambientes com baixa energia de fônon. Segundo observado em trabalhos anteriores do presente grupo de pesquisa, os lantanídeos alocam-se preferencialmente em ambientes ricos em óxido de tântalo, cuja energia de fônon é menor que a da sílica (FERRARI et al., 2010) (FERRARI et al., 2011) (FERRARI et al., 2012).

Os espectros de emissão das amostras Ta-S1 e Ta-S2 com excitação em 470 nm estão apresentados na **figura 69 (b)**. Além das já observadas e relatadas emissões em 975 nm e 1600 nm, observou-se outra emissão em 1191 nm referente às transições ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_4$ e/ou ${}^3H_5 \rightarrow {}^3H_6$ dos íons Tm³⁺ (LIU; FENG; LI, 2014). Uma banda de emissão de baixa intensidade também foi observada em aproximadamente 1470 nm, atribuída à transição ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$ também dos íons Tm³⁺.

Com relação à banda de emissão dos íons Yb³⁺ é possível depreender a presença de processos de transferência de energia entre íons vizinhos Tm³⁺ e Yb³⁺ (ZHANG et al., 2010) (LAKSHMINARAYANA et al., 2008). Os mecanismos de conversão descendente de energia propostos na literatura compreendem a excitação dos íons Tm³⁺ do estado fundamental, H₆, ao nível excitado, 1G_4 , a partir da excitação em 470 nm. Posteriormente, os íons Tm³⁺ excitados transferem a energia corresponde aos íons Yb³⁺ vizinhos.

Os espectros de emissão das amostras Ta-S1 e Ta-S2 com comprimento de onda de excitação fixado em 683 nm [referente à transição ($^3H_6 \rightarrow ^3F_{2,3}$)] estão apresentados na **figura 69 (c)**. Os perfis dos espectros para ambas as amostras obtidos nessas condições são bem semelhantes aos já relatados anteriormente. Esses espectros também apresentaram uma banda em 976 nm, relativa à transição $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ dos íons Yb^{3+} , e outra banda de emissão em 1600 nm, atribuída à transição $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ dos íons Tm^{3+} (ÖZEN et al., 1994) (KERMAOUI et al., 1994) (PELLE, 1995). Nesse caso, a presença da banda de emissão dos íons Yb^{3+} em 976 nm pode ser explicado pela transferência de energia dos íons Tm^{3+} , já excitados do nível fundamental aos níveis $^3F_{2,3}$, para os íons Yb^{3+} vizinhos. Como explicado anteriormente, os íons Yb^{3+} são excitados do nível fundamental, $^2F_{7/2}$, ao nível $^2F_{5/2}$ e, por conseguinte, emitem em 976 nm. Para esses espectros em análise não foram observadas bandas de emissão em 1191 nm. Os mecanismos discutidos na **figura 69 (a), (b) e (c)** estão representados na **figura 69 (d)**.

Figura 69 – Espectros de emissão das amostras Ta-S1 e Ta-S2 com comprimento de onda de excitação fixado em (a) 300 nm, (b) 470 nm e (c) 683 nm. (d) Diagrama de níveis de energia dos íons Tm^{3+} e Yb^{3+}

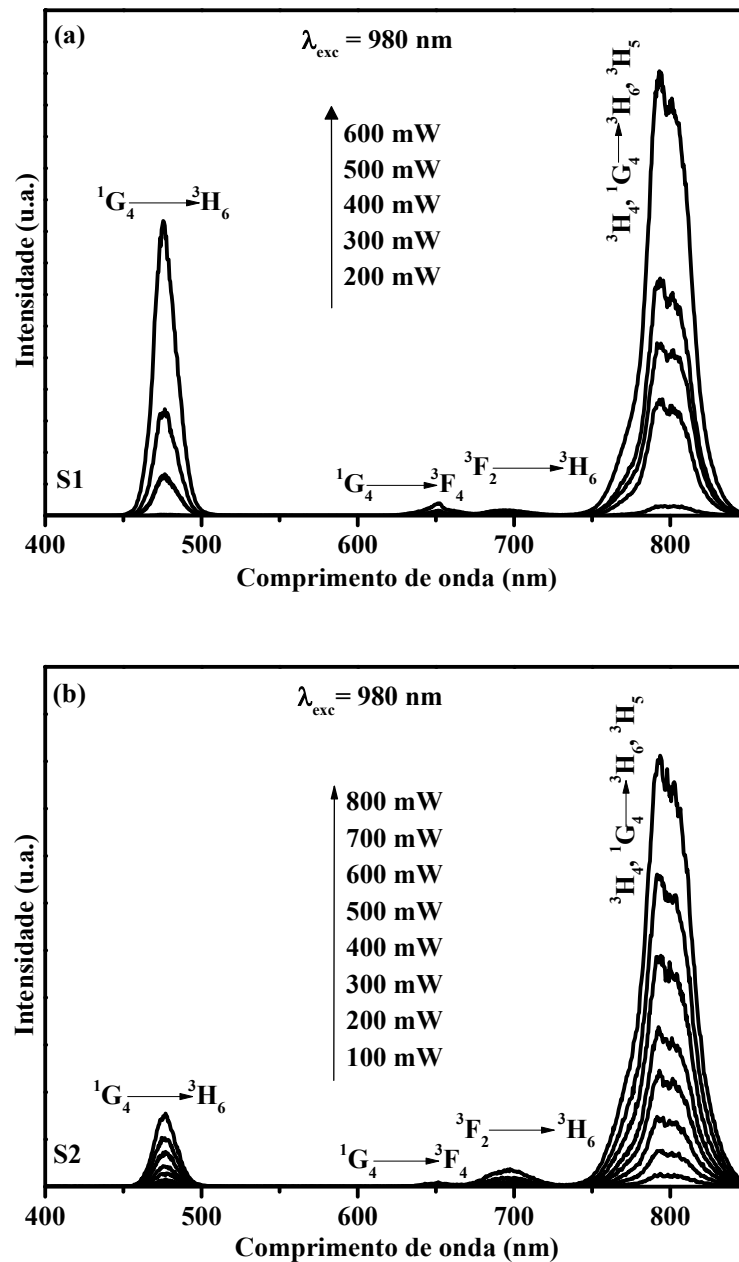


Fonte: Autor (W. C. Muscelli).

Os espectros de emissão (conversão ascendente) das amostras Ta-S1 e Ta-S2 foram obtidos empregando-se um laser de diodo com comprimento de onda de 980 nm. Empregou-se potências crescentes com o intuito de estimar o número de fótons envolvidos em cada processo através da lei de potência. Os espectros obtidos para a amostra Ta-S1 (**figura 70 - a**) e para amostra Ta-S2 (**figura 70 - b**) apresentam duas bandas mais intensas, uma na região do azul (476 nm) e outra na região do infravermelho próximo (793 nm).

As referidas bandas de emissão no azul e no infravermelho são relativas às transições $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$, $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ e $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$ dos íons Tm^{3+} . Observou-se também bandas de emissão menos intensas em 651 e 696 nm atribuídas às transições $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$ e $^3\text{F}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$ para os espectros obtidos para a amostra Ta-S1 e também para a amostra Ta-S2 (GIRI et al., 2010) (MOHANTY; RAI; DWIVEDI, 2012) (DAN et al., 2013) (KOCHANOWICZ et al., 2015).

Figura 70 – Espectros de emissão obtidos empregando-se um laser de excitação com comprimento de onda de 980 nm. Em (a) estão apresentados os espectros de emissão para a amostra Ta-S1 e em (b) para a amostra Ta-S2.

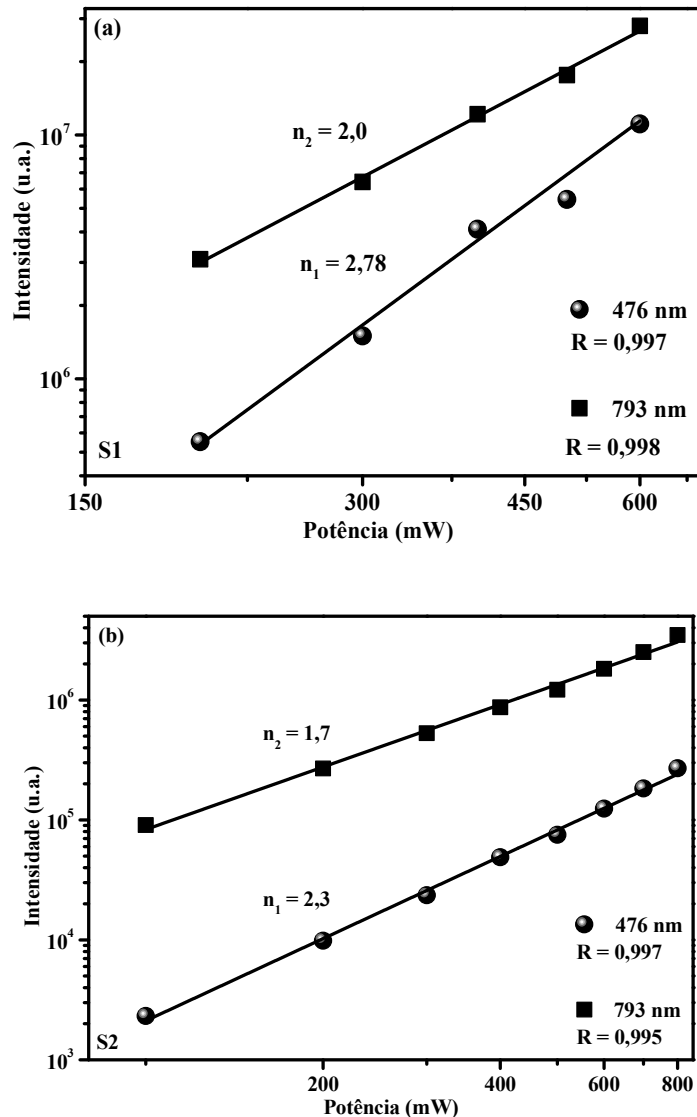


Fonte: Autor (W. C. Muscelli).

O número de fótons (n) envolvidos no processo de conversão ascendente pode ser obtido empregando-se a lei de potência $I \propto P^n$. Os gráficos linearizados em escala log-log das intensidades integradas (I) de cada banda de emissão em função de cada potência (P) de excitação estão apresentados na **figura 71**. A **figura 71 (a)** refere-se aos resultados obtidos para a amostra Ta-S1 com número de fótons (n) igual a $n_1 = 2,8$ para a emissão em 476 nm e $n_2 =$

2,0 para a emissão em 793 nm. Já para a amostra Ta-S2 (**figura 71 - b**), os valores de “n” obtidos foram de $n_1 = 2,3$ e $n_2 = 1,7$ para as emissões em 476 e 793 nm, respectivamente.

Figura 71 – Gráficos linearizados em escala log-log das intensidades integradas das emissões em 476 nm e 793 nm em função da potência do laser de comprimento de onda de 980 nm. Em (a) estão apresentados os gráficos para amostra Ta-S1 e em (b) para a amostra Ta-S2.



Fonte: Autor (W. C. Muscelli).

De acordo com Auzel (1973), o mecanismo de conversão ascendente envolvido na emissão na região do azul pelos íons Tm^{3+} requer a absorção de três fótons. O primeiro fóton com energia correspondente ao comprimento de onda de 980 nm é absorvido por um íon Yb^{3+} , excitando-o do nível fundamental ao nível $^2\text{F}_{5/2}$. Uma vez excitado, a primeira etapa do processo de conversão ascendente consiste na transferência de energia relativa ao fóton absorvido pelo

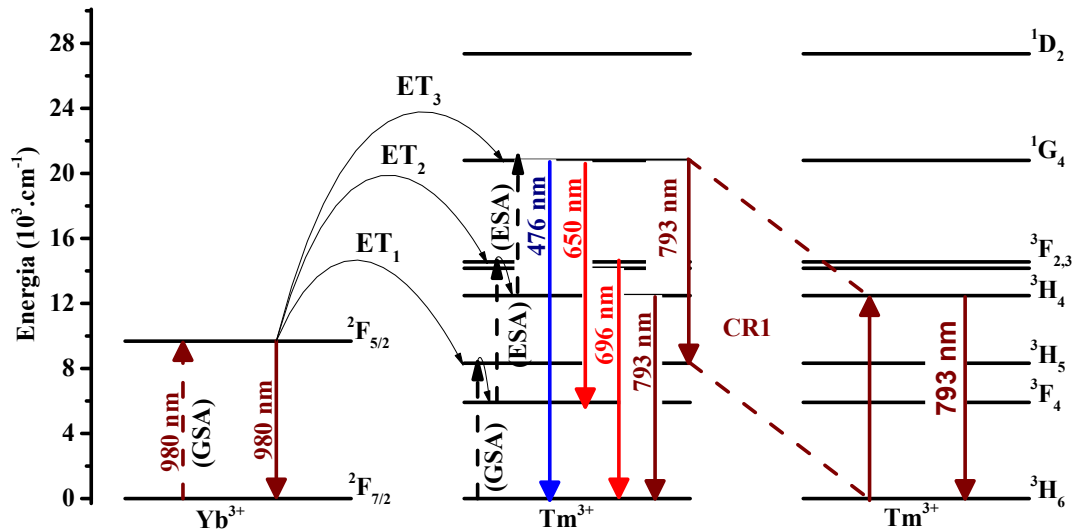
íon Yb^{3+} para o íon Tm^{3+} vizinho, excitando-o do nível fundamental, $^3\text{H}_6$, para o nível $^3\text{H}_5$. Há um decaimento não radiativo do nível $^3\text{H}_5$ para o nível $^3\text{F}_4$ e, na sequência, um segundo fóton é transferido de um íon Yb^{3+} vizinho para o mesmo íon Tm^{3+} , excitando-o ao nível $^3\text{F}_{2,3}$. Novamente há um decaimento radiativo do nível $^3\text{F}_{2,3}$ para o nível $^3\text{H}_4$ e o terceiro fóton é transferido por um íon Yb^{3+} vizinho. Com a terceira etapa de transferência de energia, o íon Tm^{3+} é excitado ao nível $^1\text{G}_4$ e, a partir desse nível, tem-se a emissão de um fóton de comprimento de onda na região do azul (476 nm). A representação ilustrativa do mecanismo proposto para as emissões em 476 e 793 nm está demonstrada na **figura 72**. O número de fótons obtido experimentalmente para a amostra Ta-S2 ($n = 2,3$) foi inferior ao valor teórico esperado ($n = 3$) e tal diferença pode ser atribuída a efeitos de saturação pelo laser, como já relatado por outros autores (PANDOZZI et al., 2005) (SILVA et al., 2008). O processo de relaxação cruzada ($^1\text{G}_4 + ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_5 + ^3\text{H}_4$) também pode ser considerado entre íons Tm^{3+} vizinhos, principalmente para maiores concentrações de íons lantanídeos. Nesse caso, a emissão na região do azul reduziria em intensidade quando comparada com a emissão na região do infravermelho próximo.

A emissão observada em 793 nm pode ser atribuída às transições $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ e $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$ e, desta forma, mecanismos de conversão ascendente envolvendo a absorção de dois ou três fótons pelos íons Tm^{3+} a partir da transferência de energia entre os íons Yb^{3+} para os íons Tm^{3+} são válidos para explicar a emissão em 793 nm (SIMPSON et al., 2008). Alguns autores atribuem a excitação em diferentes níveis como sendo dependente da potência de trabalho, ou seja, em baixas potências, a emissão 793 nm pode ser atribuída apenas a transição $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ enquanto que para altas potências a emissão em 793 nm pode ser atribuída a principalmente a transição $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$. Com os resultados do presente relatório, o número de fótons (n) obtido experimentalmente indica que provavelmente o processo de conversão ascendente envolvendo a absorção de dois fótons por um íon Tm^{3+} é o mais coerente na explicação dos resultados experimentais (SIMPSON et al., 2008) (HALDER et al., 2012).

Observou-se também um decréscimo da razão das intensidades entre as emissões no azul e no infravermelho ($I_{476 \text{ nm}}/I_{793 \text{ nm}}$) a partir da comparação dos espectros de luminescência das amostras Ta-S1 e Ta-S2. As distâncias íon-íon são reduzidas a partir do aumento da concentração de íons terras raras e, portanto, processos de relaxação cruzada entre os respectivos íons Tm^{3+} vizinhos, ($^1\text{G}_4 + ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_5 + ^3\text{H}_4$), tornam-se mais prováveis (BORJA-URBY et al., 2010) (GUERY; ADAM; LUCAS, 1988). No caso do mecanismo de relaxação cruzada ($^1\text{G}_4 + ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_5 + ^3\text{H}_4$), há uma diminuição na população do nível $^1\text{G}_4$ enquanto o nível $^3\text{H}_4$ é populado e, como resultado, tem-se a redução da intensidade da emissão na região

do azul e uma intensificação da emissão na região do infravermelho próximo (GUERY; ADAM; LUCAS, 1988) (BORJA-URBY et al., 2010). A representação ilustrativa do mecanismo de conversão ascendente entre íons Tm³⁺/Yb³⁺ e o mecanismo de relaxação cruzada entre íons Tm³⁺/Tm³⁺ estão representados na **figura 72**.

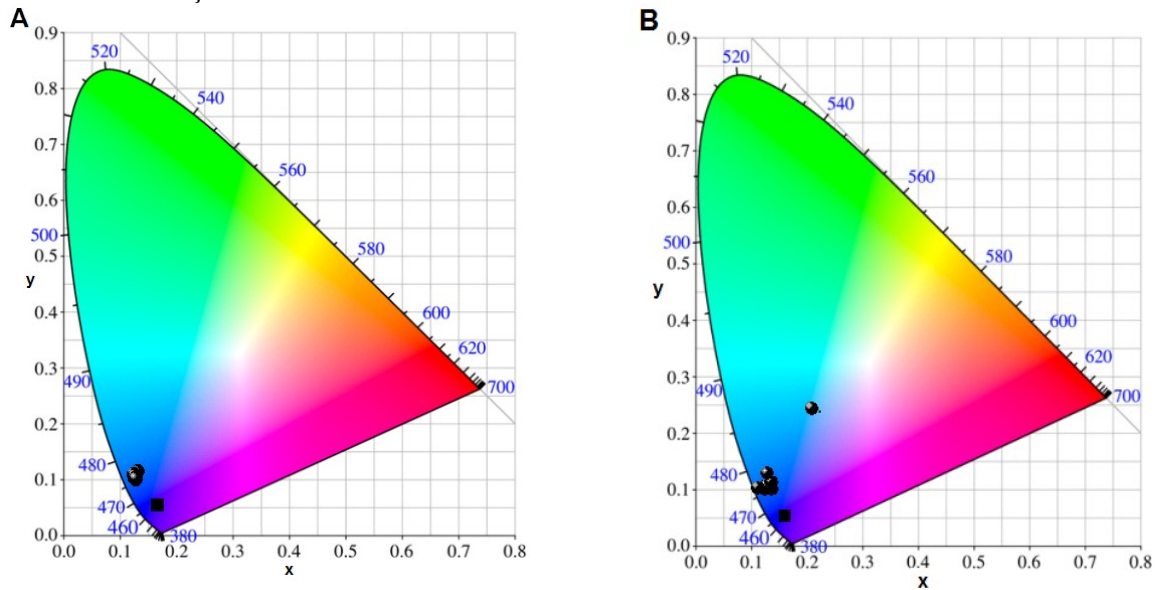
Figura 72 – Representação ilustrativa do processo de conversão ascendente entre íons Tm³⁺ e Yb³⁺ com excitação em 980 nm.



Fonte: Autor (W. C. Muscelli).

7.1.2.1.4 Cálculo das coordenadas de cor

Com o intuito de estimar a dependência da cor resultante de emissão em função da potência de excitação, as coordenadas de cor (X, Y) CIE (*Commission internationale de l'Eclairage*) foram calculadas com base nos espectros de conversão ascendente das amostras Ta-S1 e Ta-S2. Os pares de valores das coordenadas de cor (X, Y) resultantes de cada espectro de emissão estão apresentados nas **figuras 73 (a) e (b)**. Mesmo com o aumento da potência de excitação é possível verificar que as coordenadas de cor de cada espectro encontram-se na mesma região azul do diagrama de cor. Os valores de coordenada de cor para os espectros de todas as amostras estão apresentados na **tabela 13**. Vale a pena destacar que os valores das coordenadas de cor obtidos para as amostras Ta-S1 e Ta-S2 são similares aos valores do padrão de cor azul relatado na literatura ZnS:Ag, (X = 0,156; Y = 0,060) (GIRI et al., 2010) (YANG et al., 2014) (PASSUELLO et al., 2011).

Figura 73 – Diagrama de cromaticidade CIE para as amostras (a) Ta-S1 e (b) Ta-S2 em função da potência de excitação de 980 nm.¹¹

Fonte: Autor (W. C. Muscelli).

Tabela 13 – Coordenadas de cor obtidos a partir dos espectros de emissão para as amostras Ta-S1 e Ta-S2 em função da potência de excitação (laser de diodo, $\lambda_{\text{exc}} = 980$ nm)

Potência	Amostras			
	Ta-S1		Ta-S2	
	X	Y	X	Y
100			0,198	0,249
200	0,113	0,114	0,117	0,135
300	0,114	0,113	0,100	0,109
400	0,115	0,108	0,125	0,118
500	0,117	0,107	0,117	0,111
600	0,117	0,105	0,113	0,108
700			0,119	0,111
800			0,124	0,111

Fonte: Autor (W. C. Muscelli)

¹¹ O símbolo (●) representa o par (X, Y) obtido de cada espectro de emissão. O símbolo (■) refere-se ao par de coordenadas de cor (X, Y) do material ZnS:Ag na forma de pó, relatado na literatura como sendo padrão emissor no azul.

7.1.2.2 Caracterização dos guias de onda

7.1.2.2.1 Espectroscopia M-Line

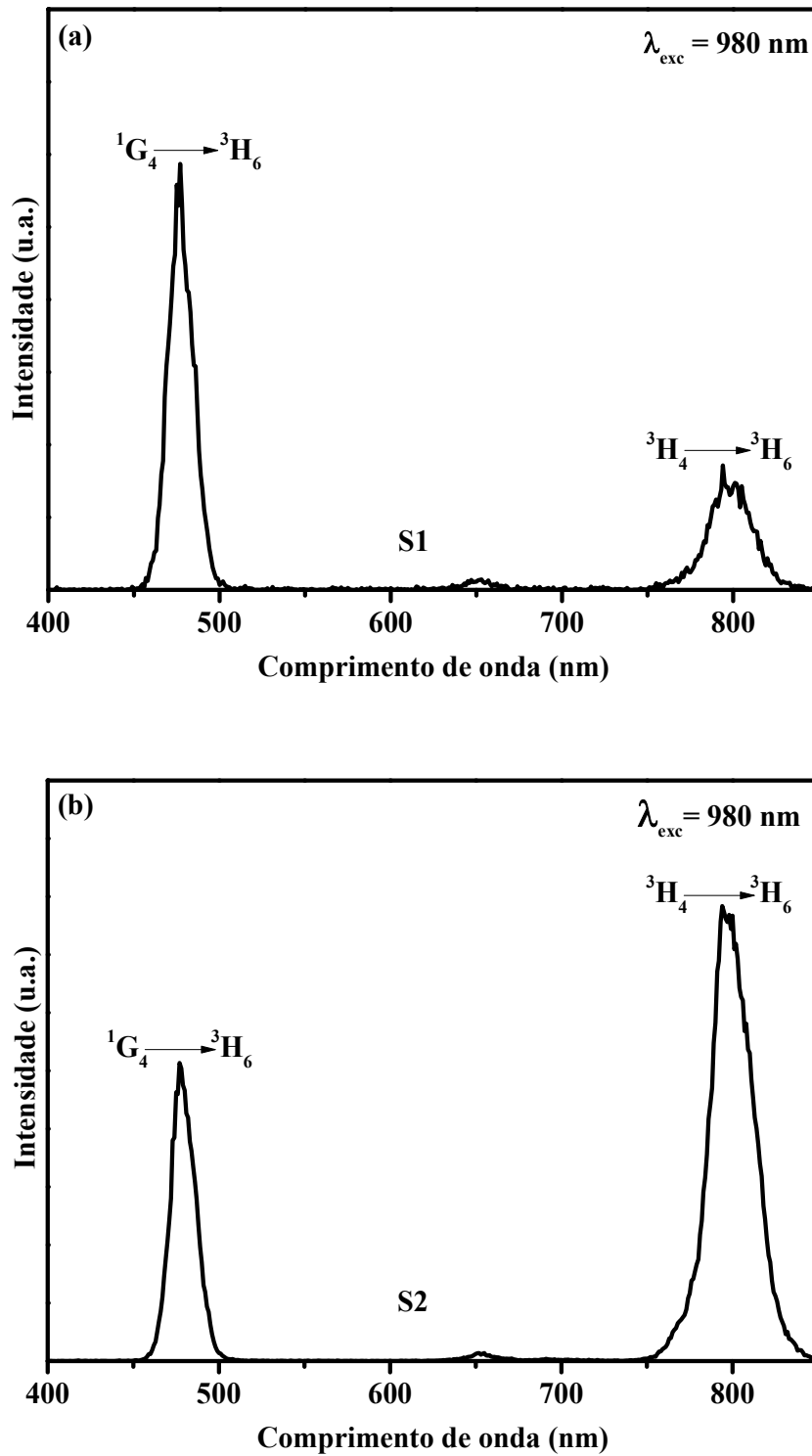
Os parâmetros ópticos e a espessura dos guias de onda WTa-S1 e WTa-S2 de mesma composição dos nanocompósitos Ta-S1 e Ta-S2 foram obtidos pela técnica de acoplamento por prisma (Espectroscopia M-Line). Os valores de espessura, número de modos guiados e índice de refração de cada guia de onda (nas polarizações TE e TM) estão apresentados na **tabela 14**.

Tabela 14 – Parâmetros ópticos para os guias de onda WTa-S1 e WTa-S2 de mesma composição dos nanocompósitos, obtidos com laser de comprimento de onda de 632,8

Parâmetros/Guias de onda	WTa-S1	WTa-S2
	(TE/TM)	(TE/TM)
Número de modos (632,8 nm)	4/4	3/3
Índice de refração (632,8 nm) ($\pm 0,005$)	1,611/1,609	1,623/1,612
Espessura do guia de onda (μm) ($\pm 0,05 \mu\text{m}$)	1,97/1,95	1,50/1,53

Os espectros de conversão ascendente também foram obtidos para os guias de onda WTa-S1 e WTa-S2 em modo reflexão e estão apresentados na **figura 74**. Observou-se para ambas as amostras a presença de duas bandas de emissão em 476 e 787 nm relativas às transições dos íons Tm³⁺: $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ e $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$, respectivamente. Além disso, o guia de onda WTa-S1 apresentou a emissão no azul (476 nm) mais intensa que a emissão no NIR (787 nm) enquanto que para o guia de onda WTa-S2 verificou-se o contrário, ou seja, a emissão no infravermelho sendo mais intensa que a emissão no azul. A maior intensidade da banda de emissão em 793 nm pode ser explicada pelo maior teor de íons Tm³⁺ e Yb³⁺ da WTa-S2 em relação à amostra WTa-S1. Como explicado anteriormente, o aumento da concentração de íons Tm³⁺ e Yb³⁺ acarreta na redução das distâncias íon-íon e, portanto, processos de relaxação cruzada tornam-se mais prováveis. Assim, no processo ($^1G_4 + ^3H_6 \rightarrow ^3H_5 + ^3H_4$), o nível 1G_4 é despopulado enquanto o nível 3H_4 é populado e, como resultado, observa-se a emissão no infravermelho sendo mais intensa que a emissão no azul.

Figura 74 – Espectros de emissão para o guia de onda WTa-S1 em (a) e para o guia de onda WTa-S2 em (b) (adquiridos com potência do laser em 1500 mW).

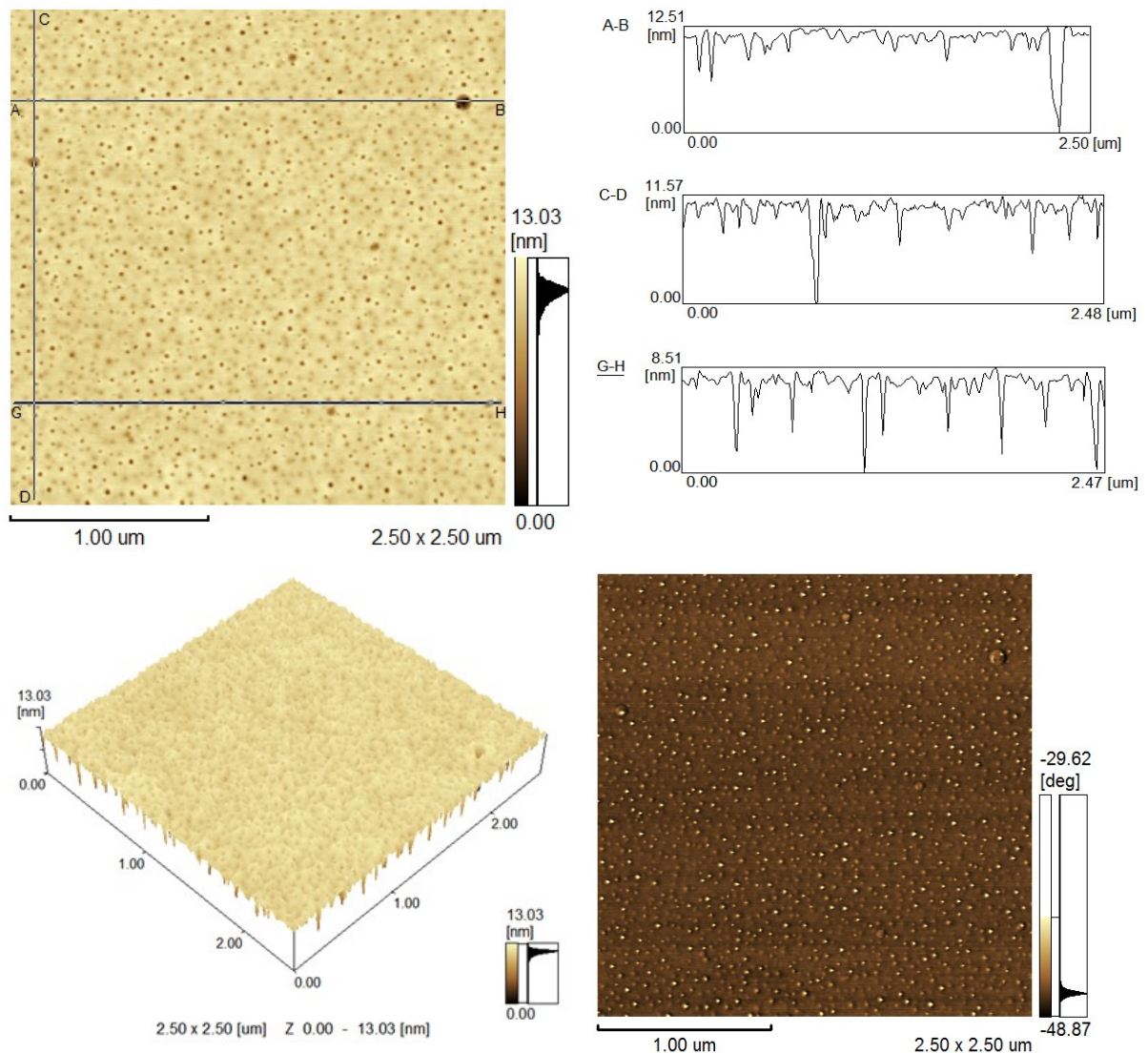


Fonte: Autor (W. C. Muscelli).

7.1.2.2 Microscopia de Força Atômica

A técnica de microscopia de força atômica (MFA) foi empregada com intuito de verificar as características superficiais dos guias de onda WTa-S1 e WTa-S2. As imagens de MFA da amostra WTa-S1 estão apresentadas na **figura 75**. Observou-se que o guia apresenta sua superfície isenta de trincas com uma rugosidade média de aproximadamente 0,58 nm. Considerando o perfil de rugosidade da superfície do guia de onda WTa-S1 sobre o segmento AB, verifica-se a presença de poros da ordem de 12 nm de largura.

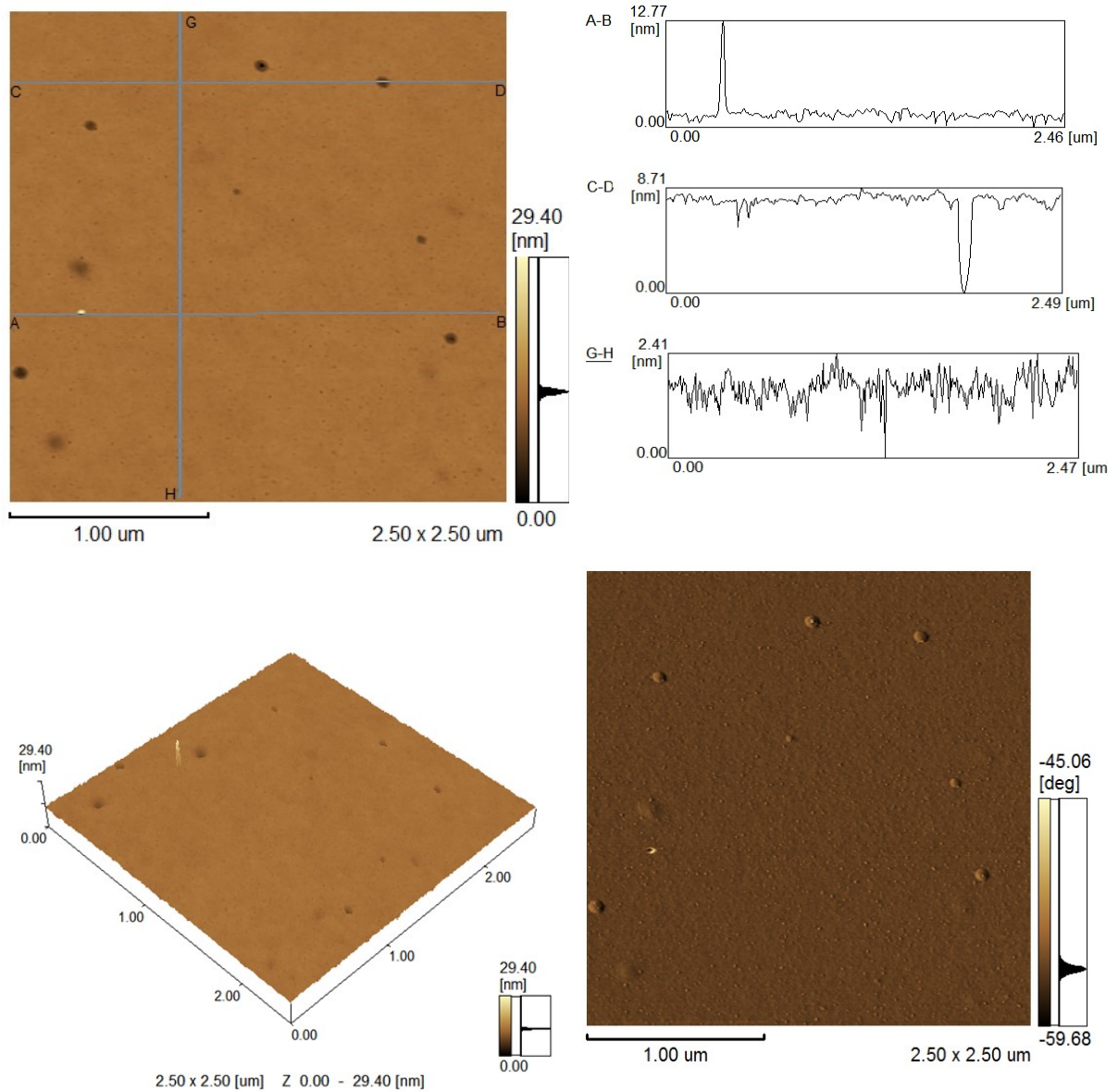
Figura 75 – Imagens de microscopia de força atômica do guia de onda WTa-S1.



Fonte: Autor (W. C. Muscelli).

As imagens de microscopia de força atômica do guia de onda WTa-S2 estão apresentadas na **figura 76**. A rugosidade superficial média obtida para esse guia de onda foi de aproximadamente 0,32; valor esse ligeiramente inferior ao da amostra WTa-S1. Sabe-se que o controle da rugosidade superficial dos guias de onda é crucial para aplicações ópticas. A baixa rugosidade média desses guias de onda influi diretamente para o reduzido valor das perdas ópticas por espalhamento de luz.

Figura 76 – Imagens de microscopia de força atômica para o guia de onda WTa-S2.



Fonte: Autor (W. C. Muscelli).

7.1.3 Conclusões parciais

Em suma, nanocompósitos e guias de onda à base de $\text{SiO}_2:\text{Ta}_2\text{O}_5$ com proporção molar de Si:Ta de 70:30 e co-dopados com 0,3% Tm^{3+} :1,2% Yb^{3+} e 0,5% Tm^{3+} :2,0% Yb^{3+} foram obtidos pela metodologia sol-gel. As análises de DRX revelaram o início de cristalização da fase L- Ta_2O_5 para a amostra Ta-S2, tratada termicamente a 900 °C. As análises de espectroscopia vibracional, no caso FTIR, revelaram a eficiente remoção de grupos hidroxila bem como formação de sistemas nanocompósitos com a temperatura de tratamento térmico de 900 °C.

O estudo espectroscópico foi também escopo do presente trabalho. Excitando num comprimento de onda relativo ao *band gap* do material, observou-se bandas de emissão na região do infravermelho, sendo a emissão mais intensa em 980 nm, atribuída à transição característica dos íons Yb^{3+} . Processos de transferência de energia entre os íons Tm^{3+} e Yb^{3+} foram observados tanto na amostra Ta-S1 quanto na amostra Ta-S2 a partir da excitação do estado fundamental ao nível $^1\text{G}_4$ dos íons túlio, com comprimento de onda de 470 nm. Uma banda de emissão ao redor de 1600 nm também foi verificada nos espectros de ambas as amostras com comprimentos de onda de excitação nas regiões do ultravioleta e visível. A presença dessa emissão em 1600 nm nos espectros desses materiais abre um leque de oportunidade para aplicações em amplificação óptica em telecomunicações. Os processos de conversão ascendente também foram estudados para estas amostras. Mecanismos de conversão ascendente regidos por três e dois fótons para emissões no azul e no infravermelho próximo foram atribuídos às emissões observadas. As coordenadas de cor, calculadas para os espectros adquiridos na região do visível das duas amostras, são semelhantes às do padrão relatado na literatura. O processo de conversão ascendente também foi observado para os guias de onda WTa-S1 e WTa-S2. As bandas de emissão em 476 e 787 nm, as quais apresentaram diferentes relações de intensidade para os guias WTa-S1 e WTa-S2, são atribuídas às transições $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ e $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$. O processo de relaxação cruzada, $^1\text{G}_4 + ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_5 + ^3\text{H}_4$, é mais provável de se estabelecer na amostra WTa-S2, de maior teor de lantanídeos. Por esta razão, a ocupação do nível $^3\text{H}_4$ dos íons Tm^{3+} é mais eficiente, o que explica a maior intensidade da banda de emissão em 787 nm comparado com a banda de emissão em 476 nm. A alta uniformidade e baixa rugosidade dos guias de onda WTa-S1 e WTa-S2 foi confirmada pela técnica de MFA.

As características estruturais, luminescentes e ópticas desses materiais à base de $\text{SiO}_2:\text{Ta}_2\text{O}_5$ co-dopados com íons Tm^{3+} e Yb^{3+} atestam a versatilidade do método de síntese e da

potencial capacidade de aplicação destes materiais em fotônica como luminóforos na região do azul, compondo as células solares de silício e concentradores solares luminescentes.

7.2 Avaliação do efeito da concentração dos íons Pr³⁺ e Yb³⁺

Consoante ao descrito na **seção 6.2**, nocompósitos dopados com apenas íons Pr³⁺ e nanocompósitos co-dopados com íons Pr³⁺/Yb³⁺ com concentrações crescentes de íons Yb³⁺ também foram obtidos com a matriz de SiO₂:Ta₂O₅. Buscou-se averiguar a influência da matriz nos processos de transferência de energia via matriz-íons e também entre íons ativadores e sensibilizadores.

7.2.1 Procedimento Experimental

7.2.1.1 Nanocompósitos de SiO₂:Ta₂O₅ co-dopados com íons Pr³⁺ e Yb³⁺

7.2.1.1.1 Preparação de sois de SiO₂:Ta₂O₅ co-dopados com íons Pr³⁺ e Yb³⁺

Os sois foram preparados seguindo o mesmo procedimento padrão de síntese descrito na **seção 7.1.1.1.1**. Como fonte dos íons Pr³⁺ e Yb³⁺, soluções etanólicas dos respectivos íons foram empregadas em todas as sínteses, especificamente, soluções de PrCl₃ (0,1 mol.L⁻¹) e YbCl₃ e (0,1 mol.L⁻¹).

7.2.1.1.2 Preparação dos nanocompósitos de SiO₂:Ta₂O₅ co-dopados com íons Pr³⁺ e Yb³⁺

Os sois foram mantidos em frascos de vidro não lacrados e em temperatura ambiente, com o intuito de se propiciar a eliminação das moléculas de etanol e, conseqüentemente, formação dos xerogéis. Os xerogéis foram macerados e tratados termicamente a 900 °C durante 8 horas com rampa de aquecimento de 3 °C/min.

7.2.1.1.3 Espectroscopia de fotoluminescência

Vide **seção 6.1.1.1.6**.

7.2.2 Resultados e Discussão

Na tabela a seguir estão apresentados os códigos de cada amostra sintetizada e as respectivas proporções molares de íons dopantes.

Tabela 15 – Concentração molar de dopantes e código das amostras sintetizadas

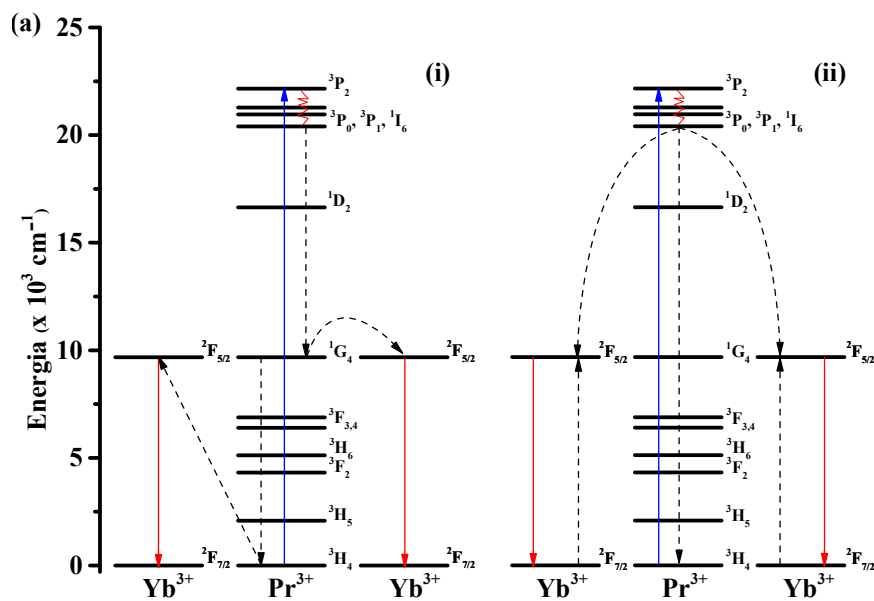
$[\text{Pr}^{3+}]$ (mol %)	$[\text{Yb}^{3+}]$ (mol %)	Código
0,3	0	SiTa:0,3P
0,5	0	SiTa:0,5P
1,0	0	SiTa:1,0P
0,5	0,25	SiTa:0,5P0,25Y
0,5	0,5	SiTa:0,5P0,5Y
0,5	1,0	SiTa:0,5P1,0Y

Fonte: Autor (W. C. Muscelli)

7.2.2.1 Espectroscopia de fotoluminescência

Como descrito na **seção 6.2.2**, dois mecanismos de conversão descendente são comumente descritos na literatura, transferência de energia ressonante em duas etapas (**figura 77 - i**) e transferência de energia cooperativa **figura 77 - ii**).

Figura 77 – Diagrama de níveis de energia com os processos de conversão descendente. Em (i) está demonstrado ilustrativamente o diagrama de níveis com o processo de transferência de energia em duas etapas e em (ii) o processo de transferência de energia cooperativa.



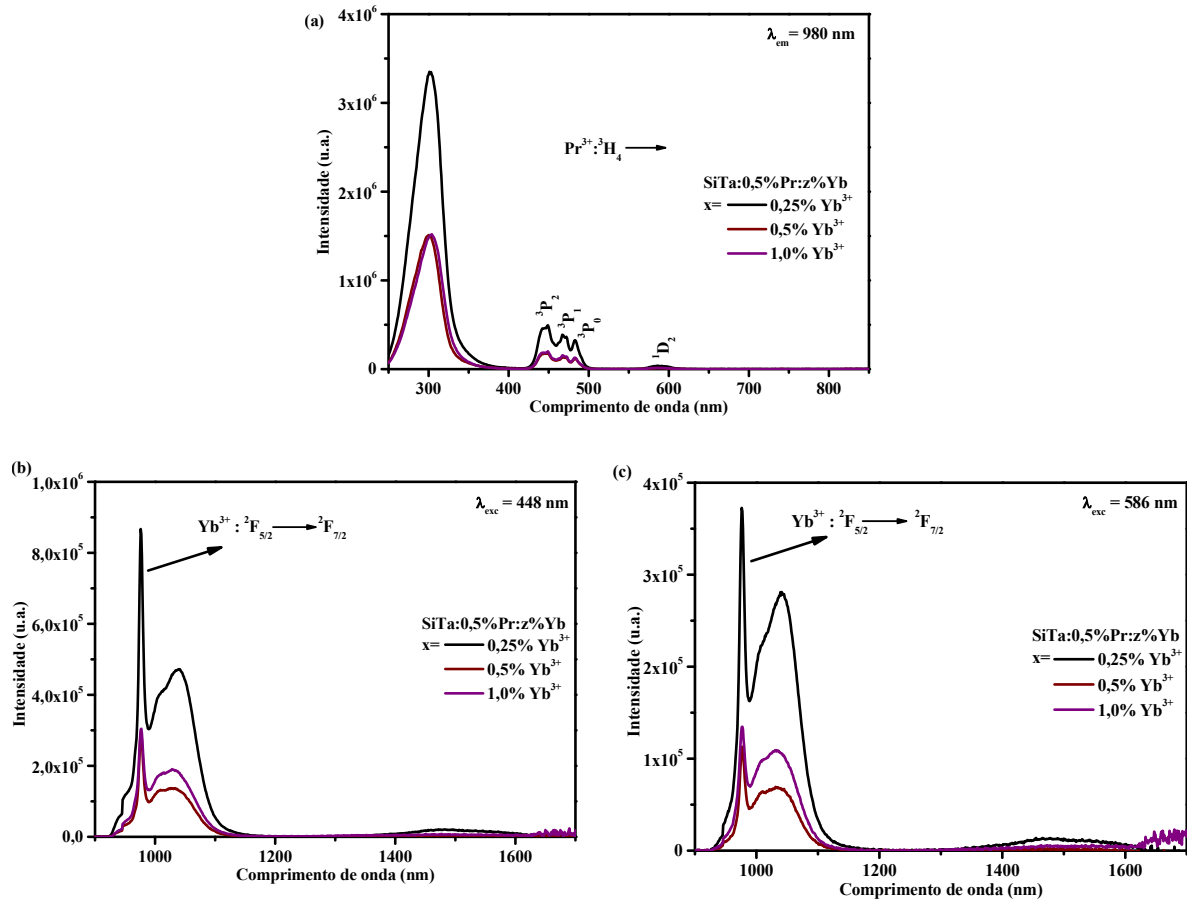
Fonte: Autor (W. C. Muscelli).

Para as amostras co-dopadas com íons Pr³⁺ e Yb³⁺ do sistema SiO₂:Ta₂O₅, espectros de excitação também foram obtidos com emissão fixada em 980 nm, comprimento de onda esse referente à transição $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ dos íons Yb³⁺. Os espectros de excitação dessas amostras SiTa0,5%Px%Y estão apresentados na **figura 78 (a)**. Semelhantemente ao observado para os compostos SiNb0,5%Px%Y (vide seção 6.2.2), bandas de excitação em 448, 468, 482 e 588 nm, referentes às transições dos íons Pr³⁺ do estado fundamental aos níveis excitados 3P_2 , $^3P_1 + ^1I_6$, 3P_0 e 1D_2 , respectivamente, também foram observadas para todas as amostras SiTa0,5%Px%Y. Os espectros de excitação de todas as amostras ainda apresentaram uma banda centrada em 300 nm mais intensa, quando comparada com as demais, relativa à absorção pela matriz.

A fim de se investigar os processos de transferência de energia entre íons Pr³⁺ e Yb³⁺ no sistema SiO₂:Ta₂O₅, espectros de emissão foram adquiridos para todas as amostras SiTa0,5%Px%Y com fonte de excitação fixada em 448 nm **figura 78 (b)** e 586 nm **figura 78 (c)**. Os espectros adquiridos com fonte de excitação fixada em 448 nm apresentaram a banda de emissão característica dos íons Yb³⁺, com máximo de intensidade centrado em 976 nm, e um o ombro que se estende até 1130 nm, devido aos processos de reabsorção entre íons Yb³⁺ (vide discussão sobre processos de reabsorção por íons Yb³⁺, na **seção 6.3.2**). Vale destacar que para a amostra com a menor proporção de íons Yb³⁺, SiTa:0,5P0,25Y, o halo referente aos processos de reabsorção dos íons Yb³⁺ apresenta um máximo em 1040 nm que também pode estar relacionado com a banda de emissão devido às transições $^1D_2 \rightarrow ^3F_{3,4}$, características dos íons Pr³⁺. Para a mesma amostra ainda é possível verificar uma banda alargada que se estende de aproximadamente 1380 a 1600 nm, atribuída à transição $^1D_2 \rightarrow ^1G_4$. A presença dessas duas bandas de emissão, sendo ambas vinculadas às transições a partir do nível 1D_2 , sugere que há a desativação dos níveis 1I_6 , 3P_j ($j = 0, 1, 2$) por meio de relaxações por fônons de rede.

Os espectros de emissão de todas as amostras SiTa0,5%Px%Y, que foram adquiridos com fonte de excitação fixada em 586 nm, **figura 78 (c)**, apresentaram praticamente os mesmos perfis de emissão daqueles obtidos com fonte de excitação fixada em 448 nm. As maiores intensidades de emissão também foram observadas em 976 nm. Além disso, para o composto com menor proporção de íons Yb³⁺ foi também verificado uma banda larga estendendo de 1360 a 1620 nm e que pode ser atribuída, com já mencionado, à transição $^1D_2 \rightarrow ^1G_4$.

Figura 78 – Espectros de excitação ($\lambda_{\text{em}} = 980 \text{ nm}$) (a). Espectros de emissão das amostras $\text{SiNb}:0,5\text{Px}\% \text{Y}$ em função da concentração de íons Yb^{3+} com comprimento de onda de excitação fixado em $\lambda_{\text{ex}} = 448 \text{ nm}$ (b) e $\lambda_{\text{ex}} = 586 \text{ nm}$ (c).



Fonte: Autor (W. C. Muscelli).

Os espectros de excitação das amostras $\text{SiTa}:x\% \text{P}$ ($x = 0,3; 0,5$ and $1,0$) foram adquiridos com emissão fixada em 1050 nm e estão apresentados na **figura 79 (a)**. Bandas de excitação foram verificadas em aproximadamente $447, 468, 482$ e 585 nm , atribuídas às transições dos íons Pr^{3+} a partir do estado fundamental, $^3\text{H}_4$, para os níveis excitados $^3\text{P}_2, ^3\text{P}_1 + ^1\text{I}_6, ^3\text{P}_0$ e $^1\text{D}_2$, respectivamente. A banda referente à absorção pela matriz também foi observada para os espectros das amostras apenas dopadas, no entanto, com intensidades inferiores às bandas de excitação relativas às transições $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2, ^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_1, ^1\text{I}_6$ e $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_0$. As baixas intensidades destas bandas de excitação referentes à absorção pela matriz, quando comparadas com as $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{I}_6, ^3\text{P}_j$ ($j = 0, 1, 2$), sugere que a transferência de energia entre a matriz e os íons Pr^{3+} é pouco eficiente. Sendo assim, a ativação dos íons Pr^{3+} pela matriz é menos eficiente que a direta excitação dos íons dopantes. Na tabela 16 estão demonstrados valores de índice de

refração, e energia de *bandgap* de alguns materiais propostos para serem incrementados às células solares na forma de filmes finos.

Tabela 16 – Valores de energia de *band gap*, índice de refração e energia de fônon de alguns materiais

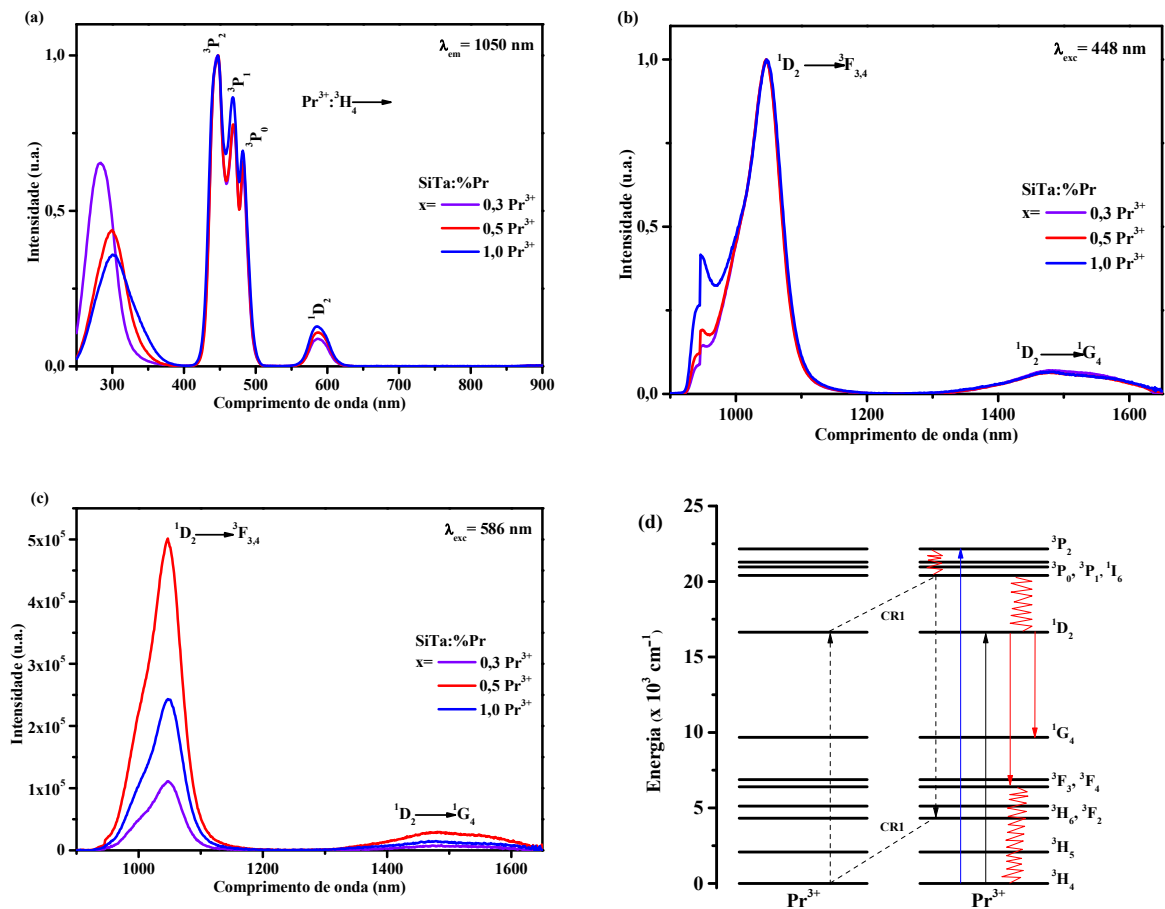
Material	Índice de refração	Energia <i>band gap</i> (eV)	Energia <i>band gap</i> (nm)	Energia de fônon (cm^{-1})	Referência
Ta_2O_5	2,08	4,45	300	< 700	(MIYAZAKI, 2002)
ZrO_2	2,13-2,2	5,50	225		(MIYAZAKI, 2002)
SnO_2	1,7-1,8	3,5	354	630	(GONÇALVES et al., 2010)
Nb_2O_5	2,4	3,6	344	900	(AQUINO, 2013)
HfO_2	5,5	5,41	230	< 700	(AL-KUHAILI, 2004)

Fonte: Autor (W. C. Muscelli)

Os espectros de emissão das amostras $\text{SiTa}_x\% \text{Pr}$ ($x = 0,3; 0,5$ e $1,0$) obtidos com fonte de excitação em 448 nm estão apresentados na **figura 79 (b)**. Duas bandas de emissão características aos íons Pr^{3+} também podem ser observados nesses espectros. São elas: a banda de maior intensidade com máximo centrado em 1045 nm e a segunda, de menor intensidade, que se estende desde 1300 até 1650 nm. Estas bandas podem ser atribuídas às transições $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_{3,4}$ e $^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4$, respectivamente. Esses espectros estão normalizados em relação à banda de emissão de maior intensidade, no caso, referente à transição $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_{3,4}$.

Os espectros das mesmas amostras adquiridos com fonte de excitação em 586 nm estão apresentados na **figura 79 (c)**. Semelhantemente ao verificado nos espectros da **figura 79 (b)**, duas bandas de emissão também foram observadas para todas as amostras, a primeira centrada em 1046 nm que corresponde à transição $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_{3,4}$ e a segunda, de bem mais baixa intensidade, também se estendendo de 1300 até 1650 nm, referente à transição $^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4$. Em relação a banda de emissão em 1046 nm, observa-se que a maior intensidade de emissão foi obtida para a amostra $\text{SiTa}:0,5\% \text{Pr}$. A presença dessas duas bandas sugere que o nível $^1\text{D}_2$ é ocupado a partir dos níveis mais energéticos $^3\text{P}_j$ ($j = 0, 1, 2$) via processos de relaxação por fônons de rede e pelo processo de relaxação cruzada ($^3\text{P}_0 + ^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6 + ^1\text{D}_2$). Esses mecanismos estão apresentados na **figura 79 (d)**.

Figura 79 – Espectro de excitação ($\lambda_{em} = 1047$ nm) (a), espectros de emissão com excitação fixada em $\lambda_{ex} = 448$ nm (b) e $\lambda_{ex} = 586$ nm (c) das amostras SiTa:x%P. O diagrama de níveis de energia de dois íons Pr³⁺ com os possíveis mecanismos de relaxação cruzada e relaxação via fônons de rede (d).



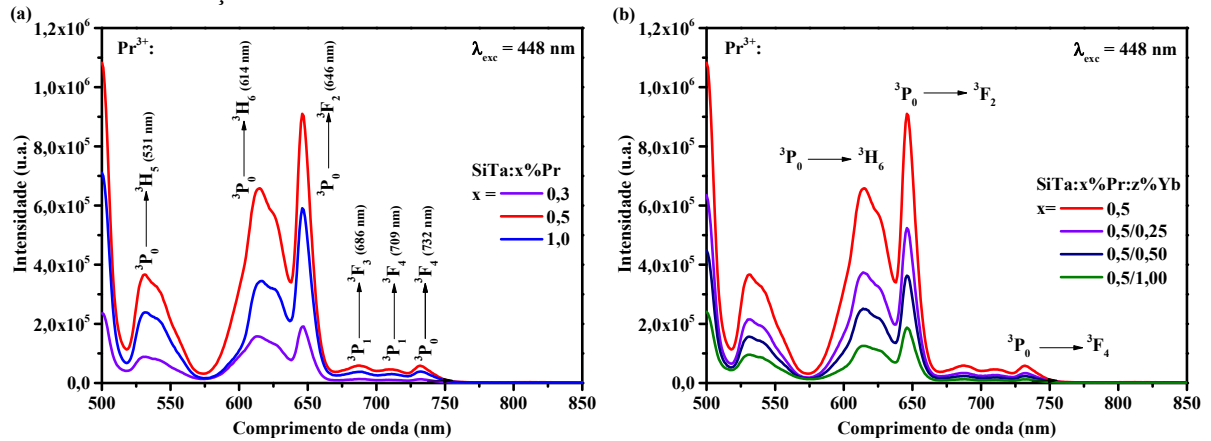
Fonte: Autor (W. C. Muscelli).

Os espectros de emissão na região do visível foram obtidos tanto para as amostras SiTa_x%Pr quanto para as amostras SiTa_{0,5}%Pr_z%Yb com excitação fixada em 448 nm. Estes espectros estão apresentados na **figura 80 (a)** e **(b)**. Em relação aos espectros da **figura 80 (a)**, a amostra SiTa_{0,5}%Pr apresentou as maiores intensidades para todas as bandas de emissão, todas elas referentes às transições dos íons Pr³⁺.

Com relação aos espectros da **figura 80 (b)**, as intensidades de todas as bandas de emissão relativas aos íons Pr³⁺ decresceram com o aumento da concentração de íons Yb³⁺. Uma vez que os íons Pr³⁺ são excitados do estado fundamental ao nível energético 3P_2 , a partir da excitação em 448 nm, espera-se que a energia referente a esse estado excitado seja transferida efetivamente para os íons Yb³⁺ vizinhos, com o aumento da concentração destes íons. Uma maior concentração de íons Yb³⁺ acarreta em probabilidades maiores da presença de íons Yb³⁺ ao redor dos íons Pr³⁺ e, portanto, maiores probabilidades de transferência de energia entre tais

íons sensibilizadore e ativadores (GAO; WONDRAKZEK, 2013) (CHEN et al., 2012) (WEN; TANNER, 2011).

Figura 80 – Espectros de emissão das amostras $\text{SiTa}:x\%\text{P}$ (a) e das amostras $\text{SiTa}:x\%\text{P} z\%\text{Yb}$ (b) obtidos com excitação fixada em 448 nm.



Fonte: Autor (W. C. Muscelli).

7.2.3 Conclusões parciais

Xerogeis de $\text{SiO}_2:\text{Ta}_2\text{O}_5$: x mol% de Pr^{3+} ($x = 0,3$; $0,5$ e $1,0\%$) e $\text{SiO}:\text{Ta}_2\text{O}_5$: $0,5$ mol% de Pr^{3+} : y mol% de Pr^{3+} ($y = 0,25$; $0,5$ e $1,0\%$) foram sintetizadas pela metodologia sol-gel. Os espectros de excitação ($\lambda_{\text{em}} = 980$ nm) de todas as amostras apresentaram uma banda centrada em 300 nm de bem mais elevada intensidade, quando comparada com as demais, relativa à absorção pela matriz. Essa banda apresentou intensidades dependentes do teor de íon, sendo as maiores intensidades de emissão relacionadas com a amostra $\text{SiO}_2:\text{Ta}_2\text{O}_5$: $0,5$ mol% de Pr^{3+} : $0,25$ mol% de Pr^{3+} . Com os espectros de excitação ($\lambda_{\text{em}} = 1050$ nm), verificou-se que a ativação dos íons Pr^{3+} pela matriz é menos eficiente que a direta excitação dos íons dopantes. Dos espectros de emissão na região do visível de todas as amostras ($\lambda_{\text{ex}} = 448$ nm), verificou-se mais uma vez a dependência das intensidades de emissão com a concentração de íons dopantes. Processos de supressão de luminiscência e transferência de energia $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ explicam as diferentes intensidades das bandas de emissão características aos íons Pr^{3+} .

8 Conclusões finais

Frente à problemática de aumento das eficiências de conversão da luz solar em eletricidade por dispositivos fotovoltaicos, a pesquisa e o desenvolvimento de novos materiais vem tomando destaque no âmbito científico. Na presente tese foram demonstrados resultados da investigação científica de sistemas binários $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$, $\text{SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ e $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$ dopados com íons terras raras para fins de aumento das eficiências de conversão do espectro solar em eletricidade por células solares à base de silício, principalmente. A proposta científica/tecnológica de inovação consistiu em aliar métodos de síntese (método sol-gel; método de imersão para a produção de filmes finos - guias de onda) de baixo custo e que possibilitassem obter materiais de elevada qualidade óptica e de forma reproduzível. Buscou-se estudar mecanismos de conversão de energia, mais precisamente, *conversão ascendente e descendente*, entre íons dopantes $\text{Pr}^{3+}\text{-Pr}^{3+}$, $\text{Pr}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$, $\text{Tm}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ e $\text{Tm}^{3+}\text{-Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$. Avaliou-se o efeito da concentração de íons dopantes e das características estruturais/ópticas das matrizes na forma de xerogéis e filmes finos. No que tange à química, ciência dos materiais e óptica, esses sistemas óxidos na forma de xerogéis e filmes finos são alternativas extremamente promissoras para serem integradas às células solares (principalmente de silício c-Si) tanto para converter fótons na região do ultravioleta/visível em fótons de 1000 nm, quanto para converter fótons transparentes às células solares em fótons de menor comprimento de onda.

REFERÊNCIAS¹²

- AGAZZI, L.; WORHOFF, K.; POLLNAU, M. Energy-transfer-upconversion models, their applicability and breakdown in the presence of spectroscopically distinct ion classes: A case study in amorphous $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$. **The Journal of physical chemistry C**. v. 117, p. 6759–6776, 2013.
- ABRÃO, A.; ENGEL, F. **Química e tecnologia das terras-raras**. CETEM/CNPq, p. 1-115, 1994
- AL-KUHAILI, M. F. Optical properties of hafnium oxide thin films and their application in energy-efficient windows. **Optical Materials**. v. 27, n. 3, p. 383–387, 2004.
- ALMEIDA, R. M.; PANTANO, C. G.; RUI, M. A. Structural investigation of silica gel films by infrared spectroscopy. **Journal of Applied Physics**. v. 4225, 1990.
- ALOMBERT-GOGET, G.; ARMELLINI, C.; BERNESCHI, S.; CHIAPPINI, A.; CHIASERA, A.; FERRARI, M.; GUDDALA, S.; MOSER, E.; PELLI, S.; RAO, D. N.; RIGUINI, G. C. $\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-activated Sílica-Hafnia glass ceramics waveguides. **Optical Materials**. v. 32, n. 2, p. 227-230, 2010
- ALOMBERT-GOGET, G.; GAUMER, N.; OBRIOT, J.; RAMMAL, A.; CHAUSSEMENT, S.; MONTEIL, A.; PORTALES, H.; CHIASERA, A.; FERRARI, M. Aluminum effect on photoluminescence properties of sol-gel derived Eu^{3+} -activated silicate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 351, p. 1754-1758, 2005
- AQUINO, F. T. **Desenvolvimento de materiais nanoestruturados à base de óxido de nióbio para aplicação em fotônica**. USP, 2013. Tese de doutorado. Departamento de Química, Universidade de São Paulo - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto.
- AQUINO, F. T.; FERRARI, J. L.; RIBEIRO, S. J. L.; FERRIER, A.; GOLDNER, P.; GONÇALVES, R. R. Broadband NIR emission in novel sol-gel Er^{3+} -doped $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ glass ceramic planar waveguides for photonic applications. **Optical Materials**. v. 35, n. 3, p. 387–396, 2013.
- AQUINO, F. T.; PEREIRA, R. R.; FERRARI, J. L.; RIBEIRO, S. J. L.; FERRIER, A.; GOLDNER, P.; GONÇALVES, R. R. Unusual broadening of the NIR luminescence of Er^{3+} -doped Nb_2O_5 nanocrystals embedded in silica host: Preparation and their structural and spectroscopic study for photonics applications. **Materials Chemistry and Physics**. v. 147, n. 3, p. 751–760, out. 2014.
- ARONNE, A.; MARENNA, Æ. E.; CALIFANO, Æ. V. Sol-gel synthesis and structural characterization of niobium-silicon mixed-oxide nanocomposites. **Journal of sol-gel Science Technology**. v. 43, p. 193–204, 2007.
- AUZEL, F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d ions in Solids. **Chemical**

¹² De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT NBR 6023)

Reviews. v. 104, p. 139–173, 2003.

AUZEL, F. E. Materials and devices using double-pumped-phosphors with energy transfer. **Proceedings of the IEEE**. v. 61, n. 6, p. 758-786, 1973.

BAHAA, E. A.; SALE, H.; MALVIN, C. T. **Fundamental of photonics**. John Wiley & Sons, INC, New York, p. 1-949, 1991.

BLANC, D.; ZHANG, W.; MASSARD, C.; MUGNIER, J. Synthesis and characterisation of tantalum-incorporating silica hybrid sol–gel thin films for optical applications. **Optical Materials**, v. 28, n. 4, p. 331–335, 2006.

BORJA-URBY, R.; DIAZ-TORRES, L. A.; SALAS, P.; VEGA-GONZALEZ, M.; ANGELES-CHAVEZ, C. Blue and red emission in wide band gap $\text{BaZrO}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$. **Materials Science and Engineering: B**. v. 174, n. 1–3, p. 169–173, 2010.

BORRERO-GONZÁLEZ, L. J.; GALLEANI, G.; MANZANI, D.; NUNES, L. A. O.; RIBEIRO, S. J. L. Visible to infrared energy conversion in $\text{Pr}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ co-doped fluorindate glasses. **Optical Materials**. v. 35, n. 12, p. 2085–2089, 2013.

BOUJAJ, A.; MONTEIL, A.; BOVIER, C.; FERRARI, M.; PIAZZA, A. Site distribution and thermalization effects in europium-doped silica glasses. **Journal de Physique IV**. v. 4, p. 579–582, 1994.

BRINKER, C. J.; HURD, A. J.; SCHUNK, P. R.; FRYE, G. C.; ASHLEY, C. S. Review of sol-gel thin film formation. **Journal of Non-Crystalline Solids**. p. 424–436, 1992.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing**. Academic Press Limited. p. 1-869, 1990.

BRITT, J.; FERKIDES, C. Thin film CdS/CdTe solar cell with 15,8% efficiency. **Applied Physics Letters**. v. 62, p. 2851–2852, 1993.

BÜNZLI, J. C. G. Spectroscopic properties of rare earths in optical materials. v. 83, p. 550. **Springer-Verlag Berlin Heidelberg**, 2005

BÜNZLI, J. C. G.; ELISEEVA, S. V. Basics of Lanthanide Photophysics. Em: HÄNNINEN, P.; HÄRMÄ, H. **Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. p. 1–45, 2011

CAMARGO, A. S. S. **Caracterização espectroscópica de possíveis meios ativos para lasers de Nd^{3+} e Tm^{3+}** . 2003. São Paulo, 2003. Tese de doutorado. Departamento de Química, Universidade de São Paulo - Instituto de Física, São Carlos.

CAMPOSTRINI, R.; CARTURAN, G.; FERRARI, M.; MONTAGNA, M.; PILLA, O. Luminescence of Eu^{3+} ions during thermal densification. **Journal of Mater Review**. v. 7, n. 3, p. 745–753, 1992.

CAO, C.; QUIN, W.; ZHANG, J.; WANG, Y.; WANG, G.; WEI, G.; ZHU, P.; WANG, L.; JIN, L. Up-conversion white light of $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ tri-doped CaF_2 phosphors. **Optics Communications**. v. 281, n. 6, p. 1716-1719, 2008

- CARNALL, W. T.; GOODMAN, G. L.; RANA, R. S. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF_3 . **The Journal of Chemical Physics**. v. 90, n. 7, p. 3443-3457, 1989.
- CHAN, M. K. Y. Efficient band gap prediction for solids. **Physical Review Letters**. v. 105, p. 1-4, 2010.
- CHANELIERE, C.; AUTRAN, J. L.; DEVINE, R. A. B.; BALLAND, B. Tantalum pentoxide (Ta_2O_5) thin films for advanced dielectric applications. **Materials Science and Engineering**. v.22, p. 269-322, 1998.
- CHEN, Q. J.; ZHANG, W. J.; HUANG, X. Y.; DONG, G. P.; PENG, M. Y.; ZHANG, Q. Y. Efficient down- and up-conversion of Pr^{3+} - Yb^{3+} co-doped transparent oxyfluoride glass ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 513, p. 139-144, 2012.
- CHIANG, K. S. Construction of Refractive - Index Profiles of Planar Dielectric Waveguides From the Distribution of Effective Indices. **Jornal of Light Wave Technology**. v. LT-3, p. 385-391, 1985.
- CHOPRA, K. L.; PAULSON, P. D.; DUTTA, V. Thin-films solar cells: an overview. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**. v. 12, n.2-3, p. 69-92, 2004
- CORREIA, S. F. H.; DE ZEA BERMUDEZ, V.; RIBEIRO, S. J. L.; ANDRE, P. S.; FERREIRA, R. A. S.; CARLOS, L. D. Luminescent solar concentrators: challenges for lanthanide-based organic-inorganic hybrid materials. **Journal of Materials Chemistry A**. v. 2, n. 16, p. 5580-5596, 2014.
- COTTON, S. **Lanthanide and actinide chemistry**. John Wiley & Sons. v. 6, p. 550, 2006.
- CURRIE, M. J. High-Efficiency Organic Solar Concentrators for Photovoltaics. **Science**. v. 321, p. 226-228, 2014.
- DAI, S.; YANG, J.; WEN, L.; HU, L.; JIANG, Z. Effect of radiative trapping on measurement of the spectroscopic properties of Yb^{3+} :phosphate glasses. **Journal of Luminescence**. v. 104, n. 1-2, p. 55-63, 2003.
- DAN, H. K.; ZHOU, D.; WANG, R.; HAU, T. M.; JIAO, Q.; YANG, Z.; SONG, Z.; YU, X.; QIU, J. Energy transfer and upconversion emission of $\text{Tm}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped transparent glass-ceramics containing Ba_2LaF_7 nanocrystals. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 378, p. 181-185, 2013.
- DE WILD, J.; MEIJERINK, A.; RATH, J. K.; VAN SARK, W. G. J. H. M.; SCHROPP, R. E. I. Upconverter solar cells: materials and applications. **Energy Environmental Science**. v. 4, n. 12, p. 4835-4848, 2011.
- DE WILD, J.; RATH, J. K.; MEIJERINK, A.; VAN SARK, W. G. J. H. M.; SCHROPP, R. E. I. Enhanced near-infrared response of a-Si:H solar cells with $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ (18%), Er^{3+} (2%) upconversion phosphors. **Solar Energy Materials and Solar Cells**. v. 94, n. 12, p. 2395-2398, 2010.

- DEL-CASTILLO, J.; MÉNDEZ-RAMOS, J.; YANES, A. C.; RODRÍGUEZ, V. D. Wide colour gamut generated in triply lanthanide doped sol-gel nano-glass-ceramics. **Journal of Nanoparticles Research**. v. 11, n.4, p. 879-884, 2009
- DENG, K.; WEI, X.; WANG, X.; CHEN, Y.; YIN, M. Near-infrared quantum cutting via resonant energy transfer from Pr^{3+} to Yb^{3+} in LaF_3 . **Applied Physics B**. v. 102, n. 3, p. 555–558, 2011.
- DIEUDONNÉ, B.; BOULARD, B.; ALOMBERT-GOGET, G.; CHIASERA, A.; GAO, Y.; KODJIKIAN, S.; FERRARI, M. Up- and down-conversion in Yb^{3+} - Pr^{3+} co-doped fluoride glasses and glass ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 377, p. 105–109, 2013.
- DUAN, Z.; ZHANG, J.; HE, D.; SUN, H.; HU, L. Effect of CdF_2 addition on thermal stability and upconversion luminescence properties in Tm^{3+} - Yb^{3+} co-doped oxyfluoride silicate glasses. **Materials Chemistry and Physics**. v. 100, p. 400-403, 2006.
- DUVERGER, C.; TURRELL, S.; BOUAZAOU, M.; TONELLI, F.; MONTAGNA, M.; FERRARI, M. Preparation of SiO_2 - GeO_2 : Eu^{3+} planar waveguides and characterization by waveguide Raman and luminescence spectroscopies. **Philosophical Magazine Part B**. v. 77, n. 2, p. 363–372, 1998.
- ENDE, B. M. van der.; MEIJERINK, A. Lanthanide ions as spectral converters for solar cells. **Physical Chemistry Chemical Physics**. v. 11, p. 11081-11095, 2009
- FERRARI, J. L.; DE OLIVEIRA LIMA, K.; PECORARO, E.; FERREIRA, R. A. S.; CARLOS, L. D.; GONCALVES, R. R. Color tunability of intense upconversion emission from Er^{3+} - Yb^{3+} co-doped SiO_2 - Ta_2O_5 glass ceramic planar waveguides. **Journal of Materials Chemistry**. v. 22, n. 19, p. 9901–9908, 2012.
- FERRARI, J. L.; LIMA, K. O.; MAIA, L. J. Q.; GONÇALVES, R. R. Sol-gel preparation of near-infrared broadband emitting Er^{3+} -doped SiO_2 - Ta_2O_5 nanocomposite films. **Thin Solid Films**. v. 519, n. 4, p. 1319–1324, 2010.
- FERRARI, J. L.; LIMA, K. O.; MAIA, L. J. Q.; RIBEIRO, S. J. L.; GOMES, A. S. L.; GONÇALVES, R. R. Broadband NIR emission in sol-gel Er^{3+} -activated SiO_2 - Ta_2O_5 glass ceramic planar and channel waveguides for Optical Application. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**. v. 11, n. 3, p. 2540–2544, 2011.
- FETEHA, M. Y.; ELDALLAL, G. M.; SOLIMAN, M. M. Optimum design for bifacial silicon solar cells. **Renewable Energy**. v. 22, p. 269–274, 2001.
- FILHO, P. C. S. **Estudos sobre síntese, propriedades estruturais e espectroscópicas de oxossais de terras raras para aplicações como luminóforos de ultravioleta de vácuo**. 2013. USP, 2013. Tese de doutorado. Departamento de Química, Universidade de São Paulo - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto.
- FISCHER, S.; FAVILLA, E.; TONELLI, M.; GOLDSCHMIDT, J. C. Record efficient upconverter solar cell devices with optimized bifacial silicon solar cells and monocrystalline $\text{BaY}_2\text{F}_8:30\%\text{Er}^{3+}$ upconverter. **Solar Energy Materials and Solar Cells**. v. 136, p. 127-134, 2015

- FRANCISCO, M. S. P.; GUSHIKEM, Y. Synthesis and characterization of SiO₂-Nb₂O₅ systems prepared by the sol-gel method: structural stability studies. **Journal of Materials Chemistry**. v. 5, p. 2552-2558, 2002.
- FUJIKAWA, H.; TAGA, Y. Effects of additive elements on electrical properties of tantalum oxide films. **Journal of Applied Physics**. v. 75, p. 2538–2544, 2016.
- FUKUMOTO, A.; MIWA, K. Prediction of hexagonal Ta₂O₅ structure by first principles calculations. **Physical Review B**. v. 55, p. 155–160, 1996.
- GAMELIN, D. R.; GU, H. U. Design of Luminescent Inorganic Materials : New Photophysical Processes Studied by Optical Spectroscopy. p. 235–242, 2000.
- GAO, G.; WONDRACZEK, L. Near-infrared downconversion in Pr³⁺/Yb³⁺ co-doped borosilicates glasses and LaBO₃ glass ceramics. **Optical Materials Express**. v. 3, n. 5, p. 633, 2013.
- GEBAVI, H.; MILANESE, D.; BALDA, R.; IVANDA, M.; AUZEL, F.; LOUSTEAU, J.; FERNANDEZ, J.; FERRARIS, M. Novel Tm³⁺-doped fluorotellurite glasses with enhanced quantum efficiency. **Optical Materials**. v. 33, n. 3, p. 428–437, 2011.
- GHODSI, F. E.; TEPEHAM, F. Z.; TEPEHAM, G. G. Optical properties of Ta₂O₅ thin films deposited using the spin coating process. **Thin Solid Films**. v. 295, p. 11–15, 1997.
- GIRI, N. K.; SINGH, S. K.; RAI, D. K.; RAI, S. B. SrAl₄O₇:Tm³⁺/Yb³⁺ nanocrystalline blue phosphor: structural, thermal and optical properties. **Applied Physics B**. v. 99, n. 1, p. 271–277, 2010.
- GONÇALVES, R. R. **Preparação e caracterização de filmes óxidos contendo componentes opticamente ativos**. 2001. Universidade Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2001.
- GONÇALVES, R. R.; MESSADDEQ, Y.; AEGERTER, M. A.; RIBEIRO, S. J. L. Rare earth doped SnO₂ nanoscaled powders and coatings: Enhanced photoluminescence in water and waveguiding properties. **Nanoscience and Nanotechnology**. v. 11, p. 2433-2439, 2010.
- GOUVEIA-NETO, A. S.; BUENO, L. A.; COSTA, E. B.; SILVA, E. A.; FERRARI, J. L.; LIMA, K. O.; GONÇALVES, R. R. Generation of wide color gamut visible light in NIR-excited thulium-holmium-ytterbium codoped tantalum oxide nanopowders. **Optical Components and Materials VII**. Conference volume 7598, p. 1-7, 2010.
- GRAFFION, J.; CATTOËN, X.; WONG CHI MAN, M.; FERNANDES, V. R.; ANDRÉ, P. S.; FERREIRA, R. A. S.; CARLOS, L. D. Modulating the Photoluminescence of Bridged Silsesquioxanes Incorporating Eu³⁺-Complexed n,n'-Diureido-2,2'-bipyridine Isomers: Application for Luminescent Solar Concentrators. **Chemistry of Materials**. v. 23, n. 21, p. 4773–4782, 2011.
- GREEN, M. A. Silicon photovoltaic modules: a brief history of the first 50 years. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**. v. 13, n. 5, p. 447-455, 2005.
- GREEN, M. A.; EMERY, K.; HISHIKAWA, Y.; WARTA, W.; DUNLOP, E. D. Solar cell efficiency tables (version 39). **Progress in Photovoltaics**. n. 39, p. 12–20, 2012.

- GREY, I. E.; MUMME, W. G.; ROTH, R. S. The crystal chemistry of L-Ta₂O₅ and related structures. **Journal of Solid State Chemistry**. v. 178, n. 11, p. 3308–3314, 2005.
- GU, H. U.; POLLNAU, M.; GAMELIN, D. R.; LU, S. R. Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems. **Physical Review B**. v. 61, n. 5, 2000.
- GUERY, C.; ADAM, J. L.; LUCAS, J. Optical properties of Tm³⁺ ions in indium-based fluoride glasses. **Journal of Luminescence**. v. 42, n. 4, p. 181–189, 1988.
- GUILLE, A.; PEREIRA, A.; MARTINET, C.; MOINE, B. Quantum cutting in CaYAlO₄:Pr³⁺-Yb³⁺. **Optics Letters**. v. 37, n. 12, p. 2280–2282, 2012.
- GUOKUI, L.; BERNARD, J. **Spectroscopic properties of rare earths in optical materials**. Springer, p. 1-545, 2005.
- HALDER, A.; PAUL, M. C.; DAMANHURI, S. S. A.; HURI, N. A. D.; HAMZAH, A.; HARUN, S. W.; AHMAD, H.; DAS, S.; PAL, M.; BHADRA, S. K. Upconversion luminescence in Tm³⁺/Yb³⁺ co-doped double-clad silica fibers under 980 nm cladding pumping. **Journal of Modern Optics**. v. 59, n. 6, p. 527–532, 2012.
- HASSAIRI, M. A.; DAMMAK, M.; ZAMBON, D.; CHADEYRON, G.; MAHIOU, R. Red-green-blue upconversion luminescence and energy transfer in Yb/Er/Tm doped YP₅O₁₄ ultraphosphates. **Journal of Luminescence**. v. 181, p. 393–399, 2017.
- HEMMILA, I.; LAITALA, V. Progress in lanthanides as luminescent probes. **Journal of Fluorescence**. v. 15, n. 4, p. 1-14, 2005.
- HENCH, L. L. **Sol gel silica: properties, processing and technology transfer**. 1ed. William Andrew, 1999.
- HENCH, L. L.; VASCONCELOS, W. Gel-silica science. **Annual review of materials science**. p. 269–298, 1990.
- HENCH, L. L.; WEST, J. K. The sol-gel process. **Chemical Reviews**. v. 90, p. 33–72, 1990.
- HERMANN, A. M. Luminescent solar concentrators - A Review. **Solar Energy**. v. 29, p. 323–329, 1982.
- HERNANDEZ-NOYOLA, H.; POTTERVELD, D. H.; HOLT, R. J.; DARLING, S. B. Optimizing luminescent solar concentrator design. **Energy & Environmental Science**. v. 5, n. 2, p. 5798–5802, 2012.
- HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O Processo sol-gel: Uma visão físico-química. **Química Nova**. v. 18, n. 2, p. 171–180, 1995.
- HOU, X.; ZHOU, S.; JIA, T.; LIN, H.; TENG, H. White light emission in Tm³⁺/Er³⁺/Yb³⁺ tri-doped Y₂O₃ transparent ceramic. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 509, n. 6, p. 2793–2796, 2011.

- HUANG, X.; HAN, S.; HUANG, W.; LIU, X. Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters. **Chemical Society Reviews**. v. 42, n. 1, p. 173–201, 2013.
- HUNSPERGER, R. G. **Integrated optics. theory and technology**. 6th. ed. Springer, 2009.
- HWANG, B. C.; JIANG, S.; LUO, T.; WATSON, J.; SORBELLO, G.; PEYGHAMBARIAN, N. Cooperative upconversion and energy transfer of new high Er^{3+} - and Yb^{3+} - Er^{3+} -doped phosphate glasses. **Journal of the Optical Society of America B**. v. 17, n. 5, p. 833–839, 2000.
- ILER, R. K. **The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry of silica**. New York: Wiley & Sons, INC, 1979.
- INNOCENZI, P. Infrared spectroscopy of sol – gel derived silica-based films : a spectramicrostructure overview. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 316, p. 309–319, 2003.
- IVANOV, M. V.; PEREVALOV, T. V.; ALIEV, V. S.; GRITSENKO, V. A.; KAICHEV, V. V. Electronic structure of Ta_2O_5 with oxygen vacancy: Ab initio calculations and comparison with experiment. **Journal of Applied Physics**. v. 110, p. 1–5, 2011.
- JHA, K.; JAYASIMHADRI, M. Structural and emission properties of Eu^{3+} -doped alkaline earth zinc-phosphate glasses for white LED applications. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 100, n. 4, p. 1402-1411, 2017.
- JOUBERT, M. Photon avalanche upconversion in rare earth laser materials. **Optical Materials**. v. 11, n. 2-3, p. 181-203, 1999.
- KAFABI, Z. H.; MARTÍN-PALMA, R. J.; NOGUEIRA, A. F.; O'CARROLL, D. M.; PIETRON, J. J.; SAMUEL, I. D. W.; SO, F.; TANSU, N.; TSAKALAKOS, L. The role of photonics in energy. **Journal of Photonics for Energy**. v. 5, n. 1, p. 50997, 2015.
- KATAYAMA, Y.; TANABE, S. Near infrared downconversion in Pr^{3+} - Yb^{3+} codoped oxyfluoride glass ceramics. **Optical Materials**. v. 33, n. 2, p. 176–179, 2010.
- KERMAOUI, A.; DENIS, J. P.; ÖZEN, G.; GOLDNER, P.; PELLÉ, F.; BLANZAT, B. Effect of Yb^{3+} on red to blue conversion fluorescence of Tm^{3+} in fluorozirconate glass. **Optics Communications**. v. 110, n. 5, p. 581–584, 1994.
- KLAUSCH, A.; ALTHUES, H.; FREUDENBERG, T.; KASKEL, S. Wet chemical preparation of $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ thin films as red-emitting phosphor layers for fully transparent flat dielectric discharge lamp. **Thin Solid Films**. v. 520, n. 13, p. 4297–4301, 2012.
- KO, E. I.; WEISSMAN, J. G. Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior. **Catalysis Today**. v. 8, n. 1, p. 27–36, 1990.
- KOCHANOWICZ, M.; DOROSZ, D.; ZMOJDA, J.; MILUSKI, P.; DOROSZ, J.; PISARSKA, J.; PISARSKI, W. A. Upconversion emission in antimony–germanate double-clad optical fiber co-doped with $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ ions. **Optical Materials**. v. 41, p. 108–111, 2015.
- KOLTUM, M. K. History of solar cell development in the Soviet space program and the terrestrial potential for this technology. **Solar Energy Materials**. v. 44, p. 293-317, 1996.

- KUMARI, P.; MANAM, J. Enhanced red emission on co-doping of **divalent** ions ($Mn^{2+} = Ca^{2+}$, Sr^{2+} , Ba^{2+}) i $YVO_4:Eu^{3+}$ -, and Tm^{3+} -ions doped $-Al_2O_3-CaF_2-GdF_3$ glasses. **Physica B: Condensed Matter**. v. 404, n. 20, p. 3348-3355, 2009.
- LAKSHMINARAYANA, G.; MAO, M.; YANG, R.; QIU, J. R.; BRIK, M. G. Spectroscopic investigations of Nd^{3+} -, Er^{3+} -, Er^{3+}/Yb^{3+} -, and Tm^{3+} -ions doped $SiO_2-Al_2O_3-CaF_2-GdF_3$ glasses. **Physica B: Condensed Matter**. v. 404, n. 20, p. 3348–3355, 2009.
- LAKSHMINARAYANA, G.; QIU, J.; BRIK, M. G.; KUMAR, G. a; KITYK, I. V. Spectral analysis of Er^{3+} -, Er^{3+}/Yb^{3+} - and $Er^{3+}/Tm^{3+}/Yb^{3+}$ -doped $TeO_2-ZnO-WO_3-TiO_2-Na_2O$ glasses. **Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal**. v. 20, n. 37, p. 375101, 2008.
- LAVERSENNE, L.; GOUTAUDIER, C.; GUYOT, Y.; COHEN-ADAD, M. T.; BOULON, G. Growth of rare earth doped concentration gradient crystal fibers and analysis of dynamical processes of laser resonant transitions in RE-doped Y_2O_3 (RE= Yb^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+}). **Journal of Alloys and Compounds**. v. 341, n. 1–2, p. 214–219, jul. 2002.
- LEE, J.; LAKSHMINARAYAN, N.; DHUNGEL, S. K.; KIM, K.; YI, J. Optimization of fabrication process of high-efficiency and low-cost crystalline silicon solar cell for industrial applications. **Solar Energy Materials and Solar Cells**. v. 93, n. 2, p. 256–261, 2009.
- LEVY, D.; REISFELD, R.; AVNIR, D. Fluorescence of europium (III) trapped in silica gel-glass as a probe for cation binding and for changes in cage symmetry during gel dehydration. **Chemical Physics Letters**. v. 109, n. 6, p. 593–597, 1984.
- LI, C.; LIN, J. Rare earth fluoride nano- / microcrystals: synthesis, surface modification and application. **Journal of Materials Chemistry**. p. 6831-6847, 2010
- LIAO, M.; HU, L.; FANG, Y.; ZHANG, J.; SUN, H.; XU, S.; ZHANG, L. Upconversion properties of Er^{3+} , Yb^{3+} and Tm^{3+} codoped fluorophosphate glasses. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**. v. 68, n. 3, p. 531–535, 2007.
- LIMA, K. M. **Estudos estruturais e espectroscópicos de materiais vitrocerâmicos à base de $SiO_2-Ta_2O_5$ dopados com íons Er^{3+} luminescentes nas regiões do visível e infravermelho próximo**. 2012. Univesidade de São Paulo, 2012. Dissertação de Mestrado, Departamento de Química, Universidade de São Paulo - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto.
- LIU, Q.; FENG, W.; LI, F. Water-soluble lanthanide upconversion nanophosphors: Synthesis and bioimaging applications in vivo. **Coordination Chemistry Reviews**. v. 273–274, p. 100–110, 2014.
- LIU, X.; CHEN, B.; PUN, E. Y. B.; LIN, H. White upconversion luminescence in $Tm^{3+}/Ho^{3+}/Yb^{3+}$ triply doped K^+-Na^+ ion-exchanged aluminum germanate glass channel waveguide. **Optical Materials**. v. 35, n. 3, p. 590–595, 2013.
- LU, K.; DUTTA, N. K. Spectroscopic properties of Yb-doped silica glass. **Journal of Applied Physics**. v. 91, n. 2, 2002.

MANSOR, F. M. V. M. T. C. Energia, meio ambiente e economia. O Brasil no contexto mundial. **Química Nova**. v. 32, n. 3, p. 757–767, 2009.

MILANESE, D.; GEBAVI, H.; LOUSTEAU, J.; FERRARIS, M.; SCHÜLZGEN, A.; LI, L.; PEYGHAMBARIAN, N.; TACCHEO, S.; AUZEL, F. Tm³⁺ and Yb³⁺ co-doped tellurite glasses for short cavity optical fiber lasers: Fabrication and optical characterization. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 356, n. 44–49, p. 2378–2383, 2010.

MIYAZAKI, S. Characterization of high k gate dielectric/silicon interfaces. **Applied Surface Science**. v. 190, p. 66–74, 2002.

MOHANTY, D. K.; RAI, V. K.; DWIVEDI, Y. Yb³⁺ sensitized Tm³⁺ upconversion in tellurite lead oxide glass. **Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy**. v. 89, p. 264–7, 2012.

MOKHLOUF, A. S. H.; TIGINYANU, I. **Nanocoatings and ultra-thin films**. Technologies and applications. Woodhead Publishing Ltda, p. 1-414, 2011.

MOORE, W. J. Físico-Química. São Paulo: Universidade de São Paulo, 1976

(NREL) **Best Research -Cell Efficiencies**. Disponível em: <<http://www.nrel.gov/pv/national-center-for-photovoltaics.html>> Acessado em 12/06/2017.

NOGAMI, M.; ABE, Y. Properties of sol-gel-derived Al₂O₃-SiO₂ glasses using Eu³⁺ ion fluorescence spectra. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 197, n. 1, p. 73–78, 1996.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. **Chemical Reviews**. p. 3609-3624, 1999.

ÖZEN, G.; DENIS, J. P.; WU, X.; PELLE, F.; BLANZAT, B. Upconversion luminescence of Tm³⁺ in Yb³⁺-doped fluorophosphate glasses under 683 nm excitation. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 176, n. 2, p. 147–156, 1994.

PANDOZZI, F.; VETRONE, F.; BOYER, J.-C.; NACCACHE, R.; CAPOBIANCO, J. A.; SPEGHINI, A.; BETTINELLI, M. A Spectroscopic Analysis of Blue and Ultraviolet Upconverted Emissions from Gd₃Ga₅O₁₂:Tm³⁺, Yb³⁺ Nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry B**. v. 109, n. 37, p. 17400–17405, 2005.

PASSUELLO, T.; PICCINELLI, F.; PEDRONI, M.; BETTINELLI, M.; MANGIARINI, F.; NACCACHE, R.; VETRONE, F.; CAPOBIANCO, J. A.; SPEGHINI, A. White light upconversion of nanocrystalline Er/Tm/Yb doped tetragonal Gd₄O₃F₆. **Optical Materials**. v. 33, n. 4, p. 643–646, 2011.

PAULO, E.; MARTINS, S. **Síntese e estudo termodinâmico em adutos de trihaletos de antimônio e bismuto com 2,2 -bipiridina e 1,10-fenantrolina**. 2010. Dissertação de mestrado. Universidade federal da Paraíba. João Pessoa, 2010

PELLE, G. O.; J. Tm-Yb-Tm energy transfers and effect of temperature on the fluorescence intensities in oxyfluoride tellurite compounds. **Journal of Physics: Condensed Matter**. v. 7, n. 22, p. 4325, 1995.

- PETTIT, R. B.; BRINKER, C. J. Use of sol-gel thin films in solar energy applications. **Solar Energy Materials**. v. 14, p. 269–287, 1986.
- PLANELLES-ARAGO, J.; JULIAN-LOPEZ, B.; CORDONCILLO, E.; ESCRIBANO, P.; PELLE, F.; VIANA, B.; SANCHEZ, C. Lanthanide doped ZnS quantum dots dispersed in silica glasses: an easy one pot sol-gel synthesis for obtaining novel photonic materials. **Journal of Materials Chemistry**. v. 18, n. 43, p. 5193–5199, 2008.
- POLLNAU, M.; GAMELIN, D. R.; LÜTHI, S. R.; GÜDEL, H. U.; HEHLEN, M. P. Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems. **Physical Review B**. v. 61, n. 5, p. 3337–3346, 2000.
- REISFELD, R.; EYAL, M.; EYAL, V.; CHERNYAK, V.; ZUSMAN, R. Luminescent Solar Concentrators Based On Dyes Incorporated In Thin Polymer Films. **Sixth Meeting in Israel on Optical Engineering**. v. 1038, p. 599-607, 1989.
- REISFELD, R.; SARAI DAROV, T.; GAFT, M.; PIETRASZKIEWICZ, M.; PIETRASZKIEWICZ, O.; BIANKETTI, S. Rare earth ions, their spectroscopy of cryptates and related complexes in sol-gel glasses. **Optical Materials**. v. 24, n. 1–2, p. 1–13, 2003.
- REISFELD, R.; ZIGANSKY, E.; GAFT, M. Europium probe for estimation of site symmetry in glass films, glasses and crystals. **Molecular Physics**. v. 102, n. 11–12, p. 1319–1330, 2004.
- RICHARDS, B. S. Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: Down-conversion. **Solar Energy Materials and Solar Cells**. v. 90, n. 9, p. 1189–1207, 2006.
- RIGHINI, G. C.; CHIAPPINI, A. Glass optical waveguides: a review of fabrication techniques. **Optical Engineering**. v. 53, n. 7, p. 71819, 2014.
- RONCHIN, S. **Rare earth-activated silica xerogels and silica-titania planar waveguides: preparation and optical, structural and spectroscopic investigation**. Tesi di Dottorato. Università degli studi di Trento, 2001.
- RUBIO, F.; DENIS, J.; ALBELLA, J. M.; MARTINEZ-DUART, J. M. Sputtered Ta₂O₅ antireflection coatings for silicon solar cells. **Thin Solid Films**. v. 90, n. 4, p. 405–408, 1982.
- SAEZ-PUCHE, R.; CARO, P. **Rare earths**. Editorial Complutense: Madrid, p. 317-331, 1998.
- SAWALA, N. S.; OMANWAR, S. K. Downconversion from ultra violet to near infrared region in novel Yb³⁺ doped LiSrVO₄ phosphor. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 686, p. 287-291, 2016.
- CHAFER, H.; GRUEHN, R.; SCHULTE, F. Modification of Niobium pentoxide. **Angewandte Chemie - International Edition**. v. 5, n. 1, p. 40–52, 1966.
- SERRANO, D.; BRAUD, A.; DOUALAN, J. L.; BOLAÑOS, W.; MONCORGÉ, R.; CAMY, P. Two-step quantum cutting efficiency in Pr³⁺-Yb³⁺ codoped KF₃F₁₀. **Physical Review B**. v. 88, n. 20, p. 1-11, 2013.
- SERRANO, D.; BRAUD, A.; DOUALAN, J.-L.; CAMY, P.; MONCORGÉ, R. Highly efficient energy transfer in Pr³⁺, Yb³⁺ codoped CaF₂ for luminescent solar converters. **Journal**

of the **Optical Society of America B**. v. 28, n. 7, p. 1760, 2011.

SHALAV, A.; RICHARDS, B. S.; TRUPKE, T.; KRÄMER, K. W.; GÜDEL, H. U. Application of $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}$ up-converting phosphors for enhanced near-infrared silicon solar cell response. **Applied Physics Letters**. v. 86, n. 1, 2005.

SHOCKLEY, W.; QUEISSER, H. J. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. **Journal of Applied Physics**. v. 32, n. 3, 1961.

SILVA, W. F.; REGO-FILHO, F. G.; DE ARAUJO, M. T.; GOUVEIA, E. A.; VERMELHO, M. V. D.; UDO, P. T.; ASTRATH, N. G. C.; BAESSO, M. L.; JACINTO, C. Highly efficient upconversion emission and luminescence switching from $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ co-doped water-free low silica calcium aluminosilicate glass. **Journal of Luminescence**. v. 128, n. 5–6, p. 744–746, 2008.

SIMPSON, D. A.; GIBBS, W. E. K.; COLLINS, S. F.; BLANC, W.; DUSSARDIER, B.; MONNOM, G.; PETERKA, P.; BAXTER, G. W. Visible and near infra-red up-conversion in $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped silica fibers under 980 nm excitation. **Optics Express**. v. 16, n. 18, p. 881–885, 2008.

SOHN, S.; KWON, Y.; KIM, Y.; KIM, D. Synthesis and characterization of near-monodisperse yttria particles by homogeneous precipitation method. **Powder Technology**. v. 142, p. 136–153, 2004.

SPIERS, R. P.; SUBBARAMAN, C. V.; WILKINSON, W. L. Free coating of a newtonian liquid onto a vertical surface. **Chemical Engineering Science**. v. 29, p. 389–396, 1974.

SPITZER, M. B.; JENSSEN, H. P.; CASSANHO, A. An approach to downconversion solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**. v. 108, p. 241–245, jan. 2013.

STEPHENSON, N. C.; ROTH, R. S. Structural Systematics in the Binary System $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$. V. The Structure of the low-temperature form of Tantalum Oxide $\text{L-Ta}_2\text{O}_5$. **Acta Crystallographica**. v. B 27, p. 1037–1044, 1970.

STEPHENSON, N. C.; ROTH, R. S. The crystal structure of the high temperature form of Ta_2O_5 . **Journal of Solid State Chemistry**. v. 3, p. 145–153, 1971.

SUN, H.; YU, C.; ZHOU, G.; LIAO, M.; DUAN, Z. Comparative investigation of up-conversion luminescence in $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped germanate – niobic and germanium – bismuth glasses: effect of phonon density on up-conversion emission. **Solid State Communications**. v. 134, p. 721–724, 2005.

SUN, L.; GAO, F.; HUANG, Q. White upconversion photoluminescence for $\text{Er}^{3+}\text{-Tm}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ tri-codoped bismuth titanate ferroelectric thin films. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 588, p. 158–162, 2014.

SUYVER, J. F.; AEBISCHER, A.; BINER, D.; GERNER, P.; GRIMM, J.; HEER, S.; KRÄMER, K. W.; REINHARD, C.; GÜDEL, H. U. Novel materials doped with trivalent lanthanides and transition metal ions showing near-infrared to visible photon upconversion. **Optical Materials**. v. 27, n. 6, p. 1111–1130, mar. 2005.

- TANNER, P. A. Lanthanide Luminescence in Solids. In: HÄNNINEN, P.; HÄRMÄ, H. **Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, p. 183–233, 2011
- TEISSEIRE, S. B.; VIANA, B.; VIVIEN, D.; LEJUS, A. M. Yb³⁺ to Er³⁺ energy transfer and rate-equations formalism in the eye safe laser material Yb:Er:Ca₂Al₂SiO₇. **Optical Engineering**. v. 6, p. 267–274, 1996.
- TIEN, P. K. Light Waves in Thin Films and Integrated Optics. **Applied Optics**. v. 10, n. 11, p. 2395–2413, 1971.
- TIEN, P. K. Integrated optics and new wave phenomena in optical waveguides. **Reviews of Modern Physics**. v. 49, n. 2, p. 361–420, 1977.
- TIEN, P. K.; ULRICH, R. Theory of Prism-Film Coupler and Thin-Film Light Guides. **Journal of the Optical Society of America**. v. 60, n. 10, p. 1325–1337, 1970.
- TRUPKE, T.; GREEN, M. A.; WÜRFEL, P. Improving solar cell efficiencies by up-conversion of sub-band-gap light. **Journal of Applied Physics**. v. 92, n. 7, 2002.
- TRUPKE, T.; SHALAV, A.; RICHARDS, B. S.; WÜRFEL, P.; GREEN, M. A. Efficiency enhancement of solar cells by luminescent up-conversion of sunlight. **Solar Energy Materials and Solar Cells**. v. 90, n. 18–19, p. 3327–3338, 2006.
- TYMINSKI, A.; GRZYB, T. Are rare earth phosphates suitable as hosts for upconversion luminescence? Studies on nanocrystalline REPO₄ (RE = Y, La, Gd, Lu) doped with Yb³⁺ and Eu³⁺, Tb³⁺, Ho³⁺, Er³⁺ or Tm³⁺ ions. **Journal of Luminescence**. v. 181, p. 411-420, 2017.
- ULRICH, R.; TORGE, R. Measurement of thin film parameters with a prism coupler. **Applied optics**. v. 12, n. 12, p. 2901–2908, 1973.
- VALLÊRA, A. M.; BRITO, M. C. Meio século de história fotovoltaica. **Gazeta de Física**. p. 10–15, 2006.
- VAN WIJNGAARDEN, J. T.; SCHEIDELAAR, S.; VLUGT, T. J. H.; REID, M. F.; MEIJERINK, A. Energy transfer mechanism for downconversion in the (Pr³⁺, Yb³⁺) couple. **Physical Review B**. v. 81, n. 15, p. 1-5, 2010.
- VERGEER, P.; VLUGT, T. J. H.; KOX, M. H. F.; DEN HERTOOG, M. I.; VAN DER EERDEN, J. P. J. M.; MEIJERINK, A. Quantum cutting by cooperative energy transfer in Yb_xY_{1-x}PO₄ **Physical Review B**. v. 71, n. 1, p. 1-11, 2005
- WALSH, B. M. Judd Ofelt Theory: principles and practices. **Advances in Spectroscopy for lasers and Sensing**. Springer, Dordrecht, p. 403-433, 2006.
- WANG, Y.; ZHOU, X.; SHEN, J.; ZHAO, X.; WU, B.; JIANG, S.; LI, L. Broadband Near-Infrared Down-Shifting by Yb–O Charge-Transfer Band in Yb³⁺ Singly Doped Tellurite Glasses. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 99, n. 1, p. 115–120, 2016.
- WASA, K.; HAYAKAWA, S. **Handbook of sputter deposition technology**. Westwood: Noyes Publications, 1992.

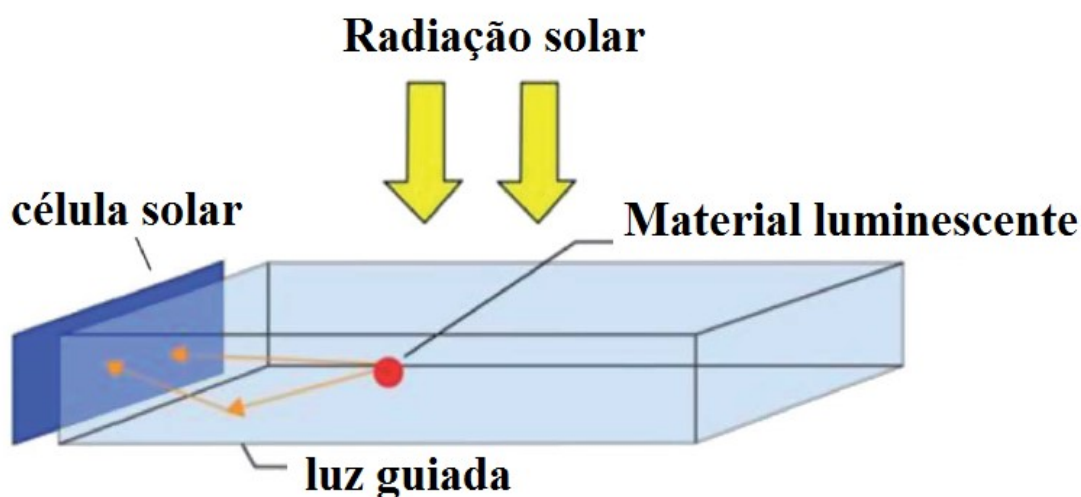
-
- WEISSMAN, J. G. Study of the Morphology and Structure of Niobia-Silica Oxides Using Model Thin Films. **Journal of Catalysis**. v. 400, p. 383–400, 1987.
- WEN, H.; TANNER, P. a. Energy transfer and luminescence studies of Pr^{3+} , Yb^{3+} co-doped lead borate glass. **Optical Materials**. v. 33, n. 11, p. 1602–1606, 2011.
- WYBOURNE, B. G. **Spectroscopic properties of rare earths**. John Wiley & Sons, 1965.
- YANG, H. K.; OH, J. H.; MOON, B. K.; JEONG, J. H.; YI, S. S. Photoluminescent properties of near-infrared excited blue emission in Yb, Tm co-doped LaGaO_3 phosphors. **Ceramics International**. v. 40, n. 8, Part B, p. 13357–13361, 2014.
- YE, S.; ZHU, B.; CHEN, J.; LUO, J.; QIU, J. R. Infrared quantum cutting in Tb^{3+} , Yb^{3+} co-doped transparent glass ceramics containing CaF_2 nanocrystals. **Applied Physics Letters**. v. 92, n. 14, 2008.
- ZHANG, Q. Y.; HUANG, X. Y. Recent progress in quantum cutting phosphors. **Progress in Materials Science**. v. 55, n. 5, p. 353–427, 2010.
- ZHANG, Q.; ZHU, B.; ZHUANG, Y.; CHEN, G.; LIU, X.; ZHANG, G.; QIU, J.; CHEN, D. Quantum Cutting in $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -Codoped Lanthanum Aluminum Germanate Glasses. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 93, n. 3, p. 654–657, 2010.
- ZHOU, W.; YANG, J.; WANG, J.; LI, Y.; KUANG, X.; TANG, J.; LIANG, H. Study on the effects of 5d energy locations of Ce^{3+} ions on NIR quantum cutting process in $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$, Yb^{3+} . **Optics Express**. v. 20, n. S4, p. 510-518, 2012.

Apêndices

APÊNDICE A: Resultados relativos ao estágio científico (CNR-IFN, Trento, Itália)
(Ciência sem fronteiras)**A-9 - Guias de onda de SiO₂:HfO₂ dopados com ions lantanídeos**

Como descrito na **capítulo 3**, guias de onda planares começaram a ser desenvolvidos em meados da década de 70 com o intuito de miniaturizar dispositivos ópticos comumente empregados em fotônica (TIEN, 1971). Em 1976, W. Weber e J. Lambe reportaram que vidros dopados com íons Nd³⁺ ou incrementados com o corante rodamina-6G poderiam ser utilizados como *coletores solares*. Reisfeld et al. (1989) e Hermann (1982) já estudavam filmes vítreos como concentradores solares luminescentes. Segundo Correia et al. (2014), concentradores solares luminescentes são dispositivos compostos por uma matriz transparente em que centros opticamente ativos, dispersos por todo material, convertem fótons da radiação incidente em fótons com comprimentos de onda compatíveis energeticamente com o *band gap* de uma célula solar disposta na borda do dispositivo. Essa radiação convertida é transferida no interior do filme por reflexões internas sucessivas até a célula solar.

Figura 81 – Representação ilustrativa de um concentrador solar luminescente.



Fonte: (HERNANDEZ-NOYOLA et al., 2012).

O desenvolvimento de concentradores solares luminescentes está atrelado a escolha da matriz, seja ela orgânica ou inorgânica e dos centros ópticos; pontos quânticos, corantes ou íons terras raras (GRAFFION et al., 2011) (CURRIE, 2014) (HERMANN, 1982). Em relação a esses últimos é necessário assegurar a compatibilidade entre as principais emissões desses centros

ópticos com o valor de *bandgap* dos materiais constituintes das células solares dispostas nas bordas do sistema. O objetivo é maximizar a capacidade de propagação dos fótons convertidos no interior do guia e também as eficiências de absorção desses fótons pelas células solares. Na tabela a seguir estão demonstrados alguns valores de energia de *bandgap* de semicondutores constituintes de células solares.

Tabela 17 – Valores de energia de *band gap* de alguns materiais constituintes de células solares

Material	Energia (eV)	λ (nm)	Referências
a-Si	1,18	688	(DE WILD et al., 2010)
c-Si	1,12	1106	(DE WILD et al., 2011)
GaAs	1,43	866	DE WILD et al., 2011)
CdS	2,42	511	(BRITT; FERKIDES, 1993)
CdTe	1,45	854	(BRITT; FERKIDES, 1993)
Ge	0,66	1877	(CHAN, 2010)
InP	1,35	917	DE WILD et al., 2011)
GaP	2,26	548	http://www.iue.tuwien.ac.at/phd/palankovski/
GaInAs	1,17	712	http://www.iue.tuwien.ac.at/phd/palankovski/
SiC	2,2	1058	(CHAN, 2010)
GaAs	1,4	885	(CHAN, 2010)
ZnS	3,7	334	(PLANELLES-ARAGO et al., 2008)
CdS	2,5	495	(CHAN, 2010)
AlN	6,1	203	(CHAN, 2010)
ZnO	3,3	375	(CHAN, 2010)
GaInAs	0,74	1674	http://www.iue.tuwien.ac.at/phd/palankovski/

Fonte: Autor (W. C. Muscelli)

A-9.1 Guias de onda de SiO₂-HfO₂ dopados com íons Eu³⁺

A-9.1.1 Procedimento Experimental

A-9.1.1.1 Preparação dos sois de SiO₂:HfO₂ dopados com íons Eu³⁺

O procedimento de síntese dos guias de onda SiO₂-HfO₂ dopados com íons Eu³⁺ foi baseado na metodologia sol-gel. Como procedimento padrão, soluções etanólicas foram sintetizadas com razão molar de Si:Hf de 70:30 e concentração total de Si + Hf igual a 0,448 mol.L⁻¹. As soluções etanólicas foram obtidas respeitando o protocolo a seguir: Em um primeiro béquer, adicionou-se sob agitação o tetraetilortossilicato (TEOS), etanol, água deionizada e ácido clorídrico. A relação molar de reagentes TEOS:HCl:H₂O dessa primeira solução (SOL 1) foi de 1:0,01:2. Em outro béquer, adicionou-se também sob agitação o HfOCl₂, etanol e Eu(NO₃)₃, cuja solução foi denominada no presente relatório de SOL 2. Ambas as soluções (SOL 1) e (SOL 2) foram mantidas sob agitação durante 1 hora a 60 °C. Posteriormente, o conteúdo referente ao SOL 1 foi adicionado ao conteúdo do SOL 2 e a solução resultante foi mantida sob agitação à temperatura ambiente durante 16 horas. Decorridas as 16 horas, o procedimento de deposição pôde ser inicializado.

A-9.1.1.2 Preparação dos guias de onda de SiO₂:HfO₂ dopados com íons Eu³⁺

Os filmes de SiO₂:HfO₂ dopados com íons Eu³⁺ foram depositados em substratos de sílica pura, empregando-se a técnica de *dip-coating*. A taxa de ascensão e descida do substrato durante o processo foi fixada em 30 mm/min. Cada camada depositada foi tratada termicamente durante 60 s a 930 °C. Após 10 deposições, o filme resultante foi tratado termicamente durante 2 minutos a 930 °C. Finalizado o processo de deposição, os filmes ainda foram tratados termicamente durante 5 minutos na mesma temperatura de 930 °C. A denominação dada para cada guia de onda sintetizado bem como as respectivas composições e número de camadas estão reportados na **tabela 18**.

Tabela 18 – Nomenclatura, composição e número de camadas para cada guia de onda sintetizado

Nomenclatura	Composição Si:Hf:Eu ³⁺ (mol%)	Número de camadas
WG1	70Si:30Hf:0,3% Eu ³⁺	15
WG2	70Si:30Hf:0,3% Eu ³⁺	20
WG3	70Si:30Hf:1,0% Eu ³⁺	20
WG4	70Si:30Hf:1,0% Eu ³⁺	30
WG5	70Si:30Hf:2,0% Eu ³⁺	30

Fonte: Autor (W. C. Muscelli)

A-9.1.1.3 Caracterização óptica por espectroscopia M-line

Os valores de índice de refração e espessura foram obtidos nas polarizações TE e TM usando a espectroscopia m-line. Utilizou-se o aparelho Metricon modelo 2010 baseado na técnica de acoplamento por prisma (ULRICH e TORGE, 1973). As medidas de índice de refração e espessura dos guias de onda foram realizadas empregando-se lasers de He-Ne na região do vermelho e verde e um prisma de Granada de gadolínio com índices de refração $n_p = 1,9758$ para $\lambda_1 = 543,5$ e $n_p = 1,9644$ para $\lambda_2 = 632,8$. As medidas de perdas ópticas dos guias de onda na polarização TE₀ foram obtidas com o emprego do laser de comprimento de onda de 632,8 nm.

A-9.1.1.4 Caracterização espectroscópica

Os espectros de emissão das amostras SiO₂:HfO₂ dopadas com íons Eu³⁺ foram obtidos pela excitação do modo TE₀ dos guias de onda com comprimento de onda de excitação fixada em 488 nm a partir do emprego de um laser de íon Ar⁺ (DUVERGER et al., 1998). A luz espalhada pela parte frontal do guia de onda foi selecionada por um monocromador de dupla grade com resolução na região do visível de 1 cm⁻¹ e o sinal da fotomultiplicadora foi analisado em regime de contagem de fótons com tempo de resolução de 18 ns.

Para as medidas de tempo de vida dos guias de onda de SiO₂-HfO₂ dopados com íons Eu³⁺, empregou-se como fonte de excitação um laser de Argônio com comprimento de onda fixado em 514,5 nm. As curvas de decaimento foram obtidas pela modulação do laser de

excitação com o auxílio de um modulador mecânico (*Chopper*) e o sinal analisado e registrado com um analisador multicanal. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente.

Com o intuito de se averiguar a transparência dos guias de onda na região do ultravioleta e visível, os espectros de absorção foram obtidos com um espectrômetro Carry Varian 5000. O aparato conta com uma lâmpada de Deutério (175-350) e lâmpada de halogênio (350 nm - 3300) e detectores PMT (R928) e PbS (800 - 3300).

A-9.1.1.5 Microscopia eletrônica de varredura

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas usando o equipamento FEI Quanta 200.

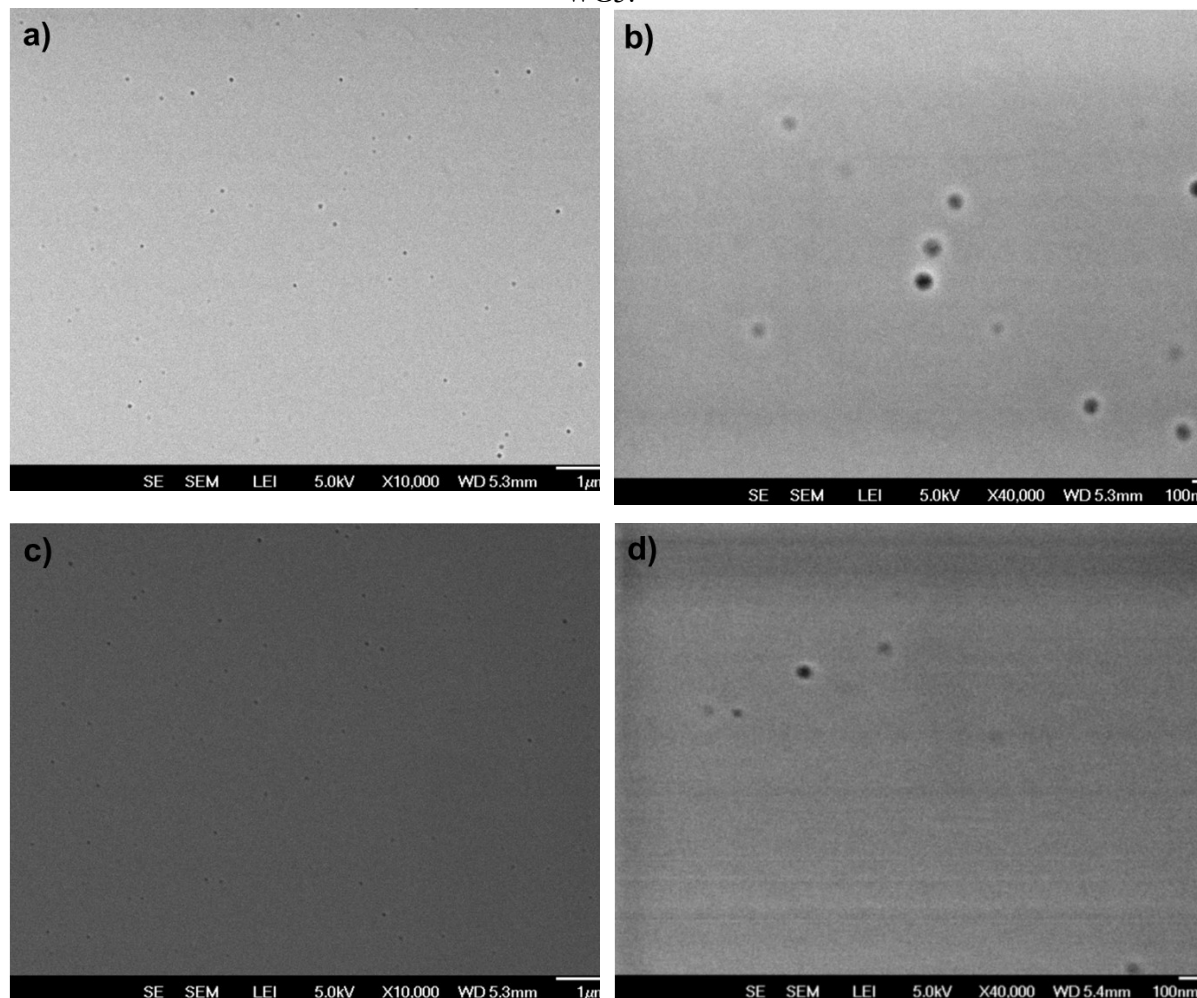
A-9.1.2 Resultados e Discussão

A-9.1.2.1 Guias de onda SiO₂-HfO₂ dopados com íons Eu³⁺

A-9.1.2.1.1 Microscopia eletrônica de varredura

Na **figura 82** estão apresentadas as micrografias de microscopia eletrônica de varredura dos guias de onda WG1 e WG5 com ampliação de 10000x e 40000x. As superfícies dos guias de onda analisados são uniformes e com reduzido número de poros.

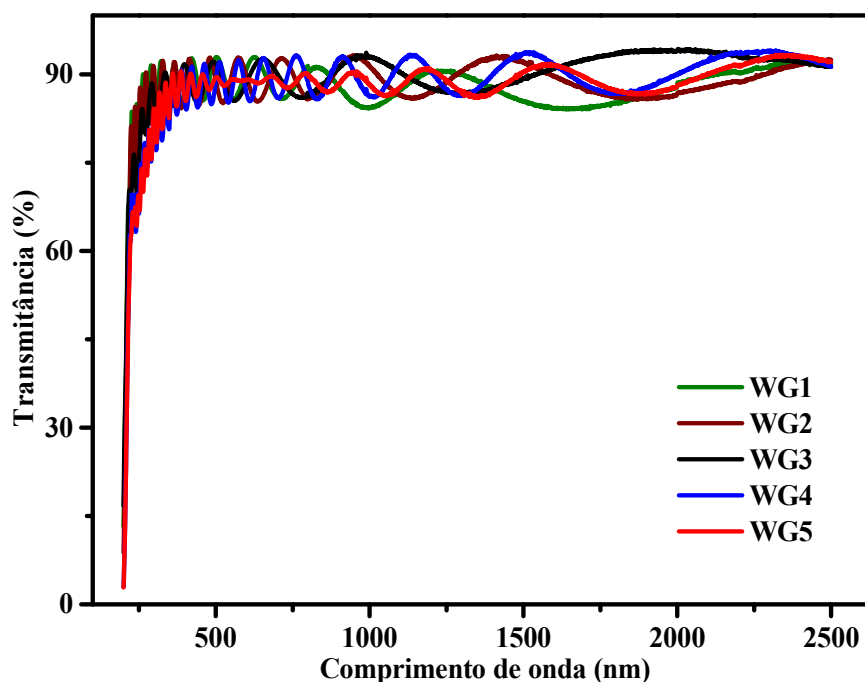
Figura 82 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície dos guias de onda: a) e b) micrografias da superfície do guia de onda WG1 e c) e d) micrografia do guia de onda WG5.



Fonte: Autor (W. C. Muscelli).

A-9.1.2.1.2 Espectroscopia de Absorção

Na **figura 83** estão apresentados os espectros de transmissão dos guias de onda sintetizados. A partir desses espectros foi possível confirmar que os guias são transparentes (Transmitância de aproximadamente 90%) na região entre 250 nm e 2,5 μm. As franjas de interferência variaram de acordo com o número de camadas (espessura dos filmes).

Figura 83 – Espectros de transmissão dos guias de onda dopados com íons Eu^{3+} .

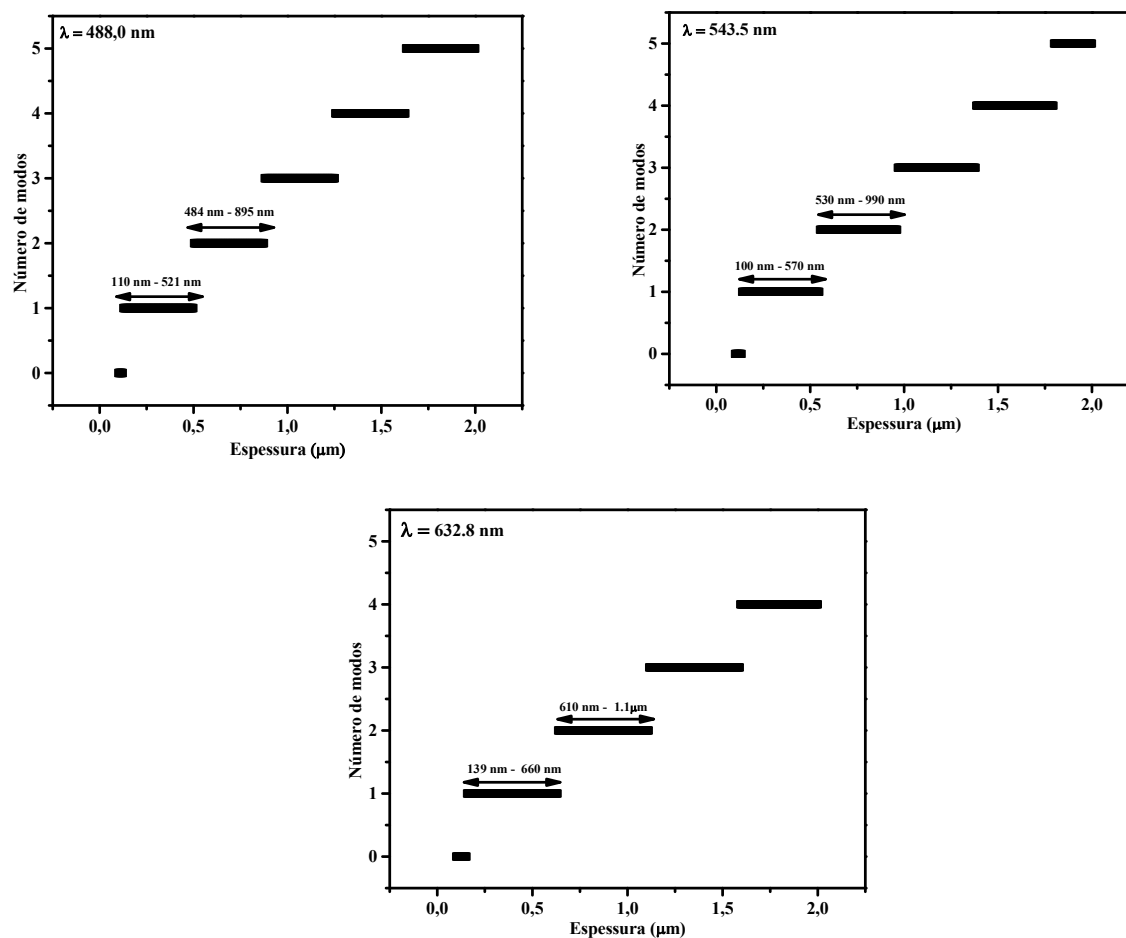
Fonte: Autor (W. C. Muscelli).

A-9.1.2.1.3 Espectroscopia de fotoluminescência dos guias de onda $\text{SiO}_2:\text{HfO}_2$ dopados com íons Eu^{3+}

A-9.1.2.1.3.1 Simulação do número de modos de propagação

Com o intuito de avaliar a dependência do número de modos de propagação em função da espessura, simulações foram realizadas para os comprimentos de onda de 488,0; 543,5 e 632,8 nm com o auxílio de um programa em C++, disponível no presente grupo de pesquisa. Os gráficos de números de modos guiados em função da espessura dos guias de onda estão apresentados na figura a seguir.

Figura 84 – Simulação do número de modos guiados em função da espessura dos guias de onda em diferentes comprimentos de onda.



Fonte: Autor (W. C. Muscelli).

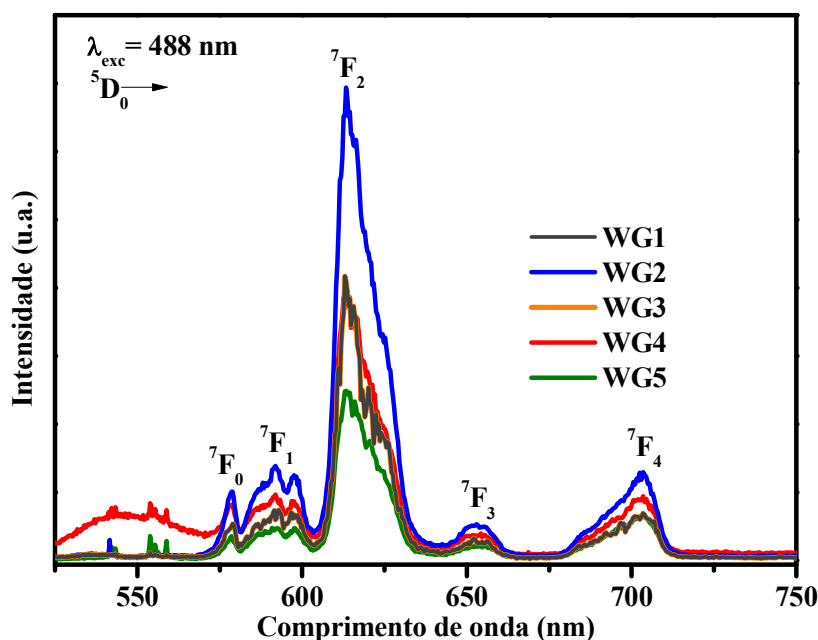
A-9.1.2.1.4 Espectroscopia de fotoluminescência dos guias de onda $\text{SiO}_2:\text{HfO}_2$ dopados com íons Eu^{3+}

Inicialmente, buscou-se realizar o estudo espectroscópico dos guias de onda dopados com íons Eu^{3+} com o intuito de se estimar o ambiente químico em que tais íons estão inseridos. Sabe-se que os íons Eu^{3+} são usados como sonda estrutural e, na literatura, inúmeros artigos relatam o estudo de compostos contendo íons Eu^{3+} para a verificação do ambiente químico bem como a proposição da simetria adotadas por estes íons numa determinada rede sólida. Considerando as transições partindo do estado excitado $^5\text{D}_0$ para o multipletto $^7\text{F}_j$ ($j = 0, 1, 2, 3, 4, 5$), duas transições merecem destaque. São elas: a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ que é permitida por mecanismo de dipolo magnético e a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, permitida por dipolo elétrico. As transições regidas por dipolo magnético não sofrem influência do campo cristalino das

vizinhanças ao passo que transições por dipolo elétrico forçado são sensíveis ao ambiente químico circundante (vide **seção 2.4**). Vale ainda destacar que a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ dá indício da ocupação de sítios não centrossimétricos ou de baixa simetria por tais íons (REISFELD; ZIGANSKY; GAFT, 2004) (REISFELD et al., 2003) (LEVY; REISFELD; AVNIR, 1984).

Na **figura 85** estão apresentados os espectros de emissão dos guias de onda WG1, WG2, WG3, WG4 e WG5, obtidos com excitação em 488 nm. Para todos os guias de onda, bandas de emissão em 579, 592, 613, 651 e 704 nm, referentes às transições do estado excitado 5D_0 ao multipletto 7F_J ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4), foram observadas para todos os guias de onda.

Figura 85 – a) Espectros de emissão dos guias de onda $\text{SiO}_2\text{:HfO}_2$ dopados com íons Eu^{3+} obtidos com excitação em 488 nm e selecionando o modo guiado TE_0 .



Fonte: Autor (W. C. Muscelli).

A razão entre as intensidades integradas das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, comumente conhecida na literatura como relação de assimetria $R = I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2) / I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$, oferece indícios da simetria em que os íons Eu^{3+} estão inseridos (KLAUSCH et al., 2012) (NOGAMI e ABE, 1996) (REISFELD; ZIGANSKY; GAFT, 2004). As razões de assimetria obtidas para os guias de onda $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$ dopados com íons Eu^{3+} estão sumarizados na **tabela 19**. Valores de R próximos de 5 foram obtidos para todos os guias de onda. Sendo assim, é possível inferir que a distorção média em relação ao centro de inversão é

semelhante para todos os guias de onda sintetizados (KLAUSCH et al., 2012) (NOGAMI; ABE, 1996).

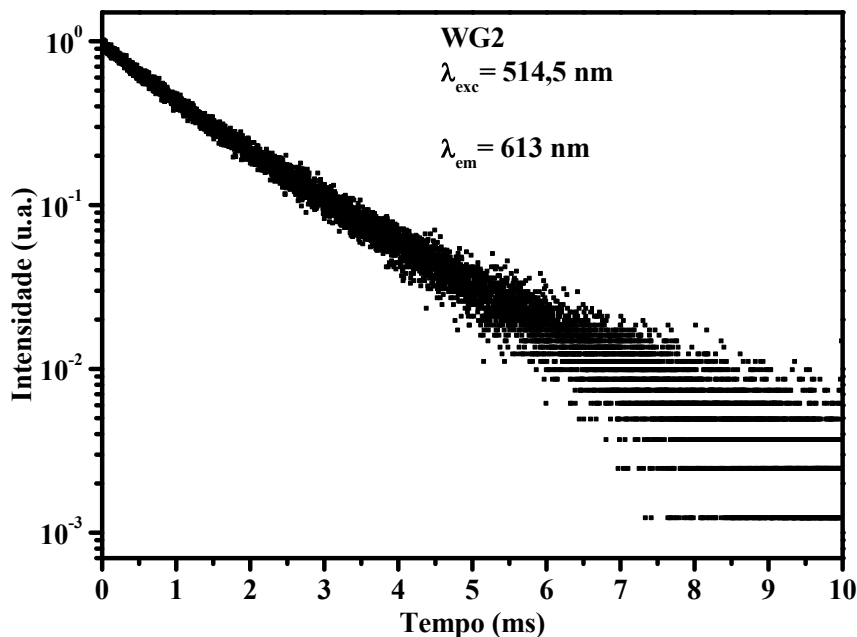
Tabela 19 – Valores das razões de assimetria R_{21} e R_{10} e os respectivos valores de tempo de vida para os guias de onda $\text{SiO}_2:\text{HfO}_2$ dopados com íons Eu^{3+}

	Número de deposições	Concentração de íons Eu^{3+} (mol%)	Razão de assimetria R_{21}	Razão de assimetria R_{01}	τ_m (ms)
WG1	15	0,3	4,9	0,2	1,32
WG2	20	0,3	4,7	0,3	1,32
WG3	20	1	4,6	0,2	1,34
WG4	30	1	3,9	0,4	1,32
WG5	30	2	4,9	0,2	1,31

Fonte: Autor (W. C. Muscelli)

As curvas de decaimento foram adquiridas para todos os guias de onda em modo guiado, selecionando o modo TE_0 de propagação. Todas as análises foram conduzidas monitorando a emissão em 613 nm, que é referente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, e com fonte de excitação de comprimento de onda de 514,5 nm. A curva de decaimento radiativo para o guia de onda WG2 está demonstrada na **figura 86**. Para todos os guias de onda, exponenciais de primeira ordem puderam ser ajustadas às curvas experimentais obtidas. Além disso, os valores de tempos de vida para todos os guias de onda apresentaram valores bem próximos de 1,3 ms. Analisando tais resultados é possível inferir que os íons Eu^{3+} estão homogeneamente distribuídos na matriz de $\text{SiO}_2:\text{HfO}_2$ e, portanto, sem a presença de aglomerados de íons Eu^{3+} .

Figura 86 – Curva de decaimento obtida selecionando o modo TE₀ do guia de onda WG2. A curva foi adquirida com excitação fixada em 514,5 nm e emissão em 613 nm.



Fonte: Autor (W. C. Muscelli).

A-9.1.2.1.5 Espectroscopia M-line

Os parâmetros ópticos dos guias de onda dopados com íons Eu^{3+} estão reportados na **tabela 20**. Nesse trabalho, buscou-se ajustar parâmetros como composição, espessura e concentração dos íons dopantes, no caso, íons Eu^{3+} , com o intuito de maximizar a emissão na região do vermelho e garantir a eficiente propagação da luz no interior do guia de onda. Analisando a espessura dos guias de onda sintetizados, o guia de onda com 15 deposições, WG1, apresentou espessura de 780 nm ao passo que os guias de onda WG2 e WG3, ambos sintetizados com 20 deposições, apresentaram espessura de 900 nm e 650 nm, respectivamente. Essa diferença na espessura dos guias de onda WG2 e WG3 pode estar relacionado com a utilização de filtração do sol no processo de síntese do guia de onda WG3. A filtração foi realizada após as 16 horas de envelhecimento do sol com filtro Millipore 0,22 μm . Já os guias de onda WG4 e WG5, que foram sintetizados com 30 deposições e também sem a utilização do processo de filtração, apresentaram espessuras da ordem de 1,44 – 1,5 μm . Uma vez que todos os guias de onda foram sintetizados com a mesma relação molar Si/Hf (Si:Hf = 70:30) era de se esperar o mesmo valor de índice de refração para todos os guias. Tal proposição foi confirmada com as medidas de índice de refração por espectroscopia M-line, cujos valores de índice de refração, obtidos para todos os guias de onda, foram da ordem de 1,6. Sabe-se que o

número de modos guiados está intimamente relacionado com a espessura dos guias de onda. Observou-se no máximo 2 modos guiados nas polarizações TE e TM para os guias WG1, WG2 e WG3 ao passo que para os guias WG4 e WG5 foram observados até 4 modos guiados (em 543,5 nm).

No decorrer do presente trabalho, observou-se que rachaduras apareciam após a finalização do processo de obtenção dos guias de onda. Além disso, observou-se que a quantidade de rachaduras era dependente da espessura dos guias. Sendo assim, procurou-se uma relação ótima entre a qualidade de propagação da luz no interior do filme em função da espessura do mesmo. Os guias de onda com 20 deposições foram os que apresentaram a melhor qualidade de propagação da luz. Até a presente data, ainda não se sabe o real motivo do aparecimento de rachaduras nos guias de onda SiO₂:HfO₂. Faz-se necessário averiguar se tais rachaduras estão relacionadas com diferenças de coeficiente de dilatação entre o substrato de sílica e o filme do sistema SiO₂-HfO₂ ou se o gradiente de temperatura, durante o processo de tratamento térmico de cada camada e deposição da camada subsequente, pode ser o fator preponderante para o aparecimento de tais rachaduras.

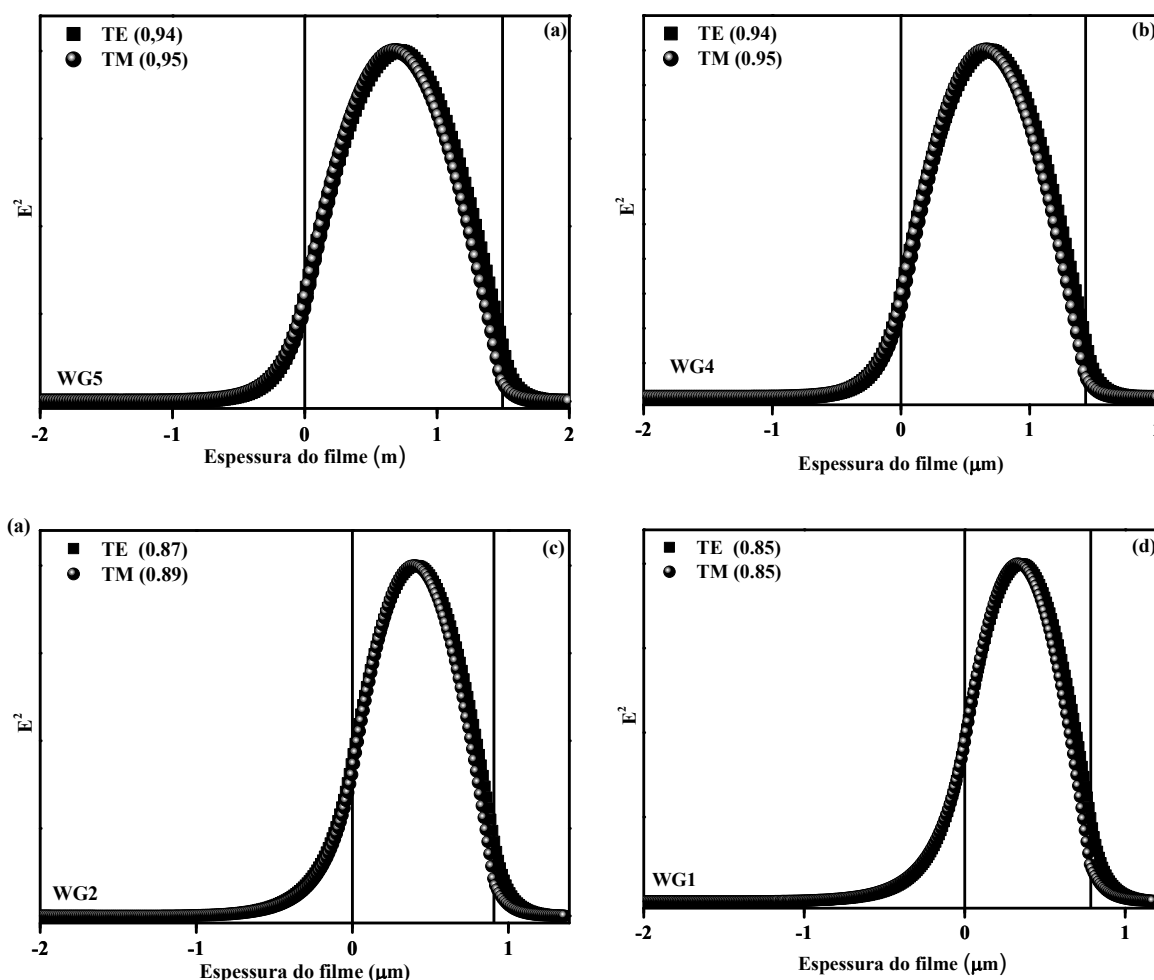
Tabela 20 – Parâmetros ópticos dos guias de onda SiO₂:HfO₂ dopados com íons Eu³⁺

	WG1	WG2	WG3	WG4	WG5
Eu³⁺ (mol %)	0,3	0,3	1,0	1,0	2,0
Número de deposições	15	20	20	30	30
Índice de Refração					
@543,5 nm (±0,005)(TE)	1,595	1,602	1,589	1,602	1,590
@543,5 nm (±0,005)(TM)	1,580	1,591	1,585	1,593	1,579
@632,8 nm (± 0,005)(TE)	1,593	1,579	1,650	1,597	1,585
@632,8 nm (± 0,005)(TM)	1,585	1,586	-	1,588	1,574
Espessura					
@543,5 nm (± 0,05 µm)	0,78	0,90	0,65	1,43	1,50
Número de modos					
@543,5 nm TE/TM	2/2	2/2	2/2	4/3	4/3
@632,8 nm TE/TM	2/2	2/2	1/-	3/3	3/3
Coefficiente de Atenuação					
@632,8 nm (± 0,3 dB/cm)	1,0	0,8	1,7	-	-

Fonte: Autor (W. C. Muscelli)

Os perfis de campo elétrico dos modos TE_0 e TM_0 (com laser de comprimento de onda de 632,8 nm) para os guias de onda WG1, WG2, WG4 e WG5 estão demonstrados na **figura 87**. Os coeficientes de confinamento dos modos TE_0 e TM_0 também foram estimados. Por exemplo, os guias de onda WG1, WG2 e WG4 apresentaram valores de coeficientes de confinamento de 85%, 87% e 94%. Vale destacar ainda que o guia de onda WG2 foi o que apresentou melhor qualidade de propagação visto o valor de coeficiente de confinamento de 87% e o valor de coeficiente de atenuação de 0,8 dB/cm (vide **tabela 20**).

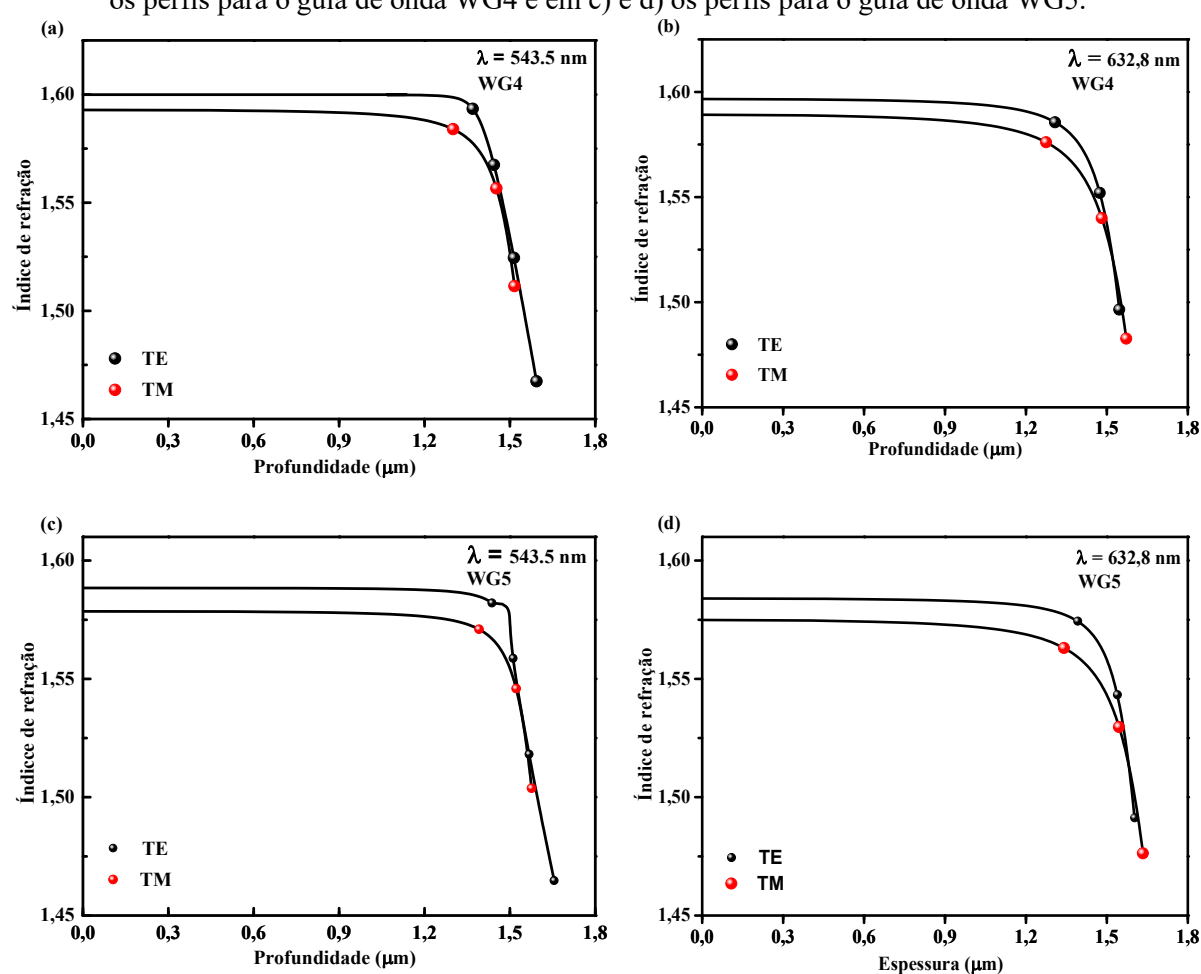
Figura 87 – Perfis de campo elétrico ao quadrado para os modos TE_0 and TM_0 no comprimento de onda de 632,8 nm. Em (a) está apresentado o perfil para o guia WG5, (b) para o guia de onda WG4, (c) para o guia WG2 e em (d) para o guia de onda WG1. Os coeficientes de confinamento nas duas polarizações estão apresentados entre parênteses.



Fonte: Autor (W. C. Muscelli).

Os perfis de índice de refração em função da profundidade, obtidos pelo método de *Wentzel-Kramers-Brillouin* a partir dos índices de refração efetivos, estão apresentados na **figura 88**. Os guias de onda apresentaram um único perfil através da superfície que é um indicativo da elevada homogeneidade dos filmes. Vale destacar ainda que as diferenças apresentadas entre os perfis nos modos TE e TM estão relacionadas com a presença do efeito de birrefringência.

Figura 88 – Perfis de índice de refração em função da profundidade obtidos pelo método de *Wentzel-Kramers-Brillouin* a partir dos índices de refração efetivos nas polarizações TE e TM. Em a) e b) estão os perfis para o guia de onda WG4 e em c) e d) os perfis para o guia de onda WG5.



Fonte: Autor (W. C. Muscelli).

A-9.1.3 Conclusão

Em suma, guias de onda de SiO₂-HfO₂ dopados com íons Eu³⁺ foram estudados em termos de caracterização espectroscópica e óptica. Os guias de onda foram obtidos com diferentes concentrações de íons Eu³⁺, de 0,3% a 2,0% e com diferentes espessuras. Para o guia WG2, dois modos confinados foram observados (medidas feitas com laser de 543,5 e 632,8 nm) nas polarizações TE e TM e, como coeficiente de atenuação, 0,8 dB/cm foi alcançado a partir da seleção do modo TE₀. Valores da razão de assimetria, R, próximos de 5 foram verificados para todos os guias de onda. Conclui-se que os íons Eu³⁺ estão homogeneamente dispersos por toda a extensão dos guias de onda sem aglomeração de íons (*clustering*).

A-9.2 Guias de onda de SiO₂-HfO₂ co-dopados com íons Pr³⁺ - Yb³⁺

A-9.2.1 Procedimento Experimental

A-9.2.1.1 Preparação dos sois de SiO₂:HfO₂ co-dopados com íons Pr³⁺/Yb³⁺

O procedimento de síntese dos sois de SiO₂HfO₂ co-dopados com íons Pr³⁺ e Yb³⁺ foi baseado na mesma metodologia de síntese empregada para obtenção dos sois de SiO₂:HfO₂ dopados com íons Eu³⁺ (vide seção 9.1.1.1). Como precursores de íons Pr³⁺ e Yb³⁺ foram utilizados os nitratos sólidos (*Aldrich*) dos respectivos íons.

A-9.2.1.2 Preparação dos guias de onda de SiO₂:HfO₂ co-dopados com íons Pr³⁺/Yb³⁺

Para o processo de obtenção dos guias de onda de SiO₂:HfO₂ co-dopados com íons Pr³⁺/Yb³⁺, utilizou-se também o mesmo procedimento de deposição descrito na seção 9.1.1.2. Na tabela a seguir estão apresentadas as denominações dadas para cada guia de onda sintetizado com as respectivas composições e número de camadas.

Tabela 21 – Nomenclatura, composição e número de camadas para cada guia de onda sintetizado

Nomenclatura	Composição (mol%)	Número de camadas
WGP1	70Si:30Hf:0,5% Pr ³⁺	20
WGP2	70Si:30Hf:0,5% Pr ³⁺ :0,25Yb ³⁺	20 (continua)

(continuação)...

Nomenclatura	Composição (mol%)	Número de camadas
WGP3	70Si:30Hf:0,5% Pr ³⁺ :0,5Yb ³⁺	20
WGP4	70Si:30Hf:0,5% Pr ³⁺ :1,0Yb ³⁺	20
WGP5	70Si:30Hf:0,5% Pr ³⁺ :2,0Yb ³⁺	20

Fonte: Autor (W. C. Muscelli)

A-9.2.1.3 Espectroscopia de Absorção

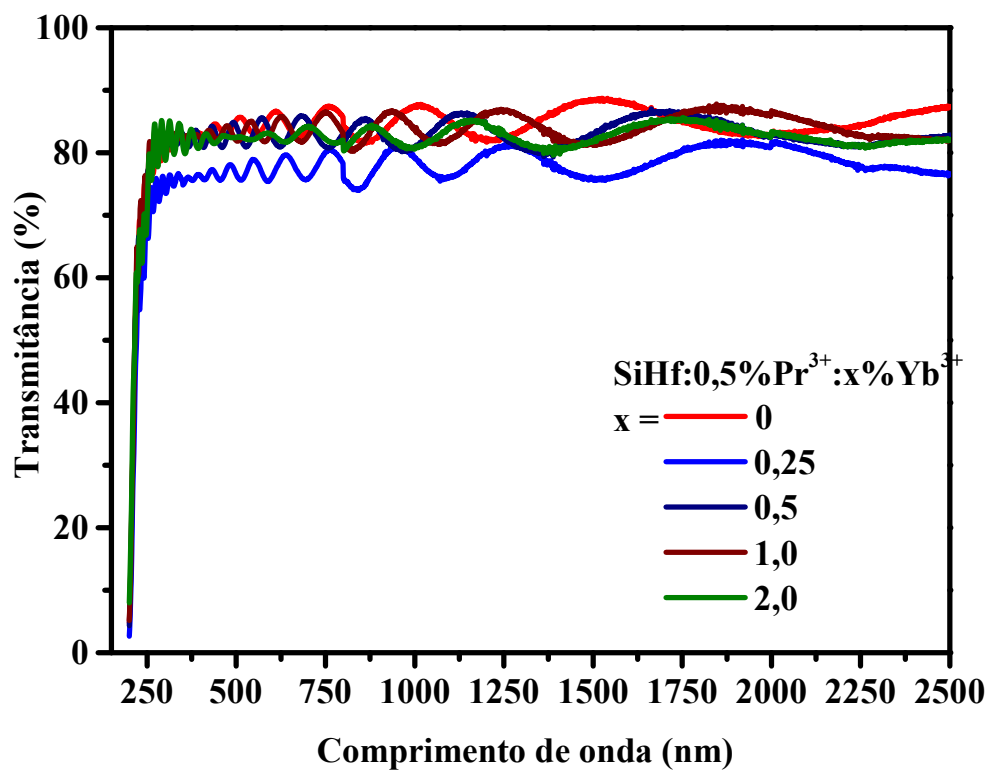
Vide seção 9.1.2.1.4

A-9.2.1.4 Caracterização óptica por espectroscopia M line

Vide seção 9.1.2.1.3

A-9.2.2 Resultados e Discussão***A-9.2.2.1 Guias de onda SiO₂:HfO₂ co-dopados com íons Pr³⁺/Yb³⁺******A-9.2.2.1.1 Espectroscopia de Absorção***

Na **figura 89** estão apresentados os espectros de transmissão dos guias de onda SiO₂:HfO₂ co-dopados com íons Pr³⁺/Yb³⁺. A partir dos espectros de absorção foi possível confirmar que os guias de onda sintetizados são transparentes na região entre 250 nm e 2,5 μm.

Figura 89 – Espectros de transmissão dos guias de onda co-dopados com íons $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

Fonte: Autor (W. C. Muscelli).

A-9.2.2.1.2 Espectroscopia M-line

Os parâmetros ópticos dos guias de onda dopados com íons $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ estão reportados na **tabela 22**. Verificou-se na primeira parte do trabalho que guias de onda à base de $\text{SiO}_2:\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ com vinte deposições apresentaram menor coeficiente de atenuação e menor quantidade de trincas. Sendo assim, todos os guias de onda de $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$ co-dopados com íons $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ foram obtidos também com vinte deposições, seguindo os mesmos parâmetros de síntese e deposição, previamente ajustados na primeira parte do trabalho. Em virtude da composição fixa de Si:Hf (Si:Hf = 70:30) estabelecida para todos as sínteses, observou-se valores semelhantes de índices de refração de aproximadamente 1,6. Além disso, todos os guias de onda apresentaram espessuras entre 0,92 a 1,18 μm . Todos os guias de onda apresentaram valores baixos de coeficiente de atenuação, sendo que os menores valores foram alcançados para os guias WGP4 (0,6 dB/cm) e WGP5 (0,3 dB/cm) em 632,8 nm. Os valores semelhantes de índice de refração e espessura bem como os reduzidos valores de coeficientes de atenuação atestam a reprodutibilidade do método de síntese e qualidade óptica dos guias de ondas planares sintetizados.

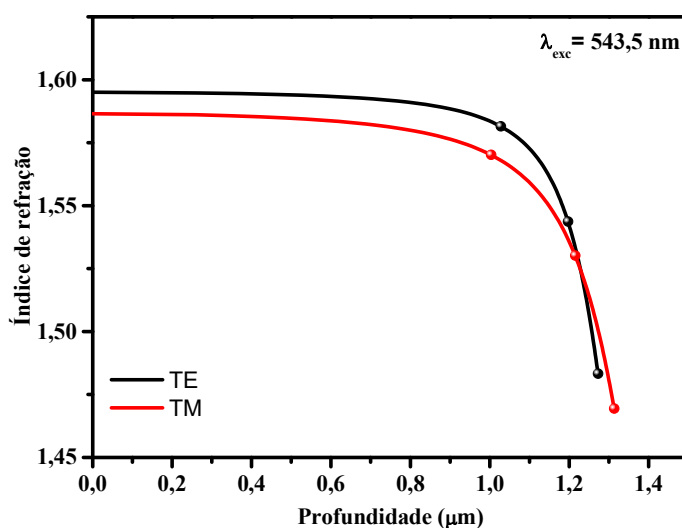
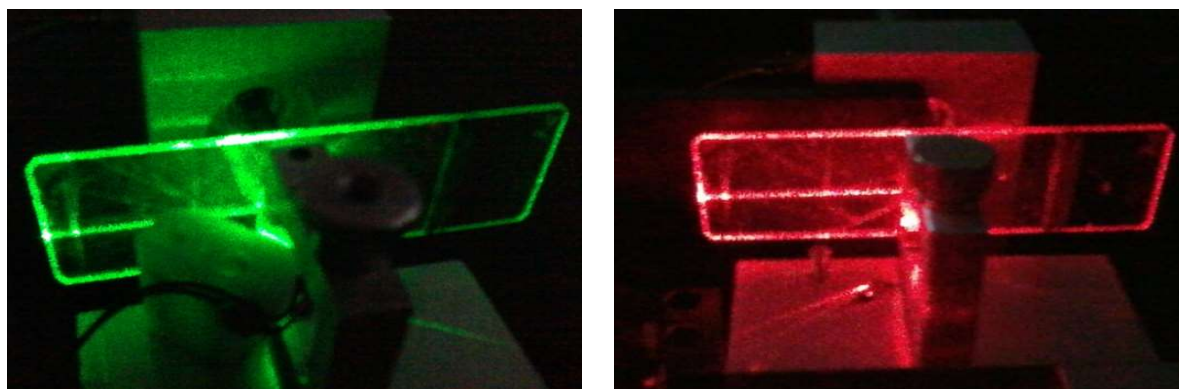
Tabela 22 – Parâmetros ópticos dos guias de onda $\text{SiO}_2:\text{HfO}_2$ co-dopados com íons $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

	WGP1	WGP2	WGP3	WGP4	WGP5
$\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ (mol %)	0,5	0,5/0,25	0,5/0,5	0,5/1,0	0,5/2,0
Número de deposições	20	20	20	20	20
Índice de Refração					
@543,5 nm ($\pm 0,005$)(TE)	1,603	1,604	1,595	1,594	1,578
@543,5 nm ($\pm 0,005$)(TM)	1,580	1,591	1,582	1,584	1,568
@632,8 nm ($\pm 0,005$)(TE)	1,598	1,599	1,590	1,589	1,572
@632,8 nm ($\pm 0,005$)(TM)	1,584	1,586	1,578	1,579	1,563
Espessura					
@543,5 nm ($\pm 0,05 \mu\text{m}$)	0,92	1,18	1,05	1,15	1,08
Número de modos					
@543,5 nm TE/TM	2/2	3/3	3/2	3/3	2/2
@632,8 nm TE/TM	2/2	3/2	2/2	2/2	2/2
Coefficiente de Atenuação					
@632,8 nm ($\pm 0,3 \text{ dB/cm}$)	1,9	2,6	0,4	0,6	0,3

Fonte: Autor (W. C. Muscelli)

Na **figura 90 (a) e (b)** estão apresentadas fotografias do guia de onda WGP4. Tais fotografias foram tiradas no decurso das análises por espectroscopia M-line. Especificamente, selecionou-se o modo TE_0 tanto no comprimento de onda 542,5 nm quanto para 632,8 nm.

Figura 90 – (a) e (b) Fotografias do guia de onda WGP4 guiando nos comprimentos de onda de 543,5 nm e 632,8 nm com o modo TE_0 selecionado. (c) Perfil de índice de refração em função da profundidade para o guia de onda WGP4.



Fonte: Autor (W. C. Muscelli).

A-9.2.2 Conclusão

Guias de onda de 70 mol% SiO_2 -30 mol% HfO_2 :0,5 mol% Pr^{3+} :x mol% Yb^{3+} ($x = 0$; 0,25; 0,5; 1,0 e 2,0) foram também sintetizados por metodologia sol-gel. Guias com vinte deposições e espessuras em torno de 0,9 - 1,2 μm foram obtidos pela técnica de deposição por imersão. O guia de onda WG5 (0,5 mol% Pr^{3+} :0,5 mol% Yb^{3+}) apresentou o menor coeficiente de atenuação, 0,3 dB/cm, que é relativamente baixo para sistemas vitrocerâmicos obtidos por essa metodologia.

REFERÊNCIAS¹³

- CORREIA, S. F. H.; DE ZEA BERMUDEZ, V.; RIBEIRO, S. J. L.; ANDRE, P. S.; FERREIRA, R. A. S.; CARLOS, L. D. Luminescent solar concentrators: challenges for lanthanide-based organic-inorganic hybrid materials. **Journal of Materials Chemistry A**. v. 2, n. 16, p. 5580–5596, 2014.
- CURRIE, M. J. High-Efficiency Organic Solar Concentrators for Photovoltaics. **Science**. v. 321, p. 226-228, 2014.
- DAN, H. K.; ZHOU, D.; WANG, R.; HAU, T. M.; JIAO, Q.; YANG, Z.; SONG, Z.; YU, X.; QIU, J. Energy transfer and upconversion emission of Tm³⁺/Tb³⁺/Yb³⁺ co-doped transparent glass-ceramics containing Ba₂LaF₇ nanocrystals. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 378, p. 181–185, 2013.
- GRAFFION, J.; CATTOËN, X.; WONG CHI MAN, M.; FERNANDES, V. R.; ANDRÉ, P. S.; FERREIRA, R. A. S.; CARLOS, L. D. Modulating the Photoluminescence of Bridged Silsesquioxanes Incorporating Eu³⁺-Complexed n,n'-Diureido-2,2'-bipyridine Isomers: Application for Luminescent Solar Concentrators. **Chemistry of Materials**. v. 23, n. 21, p. 4773–4782, 2011.
- HERMANN, A. M. Luminescent solar concentrators - A Review. **Solar Energy**. v. 29, p. 323–329, 1982.
- KLAUSCH, A.; ALTHUES, H.; FREUDENBERG, T.; KASKEL, S. Wet chemical preparation of YVO₄:Eu thin films as red-emitting phosphor layers for fully transparent flat dielectric discharge lamp. **Thin Solid Films**. v. 520, n. 13, p. 4297–4301, 2012.
- LEVY, D.; REISFELD, R.; AVNIR, D. Fluorescence of europium (III) trapped in silica gel-glass as a probe for cation binding and for changes in cage symmetry during gel dehydration. **Chemical Physics Letters**, v. 109, n. 6, p. 593–597, 1984.
- NOGAMI, M.; ABE, Y. Properties of sol-gel-derived Al₂O₃-SiO₂ glasses using Eu³⁺ ion fluorescence spectra. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 197, n. 1, p. 73–78, 1996.
- REISFELD, R.; EYAL, M.; EYAL, V.; CHERNYAK, V.; ZUSMAN, R. Luminescent Solar Concentrators Based On Dyes Incorporated In Thin Polymer Films. **Sixth Meeting in Israel on Optical Engineering**. v. 1038, p. 599-607, 1989.
- REISFELD, R.; SARAI DAROV, T.; GAFT, M.; PIETRASZKIEWICZ, M.; PIETRASZKIEWICZ, O.; BIANKETTI, S. Rare earth ions, their spectroscopy of cryptates and related complexes in sol-gel glasses. **Optical Materials**. v. 24, n. 1–2, p. 1–13, 2003.
- REISFELD, R.; ZIGANSKY, E.; GAFT, M. Europium probe for estimation of site symmetry in glass films, glasses and crystals. **Molecular Physics**. v. 102, n. 11–12, p. 1319–1330, 2004.
- RICHARDS, B. S. Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: Down-

¹³ De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT NBR 6023)

- conversion. **Solar Energy Materials and Solar Cells**. v. 90, n. 9, p. 1189–1207, maio 2006.
- TIEN, P. K. Light Waves in Thin Films and Integrated Optics. **Applied Optics**. v. 10, n. 11, p. 2395–2413, 1971.
- TIEN, P. K. Integrated optics and new wave phenomena in optical waveguides. **Reviews of Modern Physics**. v. 49, n. 2, p. 361–420, 1977.
- TIEN, P. K.; ULRICH, R. Theory of Prism-Film Coupler and Thin-Film Light Guides. **Journal of the Optical Society of America**. v. 60, n. 10, p. 1325–1337, 1970.
- TRUPKE, T.; GREEN, M. A.; WÜRFEL, P. Improving solar cell efficiencies by up-conversion of sub-band-gap light. **Journal of Applied Physics**. v. 92, n. 7, 2002.
- TRUPKE, T.; SHALAV, A.; RICHARDS, B. S.; WÜRFEL, P.; GREEN, M. A. Efficiency enhancement of solar cells by luminescent up-conversion of sunlight. **Solar Energy Materials and Solar Cells**. v. 90, n. 18–19, p. 3327–3338, nov. 2006.
- ULRICH, R.; TORGE, R. Measurement of thin film parameters with a prism coupler. **Applied optics**. v. 12, n. 12, p. 2901–2908, 1973.

APÊNDICE B: SÚMULA CURRICULAR

WESLEY CARDOSO MUSCELLI

1. DADOS PESSOAIS

1.1 Data de Nascimento: **26/03/1988**

1.2 Nacionalidade: **brasileira**

1.3 Naturalidade: **Ribeirão Preto - SP**

1.4 Estado civil: **solteiro**

1.5 Filiação:

1.5.1 Pai: **Santo Caioni Muscelli**

1.5.2 Mãe: **Fátima Regina Cardoso Muscelli**

1.6 Profissão: **Químico**

1.7 Documento de identidade: **44.113.967-0**

1.8 Cadastro de Pessoa Física: **368.295.468-69**

2 DADOS PESSOAIS

2.1 Graduação

Bacharelado em Química Ambiental, concluído em 2009 no departamento de química do Instituto de Biociências e Letras e Ciências Exatas – Unesp – São José do Rio Preto - SP

Bacharelado em Engenharia química, concluído em 2013 na Universidade de Ribeirão Preto - SP.

2.2 Pós-Graduação

Mestrado em química, Área de concentração: Química Inorgânica, concluído em julho de 2012 no departamento de química – FFCLRP – USP – Ribeirão Preto – SP

Especialização em doutorado sanduíche no exterior (julho 2015 a junho 2016) na Fondazione Bruno Kessler, FBK, Trento – Itália

3 PUBLICAÇÕES

Muscelli, Wesley Cardoso; Lima, Karmel de Oliveira; Thomaz Aquino, Felipe; Gonçalves, Rogéria Rocha. Blue and NIR emission nanostructured Tm^{3+} / Yb^{3+} co-doped $SiO_2-Ta_2O_5$ for photonic applications. Journal of Physics D, Applied Physics. v. 49, p. 1 -11, 2016.

Muscelli, W. C.; Aquino, F.; Ribeiro, S. J. L.; Gonçalves, R. R. Near infrared emission at 1000 nm from nanostructured Pr³⁺ / Yb³⁺ co-doped SiO₂-Nb₂O₅ for solar cell application. Journal of the Brazilian Chemical Society. v. 26, p. 2525-2535, 2015

4 PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS

XVIII BMIC – Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry and 7th Brazilian Meeting on Rare Earths, 2016. “A spectroscopic analysis of Near-Infrared emission and energy transfer processes from Pr³⁺ doped and Pr³⁺:Yb³⁺ co-doped SiO₂-Nb₂O₅ xerogels”.

Scientific Workshop – La plasmonica per una migliore efficienza delle celle solari. Plasmonics for a better efficiency of solar cells, 2015. “Sol-gel planar waveguides for red emission enhancement and examples of frequency converters”.

XIII encontro da SBPMAT, 2014. “Synthesis and luminescence of Pr³⁺/Yb³⁺ co-doped Nb₂O₅ based waveguides and xerogels to improve Si-based solar cell efficiency”.

6^o Encontro Nacional sobre Terras Raras, 2014. “Estudo e desenvolvimento de materiais foto-conversores, dopados com íons terras raras, para aplicações em células solares”.

Workshop on Sol-Gel Chemistry and Processes for Ceramic, Composites and Inorganic-Organic Hybrid Materials, 2013. “Preparation and characterization of sol-gel rare Earth doped SiO₂-Nb₂O₅ waveguides”.

APÊNDICE C: Definições

Eficiência quântica externa (De acordo com a teoria de Judd-Ofelt) (ANTIC et al., 2009)

$$\eta = \frac{Ar}{(Ar + Anr)}$$

Onde,

Ar - refere-se a taxa de emissão radiativa [1/s]

Anr - refere-se a taxa de emissão não-radiativa

Eficiência quântica interna

$$EQI (\%) = \frac{\text{número de fótons emitidos}}{\text{(número de fótons absorvidos)}}$$

Essas medidas são obtidas em um espectrofluorímetro dotado de esfera integradora (http://www.pro-lite.co.uk/File/QE_001_en_Final.pdf. Acessado em 06/06/2017)

Rendimento quântico externo (FISCHER et al., 2015)

Relação entre fótons emitidos pelo processo de conversão ascendente em relação aos fótons que incidiram na amostra

$$eUCQY(\Phi) = \frac{\int \phi_{\lambda,UC}(\lambda, \Phi) d\lambda}{\int \phi_{\lambda}(\lambda) d\lambda} = \frac{\int \phi_{\lambda,UC}(\lambda, \Phi) d\lambda}{\phi}$$

Rendimento quântico interno (FISCHER et al., 2015)

Relação entre fótons emitidos pelo processo de conversão ascendente em relação aos fótons que incidiram na amostra

$$iUCQY(\Phi) = \frac{\int \varphi_{\lambda,UC}(\lambda, \Phi) d\lambda}{\int \varphi_{\lambda,abs}(\lambda, \Phi) d\lambda} = \frac{\int \varphi_{\lambda,UC}(\lambda, \Phi) d\lambda}{\int A_{UC}(\lambda) \varphi_{\lambda}(\lambda) d\lambda}$$