

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS  
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**BEATRIZ GARCIA**

**ESTUDO DE CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA DE VIDROS  
BORO SILICATO DOPADOS COM ÍONS  $\text{Er}^{3+}$  E  $\text{Yb}^{3+}$**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**LONDRINA**

**2018**



BEATRIZ GARCIA

**ESTUDO DE CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA DE VIDROS  
BORO SILICATO DOPADOS COM ÍONS  $\text{Er}^{3+}$  E  $\text{Yb}^{3+}$**

Exame de qualificação do trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para a obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Sidney Alves Lourenço  
Coorientador: Me. Neusmar Junior Artico Cordeiro

**LONDRINA**

**2018**



Ministério da Educação  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Campus Londrina  
Coordenação de Engenharia de Materiais



---

---

## TERMO DE APROVAÇÃO

**BEATRIZ GARCIA**

### **ESTUDO DE CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA DE VIDROS BORO SILICATO DOPADOS COM ÍONS Er<sup>3+</sup> E Yb<sup>3+</sup>**

Trabalho de conclusão de curso apresentado no dia 19 de 06 de 2018 como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

---

Prof<sup>a</sup>.Dra. Délia do Carmo Vieira  
(UTFPR – DAEMA)

---

Prof.Dr. Fernando da Silva Alves  
(UTFPR - DAFIS)

---

Prof.Dr. Sidney Alves Lourenço  
(UTFPR – DAFIS)

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Silvia Midori Higa  
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)  
Coordenadora do Curso de Engenharia de Materiais

“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso.”

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus pelo sustento e por permitir trilhar caminhos indescritíveis fazendo enxergar o quão grande é.

Ao meu pai Pedro e minha mãe Inês por acreditarem em mim, aconselhando-me nos momentos de tristeza, incentivando nos momentos de luta e comemorando em momentos de vitória.

À minha irmã Iris pelo carinho e bom humor.

A orientação do professor Sidney Alves Lourenço, que através de seus valorosos conhecimentos possibilitaram a execução e conclusão, não só deste trabalho, mas de inúmeros outros projetos.

A coorientação do mestre Neusmar que através de seus conhecimentos e paciência possibilitaram a execução deste trabalho.

## RESUMO

GARCIA, B. **Estudo de conversão ascendente de energia de vidros boro silicato dopados com íons  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$** . N<sup>o</sup> f. Exame de Qualificação do trabalho de conclusão de curso – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2017.

A produção de energia é um fenômeno essencial para a sociedade, sobretudo para as atividades tecnológicas. No entanto, fontes não renováveis são predominantemente utilizadas para a produção energética. Uma forma alternativa para a produção de energia menos poluente ao meio ambiente, renovável e limpa, é através da utilização de dispositivos fotovoltaicos. A dificuldade de dispositivos fotovoltaicos em absorver energia no infravermelho incentivou o estudo dos processos de conversão de energia ascendente para camada eletrônica 4f, sendo essa uma camada interna não totalmente preenchida. Devido a essa blindagem os íons terras-raras interagem fracamente com o campo cristalino do meio hospedeiro. Entre esses íons destacam-se o Érbio e Itérbio. Neste trabalho foram sintetizadas amostras de vidros chumbo borossilicato dopados com concentrações variadas de íons  $\text{Er}^{3+}$  e concentração constante para íons de  $\text{Yb}^{3+}$ , utilizando o método de fusão. Após a síntese e a preparação das amostras, foram realizados estudos de suas propriedades ópticas utilizando as técnicas de absorção óptica e fotoluminescência (estacionária e com variações de potência e temperatura). Efeitos da concentração dos íons na matriz também foram observados.

**Palavra-chave:** Energia; Conversão ascendente; Érbio; Itérbio.

## ABSTRACT

The production of energy is an essential phenomenon for a society, especially for technological activities. However, non-renewable sources are predominantly used for energy production. An alternative way to produce energy less aggressive to the environment, renewable and clean, through the use of photovoltaic devices. The difficulty of photovoltaic devices in absorbing non-infrared energy has encouraged the study of upconversion to augment a device solution. Doping with rare earth ions is intensively studied as spectroscopic properties for the study of upconversion. These properties are the result of the shielding of the electronic layer 4f, which is an inner layer not completely filled. Because of this shielding the rare earth ions interact poorly with the crystalline field of the host medium. Among these ions, the ions of Erbium and Ytterbium stand out. This work is synthesized samples of borosilicate glasses doped with varying concentrations of  $\text{Er}^{3+}$  ions and constant concentration for ions of  $\text{Yb}^{3+}$ , using the fusion method. After synthesis and analysis of the samples, the studies of its optical properties using optical absorption and photoluminescence techniques (stationary and with variations of power and temperature). Effects of ion concentration on the matrix are also observed.

**Keywords:** Energy; Upconversion; Erbium; Ytterbium.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Tabela periódica, com destaque para o grupo dos metais lantanídeos e dos terras raras.....	12
Figura 2 - Diagrama parcial dos níveis de energia para o íons $Er^{3+}$ .....	15
Figura 3 - Diagrama dos níveis de energia para o íon $Yb^{3+}$ .....	18
Figura 4 - Diagrama de níveis de energia dos íons $Er^{3+}$ e $Yb^{3+}$ esquematizando a transferência de energia do $Yb^{3+}$ para $Er^{3+}$ .....	19
Figura 5 - Esquema simplificado de níveis de energia para visualização do processo de conversão ascendente de energia.....	23
Figura 6 - Esquema dos mecanismos de transferência de energia.....	24
Figura 7 - Esquema simplificado para medidas de Absorção UV-Vis.....	25
Figura 8 - Esquema simplificado para medidas de Fotoluminescência.....	27
Figura 9 – Desenho do molde de latão.....	29
Figura 10 – Esquema simplificado da síntese das amostras dopadas com $Er^{3+}$ e $Yb^{3+}$ .....	31
Figura 11 - Conjunto de amostras dopadas com $Er^{3+}$ e $Yb^{3+}$ .....	32
Figura 12 - Gráfico referente a curvas de absorção das amostras de SBP dopadas com $Er^{3+}$ e $Yb^{3+}$ .....	33
Figura 13 - Gráfico referente ao espectro de emissão das amostras de SBP dopadas com $Er^{3+}$ e $Yb^{3+}$ em temperatura ambiente.....	35
Figura 14 - Gráfico referente ao espectro de emissão das amostras de SBP dopadas com $Er^{3+}$ e $Yb^{3+}$ com variação de temperatura.....	36
Figura 15 - Gráfico referente ao espectro de emissão da amostra 3 com variação na potência infravermelha do laser. ....	37
Figura 16 – Representação log-log entre a intensidade de emissão visível à temperatura ambiente em função da potência de excitação para amostra 3.....	39
Figura 17 – Diagrama de níveis de energia dos íons $Er^{3+}$ e $Yb^{3+}$ esquematizando a transferência de energia do $Yb^{3+}$ para $Er^{3+}$ . As linhas sólidas para cima e para baixo indicam o bombeio, as transições de conversão ascendente, e as transições radiativas,	



respectivamente. As linhas pontilhadas e onduladas estão relacionadas aos processos de transferência de energia e relaxação não radiativa, respectivamente.....40.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Número atômico, configuração eletrônica e raio iônico dos Lantanídeos.....	15
Tabela 2 - Proporção dos óxidos e suas respectivas temperaturas de fusão.....	21
Tabela 3 - Porcentagem de íons $\text{Er}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+}$ nas amostras de SBP.....	27

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>12</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>14</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	14
2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO .....	14
<b>3 JUSTIFICATIVA.....</b>	<b>15</b>
4.1 TERRAS RARAS.....	16
4.1.1 CONTRAÇÃO LANTANÍDICA .....	17
4.2 VIDROS BOROSSILICATOS .....	23
4.3 PROCESSO DE CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA .....	25
4.4 CARACTERIZAÇÃO .....	29
<b>5 METODOLOGIA .....</b>	<b>31</b>
<b>6 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>34</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>44</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente, os combustíveis fósseis representam a maior fonte de energia para o desenvolvimento tecnológico (SHANG et al., 2015) (HASHIM; BABIKER, 2016), no entanto, o uso excessivo causa graves problemas ambientais, também comprometendo a demanda energética mundial. Para atender as necessidades energéticas atuais, seria necessário a conversão, em energia elétrica, de apenas 0,1 % da luz solar que atinge a superfície da Terra, considerando uma eficiência de conversão de aproximadamente 10% (SHANG et al., 2015) (GALLEANI, 2013). Neste contexto, o desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos cada vez mais eficientes vem ganhando significativo interesse nos últimos anos.

A dificuldade em desenvolver dispositivos fotovoltaicos eficientes para a absorção de luz na região do infravermelho do espectro eletromagnético (700-1500 nm), que é responsável por grande parcela de energia do espectro solar, constitui o principal fenômeno de perda de energia de células solares convencionais (SHANG et al., 2015).

Uma maneira de minimizar essa perda é através do processo de conversão ascendente de energia (SHANG et al., 2015). Este processo consiste na multiabsorção de fótons e transferência de energia, para geração de fótons em maiores energias (e.g. multi absorção de fótons no infravermelho para geração de fótons na região visível do espectro eletromagnético) (STRÜMPEL, 2007) (KÖPP, 2006). Uma das formas de se obter este processo é através da dopagem com íons terras-raras, procedimento que é intensamente estudado quanto as propriedades espectroscópicas para essa aplicação.

Estas propriedades são resultado da blindagem da camada eletrônica 4f, sendo essa uma camada interna não totalmente preenchida. Devido a essa blindagem os íons terras-raras interagem fracamente com o campo cristalino do meio hospedeiro, fato este que possibilita serem analisados como se fossem átomos isolados (DA SILVA, 2006). Entre esses íons destacam-se os íons de Érbio ( $\text{Er}^{3+}$ ) e Itérbio ( $\text{Yb}^{3+}$ ) (ZHU; ZHANG; ZHU, 2016).

O par  $\text{Er}^{3+} / \text{Yb}^{3+}$  melhora expressivamente a conversão ascendente de energia (ZHU; ZHANG; ZHU, 2016). A baixa absorção óptica dos íons  $\text{Er}^{3+}$  em 980 nm pode ser elevada com a codopagem de íons  $\text{Yb}^{3+}$ . Uma propriedade significativa do íon  $\text{Yb}^{3+}$  é a

superposição espectral da banda de emissão ( ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ ) com a banda de absorção do íon de  $\text{Er}^{3+}$  ( ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ ), o que permite um eficaz mecanismo de transferência de energia entre os íons mencionados (ZHU; ZHANG; ZHU, 2016) (SNOEKS et al., 1995).

Neste trabalho foram sintetizadas amostras de vidros chumbo borossilicato dopados com concentrações variadas de íons  $\text{Er}^{3+}$  e concentração constante para íons de  $\text{Yb}^{3+}$ , utilizando o método de fusão. Após a síntese e a preparação das amostras, foram realizados estudos de suas propriedades ópticas utilizando as técnicas de absorção óptica e fotoluminescência (estacionária e com variações de potência e temperatura). Efeitos da concentração dos íons na matriz também foram observados.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como o objetivo sintetizar e estudar as propriedades ópticas de vidros de chumbo e borossilicatos dopados com diversas concentrações de íons Érbio e Itérbio através do método de fusão.

### 2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

- Sintetizar amostras vítreas utilizando um forno tipo mufla;
- Realizar operações para o funcionamento do forno e procedimentos para realizar a fusão dos óxidos da matriz;
- Realizar a moagem das amostras vítreas para efetuar a dopagem com íons terras-raras;
- Entender o funcionamento operacional de um equipamento de espectroscopia de UV-Vis;
- Entender o funcionamento operacional de um equipamento de espectroscopia de fotoluminescência;
- Serão construídas curvas de intensidade de absorção e fotoluminescência em função da concentração.

### 3 JUSTIFICATIVA

A produção de energia é um fenômeno essencial para a vida do ser humano, sobretudo para as atividades tecnológicas. No entanto, fontes não renováveis são predominantemente utilizadas para a produção energética, com destaque para o petróleo (SHANG et al., 2015) (HASHIM; BABIKER, 2016). Apesar da eficácia para a geração de energia, a queima e extração do petróleo e seus derivados causam danos severos ao meio ambiente, e por serem recursos não renováveis comprometem o futuro da demanda energética mundial.

Uma forma alternativa para a produção de energia menos poluente ao meio ambiente, renovável e limpa, é através da utilização de dispositivos fotovoltaicos que possuem a capacidade em converter a energia solar em energia elétrica, no entanto, esses dispositivos apresentam eficiência reduzida.

A conversão ascendente de energia é um fenômeno que possibilita minimizar a perda de energia solar, conseqüentemente, é um processo que aumenta a eficácia de dispositivos fotovoltaicos (SHANG et al., 2015). Uma das formas de favorecer a conversão ascendente de energia é através da codopagem utilizando elementos terras-raras em uma matriz (ZHU; ZHANG; ZHU, 2016).

## 4 REFERENCIAL TEÓRICO

### 4.1 TERRAS RARAS

É denominado como “terras raras” o grupo de elementos que inclui os metais lantanídeos (elementos com número atômico entre  $Z=57$ , o lantânio, e  $Z=71$ , o lutécio), além de escândio ( $Z=21$ ) e ítrio ( $Z=39$ ) (CONNELLY et al. 2005). O termo “terras” foi atribuído ao longo dos séculos XVIII e XIX, no momento em que tais elementos foram isolados a partir de seus minerais, na forma de óxidos, já que a palavra “terra” era, à época, uma nomenclatura geral para óxidos metálicos (assim como em “terras alcalinas” ou “metais alcalino-terrosos”). Já o termo “raras” relaciona-se ao fato de que tais elementos foram inicialmente identificados apenas em alguns minerais de regiões próximas a Ytterby, na Suécia, sendo que sua separação era notavelmente complexa (SOUZA FILHO; SERRA, 2014). A Figura 1 ilustra a disposição dos elementos terras raras na tabela periódica.

**Figura 1- Tabela periódica, com destaque para o grupo dos metais lantanídeos e dos terras raras.**

Sc	Terras Raras													
Y														
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

Fonte: (SOUZA FILHO; SERRA, 2014).



A substituição de um elemento por outro, pertencentes ao grupo de terras raras, é livre de impedimentos em diversos retículos cristalinos (SOUZA FILHO; SERRA, 2014), pois estes materiais apresentam apenas pequenas diferenças entre si, como solubilidade e formação de aglomerados, sendo semelhantes nas demais propriedades físicas e químicas. Devido a estas similaridades, há grande dificuldade na separação das terras raras em elementos individuais, uma vez que são associados a misturas complexas (SOUZA FILHO; SERRA, 2014).

As distribuições eletrônicas dos lantanídeos neutros, no estado fundamental, têm a configuração (em ordem energética)  $[Xe] 4fn, 6s^2, 5dx$ , com  $0 \leq n \leq 14$  e  $x=1$  para La, Ce, Gd e Lu, e  $x=0$  para os demais materiais. Ao serem propostas em ordem crescente de número quântico, nota-se que as distribuições eletrônicas apresentam-se como  $[Kr] 4d^{10}, 4fn, 5s^2, 5p^6, 5dx, 6s^2$ , sendo que o elétron com maior energia da distribuição não se encontra na camada mais externa do átomo. Por essa razão, os lantanídeos, assim como os actínídeos, são considerados metais de transição interna. Note-se, contudo, que como recomendação da IUPAC este termo seja adotado para metais que possuam subnível d parcialmente preenchido (MCNAUGHT; WILKINSON, 2006).

#### 4.1.1 Contração Lantanídica

Uma característica significativa dos terras-raras (TR) é a ocorrência da contração lantanídica, que consiste na diminuição progressiva dos raios atômicos/iônicos em função do aumento do número atômico (SOUZA FILHO; SERRA, 2014). O principal motivo para que ocorra essa contração é que com o aumento da carga nuclear efetiva, devido ao aumento do número atômico, tem-se o preenchimento dos orbitais 4f, que possuem natureza interna e menor capacidade de blindagem do que elétrons em orbitais s, p ou d. Dessa forma, repulsões dos elétrons adicionados aos orbitais 4f não compensam o aumento da carga nuclear efetiva, logo, há uma diminuição nos raios atômicos e iônicos (OLIVEIRA, 2016).

A Tabela 1 exemplifica essa variação do número atômico e a diminuição do raio atômico. Xe, significa as camadas eletrônicas fechadas do Elemento Xenônio ( $[Xe] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$ ) (DA SILVA, 2006).

**Tabela 1- Número atômico, configuração eletrônica e raio iônico dos Lantanídeos.**

Número atômico (Z)	Elemento	Configuração eletrônica	Raio iônico (Å)
57	Lantânio (La)	$[Xe] 6s^2 4f^0 5d$	1,060
58	Cério (Ce)	$[Xe] 6s^2 4f^1 5d^1$	1,034
59	Praseodímio (Pr)	$[Xe] 6s^2 4f^3$	1,013
60	Neodímio (Nd)	$[Xe] 6s^2 4f^4$	0,995
61	Promécio (Pm)	$[Xe] 6s^2 4f^5$	-
62	Samário (Sm)	$[Xe] 6s^2 4f^6$	0,964
63	Európio (Eu)	$[Xe] 6s^2 4f^7$	0,950
64	Gadolínio (Gd)	$[Xe] 6s^2 4f^7 5d^1$	0,938
65	Térbio (Tb)	$[Xe] 6s^2 4f^9$	0,923
66	Disprósio (Dy)	$[Xe] 6s^2 4f^{10}$	0,908
67	Hólmio (Ho)	$[Xe] 6s^2 4f^{11}$	0,894
68	Érbio (Er)	$[Xe] 6s^2 4f^{12}$	0,881
69	Túlio (Tm)	$[Xe] 6s^2 4f^{13}$	0,870
70	Itérbio (Yb)	$[Xe] 6s^2 4f^{14}$	0,850
71	Lutécio (Lu)	$[Xe] 6s^2 4f^{14} 5d^1$	0,830

Fonte: (Da Silva, 2006).

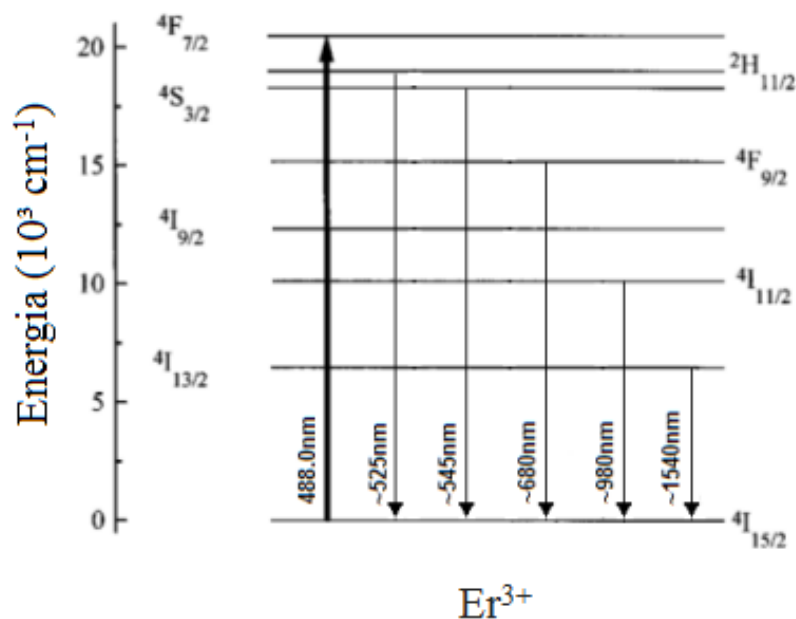
Outra consequência advinda da localização interna dos orbitais 4f é um efeito de proteção relacionado às subcamadas 5s e 5p em relação ao ambiente externo, logo, os elétrons da camada 4f tornam-se pouco afetados por efeitos do campo ligante. Assim, os impactos do ambiente químico sobre as propriedades eletrônicas dos TR possuem menor significado quando comparados aos efeitos sobre os orbitais d dos elementos de transição, resultando em linhas estreitas de absorção e de emissão oriundas das transições f-f (SOUZA FILHO; SERRA, 2014).

#### 4.1.2 Íon Érbio

O Érbio, símbolo químico Er, é um elemento da família dos lantanídeos, possui número atômico 68, cuja configuração eletrônica é dada por  $[\text{Xe}] 4f^{12} 6s^2$  (SCOCA, 2013). Entre os elementos terras-raras, o Érbio é o elemento que possui maior eficiência de emissão por conversão ascendente de energia (MENG et al., 2004). Em processos de dopagem, os íons desse elemento são adicionados a uma matriz hospedeira, como o vidro, na forma trivalente ( $\text{Er}^{3+}$ ), embora também seja possível a adição de íons de TR na forma divalente (ZHU; ZHANG; ZHU, 2016). Contudo, estes íons são quase sempre menos estáveis que os trivalentes.

Os íons de Érbio atuam como centros de cor, atribuindo ao vidro a tonalidade rosa que se acentua com o aumento da sua concentração. O diagrama parcial de energia do  $\text{Er}^{3+}$  considerando apenas o acoplamento spin-órbita está mostrado na Figura 2 (SILVA, 2007).

Figura 2 – Diagrama parcial dos níveis de energia para o íons  $\text{Er}^{3+}$ .



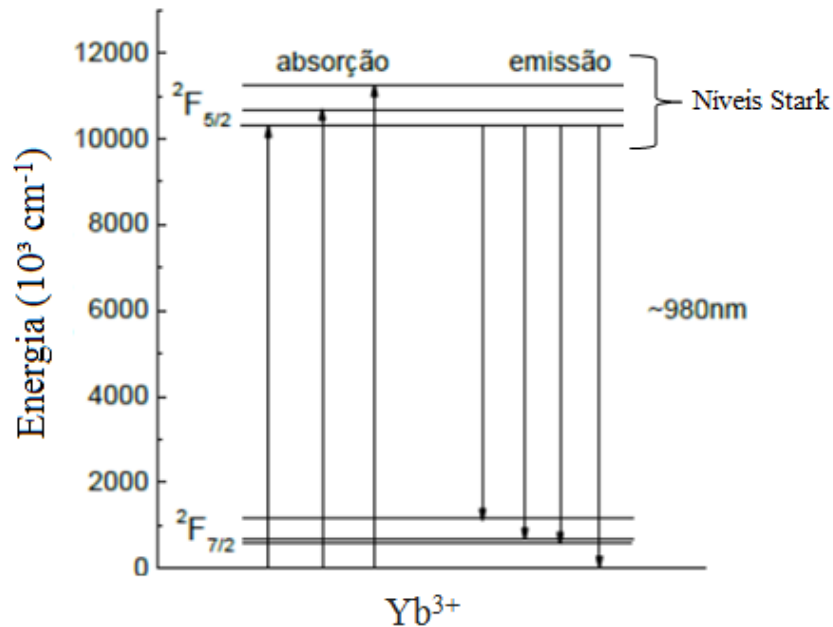
Fonte: (SCOCA, 2013).

Pode-se observar o estado fundamental ( $^4I_{15/2}$ ) e alguns dos estados excitados ( $^2H_{11/2}$ ,  $^4F_{9/2}$  e  $^4I_{11/2}$ ) do  $Er^{+3}$ , assim como o comprimento de onda referente à cada transição. Nota-se que as transições do íon  $Er^{+3}$  ocorrem na região do infravermelho próximo (NIR, sigla em inglês para Near InfraRed) e visível do espectro eletromagnético. As emissões no infravermelho e no visível são relacionadas, respectivamente, as transições  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  e  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  e  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  e  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  (SCOCA, 2013).

#### 4.1.3 Íon Itérbio

O elemento Itérbio pertence ao grupo de elementos terras-raras, possui número atômico 70 e configuração eletrônica  $[Xe] 4f^{14} 6s^2$ . É encontrado na natureza como íon trivalente ( $Yb^{3+}$ ), que apresenta sua subcamada 4f com 13 elétrons, no entanto também pode ser reduzido para  $Yb^{2+}$  (DIEKE, 1963). O diagrama de energia do íon Itérbio, quando comparado aos diagramas dos demais terras-raras, tem uma estrutura simples composta por apenas dois estados: o estado fundamental  $^2F_{7/2}$  e o estado excitado  $^2F_{5/2}$ , separados por, aproximadamente,  $10200 \text{ cm}^{-1}$  (980 nm), como indicado na Figura 3 (GONÇALVES, 2014).

Figura 3 - Diagrama dos níveis de energia para o íon  $\text{Yb}^{3+}$ .



Fonte: (FARIAS, 2010).

Na Figura 3 é observado o desdobramento dos níveis Stark (desdobramentos causados pela interação elétrica) do íon  $\text{Yb}^{3+}$ , consequência do campo ligante da matriz hospedeira. O desdobramento interrompe parcial ou totalmente a degenerescência dos estados excitado e fundamental, de acordo com o sítio ocupado. Esse desdobramento leva a formação de uma banda larga de absorção e emissão localizadas em torno de 980 nm (TERRA, 2013).

Outra característica relevante do íon  $\text{Yb}^{3+}$  é o tempo de vida longo no nível excitado, entre 0,5 e 2,0 ms, permitindo um armazenamento eficiente de energia (QUIRINO et al., 2005).

#### 4.1.4 Co-dopagem com íons $\text{Er}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+}$

Diversos trabalhos reportam o uso da co-dopagem com íons terras-raras, como:  $\text{Nd}^{3+}$ -  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ -  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ -  $\text{Yb}^{3+}$ , devido à diversidade de aplicações, como na



Para as emissões do  $\text{Yb}^{3+}$  é excitado do nível  $^2F_{7/2}$  para o nível  $^2F_{5/2}$  pelo utilizando excitação 980 nm, decai para o estado fundamental, e então transfere essa energia ao íon  $\text{Er}^{3+}$  que é levado do estado fundamental  $^4I_{15/2}$  para o estado excitado  $^4I_{11/2}$ , sendo em seguida promovido ao nível excitado  $^4F_{7/2}$  (processo 1 e 2) (ZHU; ZHANG; ZHU, 2016). Posteriormente, ocorre decaimento não radiativo para os níveis  $^2H_{11/2}$  e  $^4S_{3/2}$  de onde ocorrem as transições  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  e  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ , referentes às emissões em 523 nm e em 545 nm, respectivamente. A emissão em 657 nm é resultado da transição  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ . A população do nível  $^4F_{9/2}$  pode ocorrer de duas formas. Uma delas a partir do nível  $^4S_{3/2}$  por meio de uma relaxação não radiativa para o nível  $^4F_{9/2}$ . Outra está relacionada com o nível  $^4I_{13/2}$ , que pode ser populado por relaxação não radiativa estado excitado  $^4I_{11/2}$ . O íon  $\text{Er}^{3+}$  no nível  $^4I_{13/2}$  pode ser excitado ao nível  $^4F_{9/2}$  (processo 3) pela mesma transferência de energia do  $\text{Yb}^{3+}$  mencionada anteriormente (ZHU; ZHANG; ZHU, 2016).

## 4.2 VIDROS BOROSSILICATOS

Vidros de borossilicatos apresentam alta transparência, resistência à ataques químicos, excelentes propriedades mecânicas além de estabilidade térmica. Devido a essas características, são utilizados em diferentes aplicações, como lentes ópticas, materiais para blindagem, dispositivos na indústria eletrônica e principalmente em vidrarias para laboratório. Ao adicionar chumbo a este sistema há uma redução na temperatura de fusão de seus componentes, propiciando novas formas de aplicação, como na microeletrônica de semicondutores (S. BACCARO, 2007).

O sistema de chumbo e borossilicato possui ponto de fusão inferior quando comparado à sílica, vidros de borossilicato e as fases características que variam de acordo com a proporção de óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), óxido de boro ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) e o óxido de chumbo ( $\text{PbO}$ ) (GELLER, 1939). A variação dessas proporções de óxidos pode promover alterações nas características finais do vidro produzido, como por exemplo, mudança nas propriedades físicas, nas temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) e de fusão ( $T_m$ ), no

coeficiente de expansão térmica e, principalmente, na natureza das ligações presentes (SUDARSAN, 2002).

Um exemplo importante para se determinar as proporções de óxidos a serem utilizados é  $(\text{PbO})_{0,5-x} (\text{SiO}_2)_{0,5} (\text{B}_2\text{O}_3)_x$ , sendo x um valor variante entre 0 e 0,4, que juntamente com a redução do PbO promove a formação de estruturas tetragonais do tipo  $Q_4$ , fazendo com que a sílica esteja ligada a 4 oxigênios e dando origem a redes do tipo Si-O-B, que aumentam a Tg e elevam a rigidez da matriz. Portanto, para que a Tg e, conseqüentemente, Tm estejam relativamente baixas para a fusão das amostras, é necessário utilizar uma maior quantidade de PbO (SUDARSAN, 2002).

Os vidros de chumbo e borossilicatos apresentam alta transparência na região do infravermelho próximo e baixa energia fotônica, proporcionando uma excelente matriz para comportar elementos como os terras-raras, que possuem alta capacidade de emissão radiativa (DANTAS, 2011). A Tabela 2 apresenta diversas proporções de óxidos para a produção de vidros de chumbo e borossilicatos, com a respectiva temperatura de fusão para cada proporção.

**Tabela 2- Proporção dos óxidos e suas respectivas temperaturas de fusão.**

% Molar			
SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	Temperatura (°C)
60,0	20,0	20,0	1420
50,0	25,0	25,0	1450
40,0	30,0	30,0	1400
30,0	35,0	35,0	1200
20,0	40,0	40,0	900
10,0	45,0	45,0	900
0,0	50,0	50,0	850
60,0	13,3	26,7	1450
50,0	16,7	33,4	1440
40,0	20,0	40,0	1150
30,0	23,3	46,7	1120
20,0	26,6	53,4	1000

Fonte: (STOLYAROVA, 2013).



### 4.3 PROCESSO DE CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA

O estudo do fenômeno de conversão ascendente de energia teve início nos anos 60 envolvendo pares e tríades de lantanídeos, que permitem a observação de emissão no visível e UV sob excitação no infravermelho (GALLEANI, 2013). O fenômeno de conversão ascendente de energia é denominado no meio científico pelo termo em inglês *upconversion* (KÖPP, 2006).

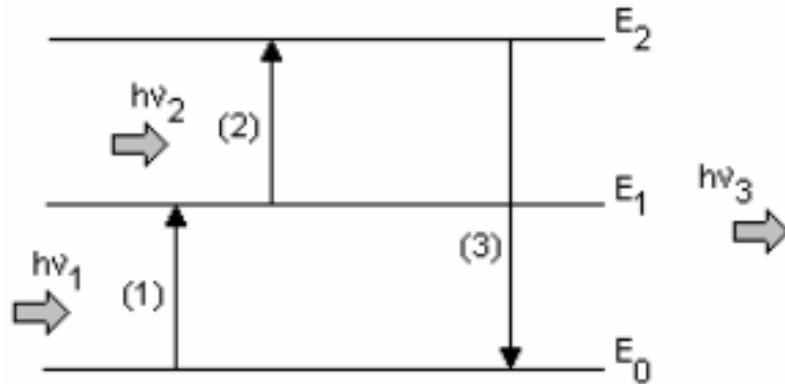
No processo de conversão ascendente de energia, um ou mais fótons de baixa energia são absorvidos, ocasionando a emissão de um fóton de maior energia (SILVA, 2007). Uma das condições para que esse tipo de conversão de energia seja eficiente é a existência de um estado de energia intermediário, entre o estado fundamental e o estado excitado do íon emissor (MARTINS, 2013).

Diferentes mecanismos podem gerar o processo de conversão de energia, dentre os principais mecanismos estão: absorção do estado excitado e transferência de energia entre íons (ZONETTI, 1999).

#### 4.3.1 Absorção do estado excitado

O mecanismo de absorção do estado excitado também é conhecido como absorção de dois fótons (ZONETTI, 1999). Neste caso, em um único íon ocorre o processo de excitação pela absorção sequencial de dois ou mais fótons sob a aplicação de um feixe de luz, de tal forma que o primeiro fóton irá popular um estado intermediário de energia, e o segundo fóton irá popular um nível de maior energia (MARTINS, 2013). A Figura 5 apresenta um esquema simplificado de um sistema com 3 níveis de energia para visualização do processo de conversão ascendente de energia através do mecanismo de dois fótons.

**Figura 5 – Esquema simplificado de níveis energia para visualização do processo de conversão ascendente de energia.**



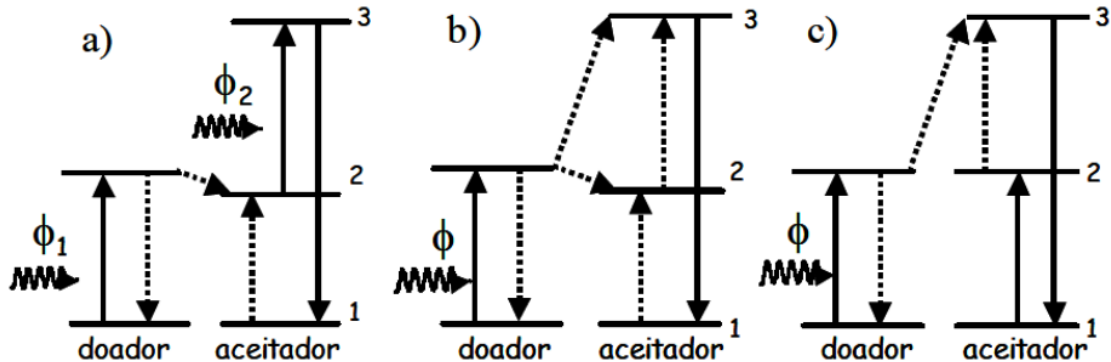
Fonte: (KÖPP, 2006).

De acordo com o esquema, o sistema absorve um fóton de energia  $h\nu_1$ , promovendo um elétron do estado de energia  $E_0$  para o estado de energia  $E_1$  (1). Em seguida, é absorvido pelo sistema um novo fóton de energia  $h\nu_2$ , promovendo um elétron do estado de energia  $E_1$  para o estado de energia  $E_2$  (2). Por fim, há o decaimento do estado de energia  $E_2$  para o estado de menor energia  $E_0$  (3), emitindo um fóton de alta energia  $h\nu_3$ . Logo,  $h\nu_3 > h\nu_1$  (SANTOS, 2015).

#### 4.3.2 Transferência de energia entre íons

O mecanismo de transferência de energia é um fenômeno que ocorre entre dois íons excitados que estão próximo entre si e interagem não radiativamente, de tal forma que possibilite transferência de energia entre esses íons (MARTINS, 2013). Nesse mecanismo, um íon é denominado como doador e o outro aceitador. Este processo é mostrado na Figura 6.

Figura 6 – Esquema dos mecanismos de transferência de energia. a) Transferência de energia seguida de absorção do estado excitado; b) Transferências consecutivas de energia; c) Relaxação cruzada.



Fonte: (CAMARGO, 2003).

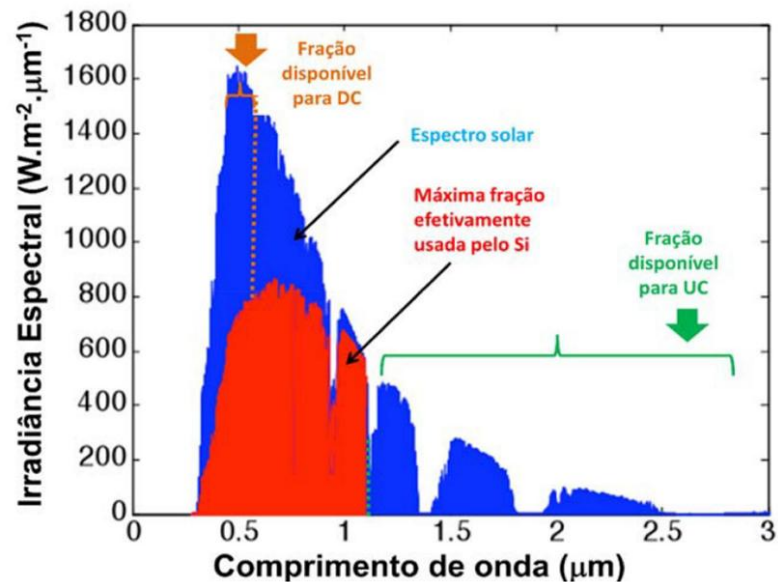
Em (a), após ocorrer o processo de absorção de um fóton ( $\phi_1$ ) que tem energia suficiente para levar um elétron do íon doador do estado fundamental para um estado excitado, esse íon transfere sua energia para o primeiro estado excitado do íon aceitador, que se encontrava no estado fundamental, em seguida ocorre um processo de absorção de um fóton ( $\phi_2$ ), promovendo a excitação de um elétron do estado excitado 2 para o estado excitado 3. Em (b), apenas o íon doador absorve fóton do feixe de excitação incidente ( $\phi$ ), assim, todas as promoções do elétron do íon aceitador, dos níveis 1→2 e 2→3, ocorrem por meio de transferência de energia, proveniente do íon doador excitado (CAMARGO, 2003). Em (c), a relaxação cruzada ocorre quando a energia entre dois níveis é muito próxima. Por algum tipo de processo de absorção ( $\phi$ ) tem-se dois íons nos estados excitados 2, assim, o íon doador transfere sua energia para o íon aceitador. Como consequência, ocorre o decaimento do íon doador para o estado fundamental, enquanto o íon aceitador é promovido para o estado excitado 3 (ZONETTI, 1999).

#### 4.3.3 Atuação dos materiais codopados em dispositivos fotovoltaicos

A conversão ascendente de energia é um fenômeno que possibilita minimizar a perda de energia solar, conseqüentemente, é um processo que aumenta a eficácia de

dispositivos fotovoltaicos (SHANG et al., 2015). Uma das formas de favorecer a conversão ascendente de energia é através da codopagem utilizando elementos terras-raras em uma matriz (ZHU; ZHANG; ZHU, 2016). Este material pode ser utilizado sobre um dispositivo fotovoltaico com a finalidade de aproveitar melhor a energia solar. A Figura 7 exemplifica o espectro solar e as regiões do espectro solar onde podem ocorrer o processo de conversão de energia ascendente.

**Figura 7 – Espectro da radiação solar em comparação com o espectro de radiação utilizado em dispositivos fotovoltaicos a base se Si.**

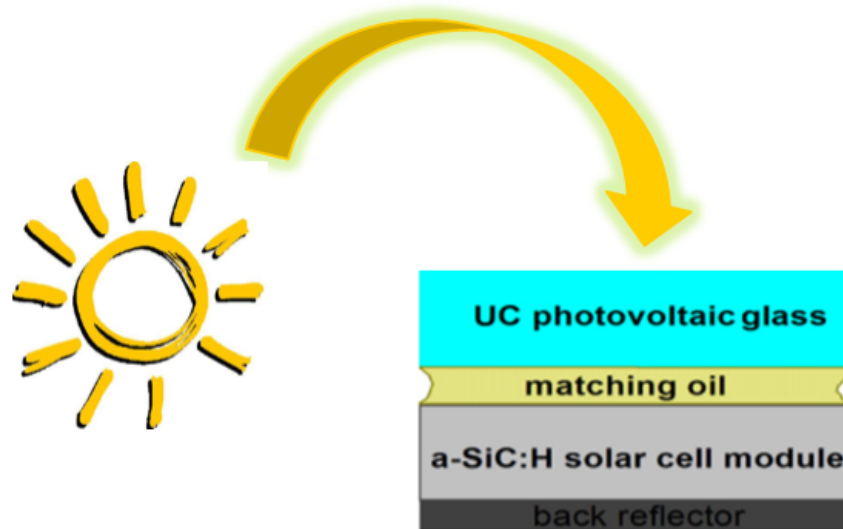


Fonte: (MARTINHO, 1994, adaptado).

É observado que grande parte dos raios solares não são absorvidos pelos dispositivos fotovoltaicos convencionas, sendo assim, uma fração disponível para o processo de conversão ascendente de energia (UC).

A Figura 8 exemplifica a circunstância em qual o material codopado em estudo pode ser utilizado sobre os dispositivos fotovoltaicos, assim favorecendo a conversão ascendente de energia e melhorando a eficiência dos dispositivos fotovoltaicos.

**Figura 8 – Representação da utilização do material conversor ascendente de energia sobre dispositivos fotovoltaicos tradicionais.**



Fonte: (MARTINHO, 1994, adaptado).

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO

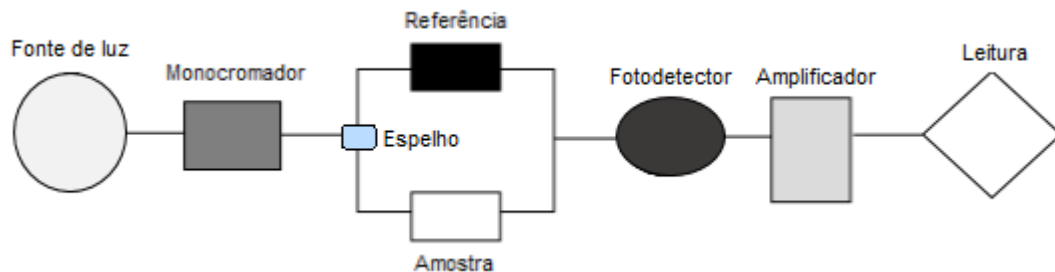
Nas seções seguintes serão apresentados as técnicas de análises que serão utilizadas para a caracterização óptica dos materiais estudados neste trabalho.

##### 4.4.1 Absorção UV-Vis

A absorção de radiação eletromagnética da região do ultravioleta (UV) (100-400 nm) e visível (Vis) (400-800 nm) por parte de moléculas, átomos ou íons, geralmente está relacionada às transições eletrônicas que ocorrem por interação da radiação eletromagnética com a amostra. Dessa forma, um elétron pode ser promovido de um estado eletrônico de menor energia para um estado eletrônico de maior energia (MARTINHO, 1994).

A Figura 9 representa um esquema simplificado para realizar medidas de absorção UV-Vis.

**Figura 9 – Esquema simplificado para medidas de Absorção UV-Vis.**



Fonte: (MARTINHO, 1994, adaptado).

Na técnica de absorção usa-se uma fonte de luz, um monocromador com a finalidade de separar a luz em diversos comprimentos de onda, um espelho que divide o feixe principal de luz em dois feixes, sendo o primeiro feixe direcionado a um detector de referência, e o segundo feixe incide sobre a amostra. A intensidade de luz transmitida pela amostra ( $I$ ) é captada por um fotodetector, e em seguida compara-se este sinal da amostra com o sinal obtido pelo detector de referência ( $I_0$ ) (MARTINHO, 1994). É realizada uma medida de transmitância ( $T$ ) da amostra, definida como a razão entre a intensidade transmitida pela ( $I$ ) e a intensidade incidente ( $I_0$ ) captada pelo detector de referência. A absorção ( $A$ ) da amostra é obtida através da resultante da Lei de Beer-Lambert (SWINEART, 1962):

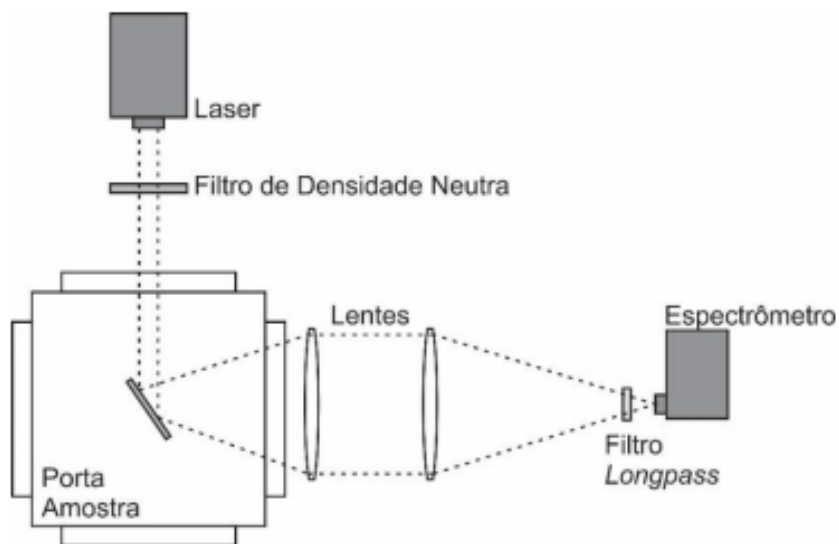
$$A = -\log(T) = -\log(I/I_0) \quad (1)$$

O cálculo necessário para obtenção da absorção é realizado automaticamente pelo o *software* do equipamento.

#### 4.4.2 Fotoluminescência

Na técnica de fotoluminescência a luz incidente sobre um material é absorvida, ocorrendo o efeito denominado como foto-excitação. Esse efeito faz com que os elétrons da amostra sejam excitados, passando do estado eletrônico fundamental para estados eletrônicos excitados. Dessa forma, no momento em que os elétrons retornam ao seu estado fundamental, é emitido pelo material energia na forma de fótons (processo radiativo) ou não (processo não radiativo) (RODRIGUES; GALZERANI, 2012). A Figura 10 apresenta um esquema simplificado para realizar medidas de fotoluminescência.

**Figura 10- Esquema simplificado para medidas de Fotoluminescência.**



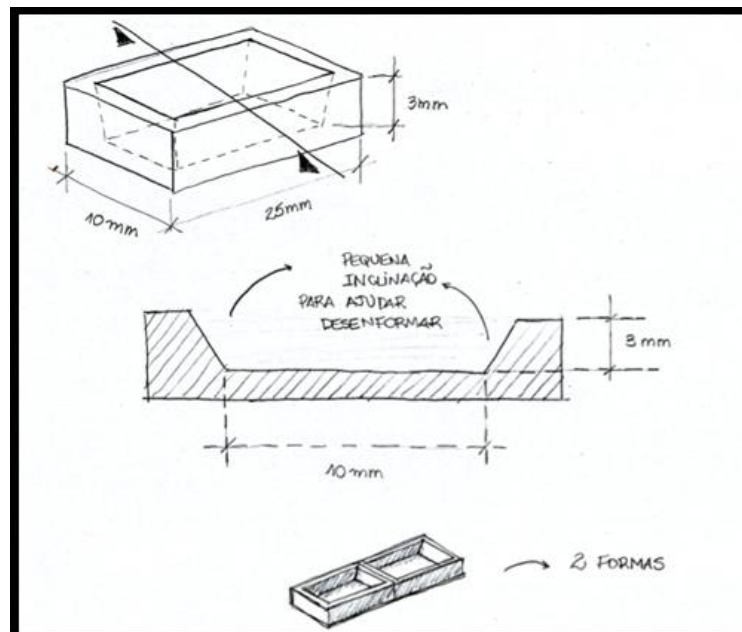
Fonte: (CORDEIRO, 2017).

## 5 METODOLOGIA

Para realizar este estudo foram sintetizadas amostras vítreas dopadas com íons de Érbio e Itérbio utilizando o método de Fusão, como descrito a seguir.

Primeiramente, pesou-se os óxidos para produzir a matriz SBP ( $30\text{SiO}_2$   $35\text{B}_2\text{O}_3$   $35\text{PbO}$  - em porcentagem molar) que foi sintetizada utilizando um forno do tipo mufla da marca Magnum, alocado nas dependências da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (Câmpus Londrina), no “Laboratório de Síntese, Caracterização e Aplicações de Materiais Optoeletrônicos”. Em um cadinho de alumina, fundiu-se os óxidos em  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 minutos. Após a fusão, o material foi vertido rapidamente em um molde de latão pré-aquecido, aproximadamente a  $250\text{ }^\circ\text{C}$ . A confecção do molde de latão foi realizada na cidade de Birigui – SP pela a empresa Giacomelli, a partir do desenho realizado com as características e dimensões necessárias para está finalidade. O Molde possui duas cavidades com 3 mm de altura, 10 mm de largura e 25 mm de comprimento. A Figura 11 mostra o desenho do molde de latão.

Figura 11 – Desenho do molde de latão.



Fonte: Autoria própria.

Posteriormente, essa matriz foi pulverizada e adicionado íons na forma de óxido em pó,  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , em concentrações variadas e fundida novamente a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  durante 30



minutos. A Tabela 3, indica as concentrações de dopantes na matriz SBP. Todos os óxidos neste trabalho foram obtidos da empresa Sigma Aldrich do Brasil com pureza de 99%.

**Tabela 3 – Porcentagem de íons  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  nas amostras de SBP.**

Amostras	1	2	3	4	5
% $\text{Er}^{3+}$	0,0	0,0	0,1	0,5	1,0
% $\text{Yb}^{3+}$	0,0	4,0	4,0	4,0	4,0

Fonte: Autoria própria.

Após o processo de síntese, as amostras foram polidas a fim de permitir uma superfície plana e regular. Foram utilizadas lixas com granulometrias diferentes para esse processo. Inicialmente, a lixa de numeração 180, a qual possui grãos grosseiros que agem intensamente sobre a superfície removendo defeitos maiores, e em seguida serão utilizadas lixas 450, 600 e 1200, respectivamente, que possuem granulometria menor para homogeneizar a superfície das amostras, minimizando as imperfeições superficiais existentes. A partir de então, as amostras estavam finalizadas para realizar as medidas de caracterização ópticas. A Figura 12 ilustra um esquema simplificado para síntese de cada uma das amostras.

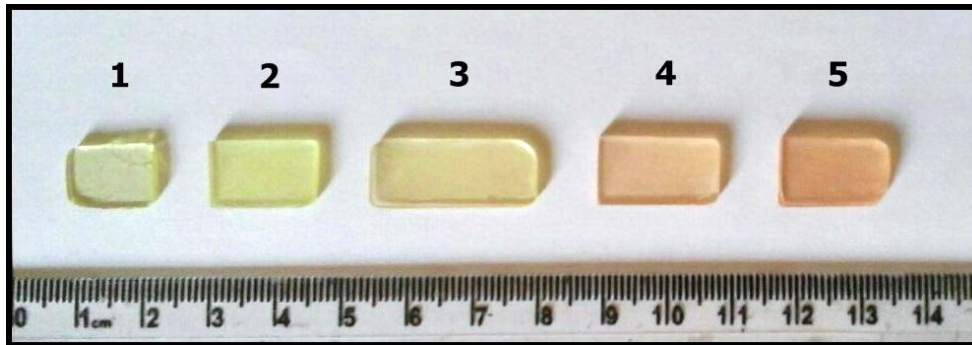
**Figura 12 – Esquema simplificado da síntese das amostras dopadas com  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ .**



Fonte: Autoria própria.

A Figura 13 mostra as amostras após o processo de polimento óptico e prontas para caracterização óptica.

**Figura 13 - Conjunto de amostras dopadas com  $\text{Er}^{+3}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ .**



Fonte: Autoria própria.

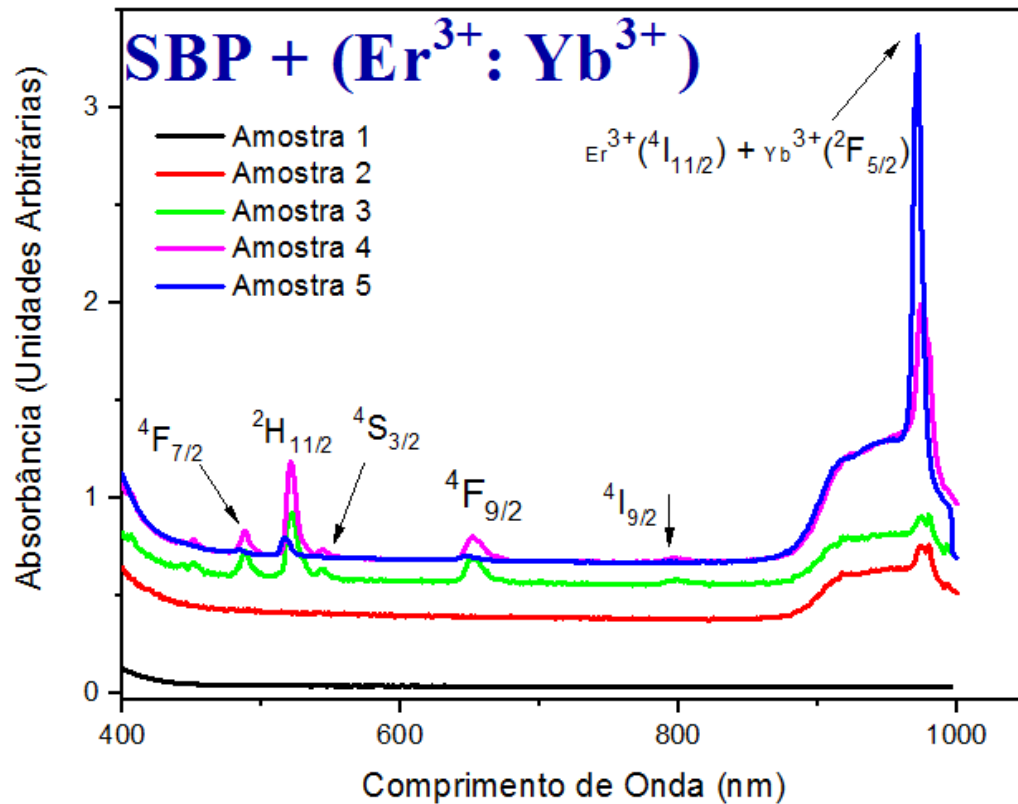
## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos através das técnicas utilizadas, como também será feita uma discussão geral sobre os principais resultados.

### 6.1 Medidas de Absorção UV-Vis

A Figura 14 exibe as curvas características de absorção óptica das 05 amostras sintetizadas com variação na concentração dos íons dopantes.

Figura 14 - Gráfico referente a curvas de absorção das amostras de SBP dopadas com  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ .



Fonte: Autoria própria.

Atentando ao espectro de absorção das amostras, nota-se a incorporação dos íons dopantes na matriz. A amostra 1 (0,0%  $\text{Er}^{3+}$  e 0,0%  $\text{Yb}^{3+}$ ) referente à matriz SBP, não apresentou absorção na faixa de comprimento de onda analisada, confirmando a sugestão de que matrizes vítreas baseadas em óxidos de metais pesados são ótimos hospedeiros para os íons de Terras-raras, não interferindo nas análises ópticas.

A amostra 2 (0,0%  $\text{Er}^{3+}$  e 4,0%  $\text{Yb}^{3+}$ ) apresenta um pico de absorção por volta de 980 nm, característica dos íons de  $\text{Yb}^{3+}$  (Da Silva, 2006), e está associada à transição óptica entre dois únicos estados eletrônicos, o estado  $^2\text{F}_{7/2}$  e o estado  $^2\text{F}_{5/2}$ .

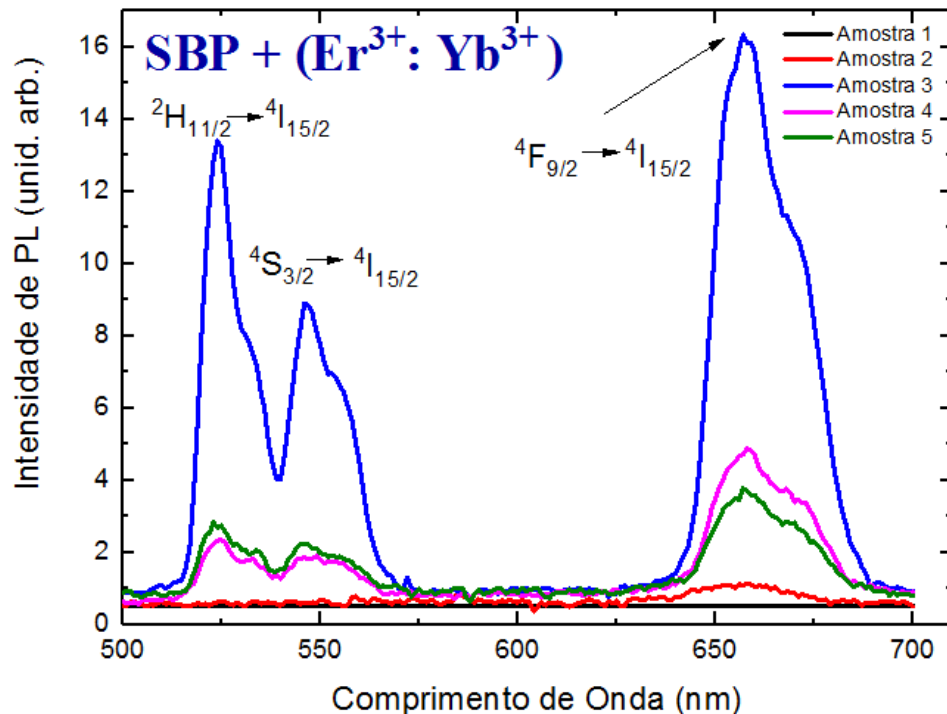
As amostras 3, 4 e 5 apresentam concentração constante de 4,0% de  $\text{Yb}^{3+}$  e concentração de 0,1 %, 0,5% e 1,0% de  $\text{Er}^{3+}$ , respectivamente. A partir do espectro de absorção destas amostras nota-se as transições do íon do  $\text{Er}^{3+}$  do estado

fundamental  $^4I_{15/2}$  para o estado excitado. Observa-se 6 picos relacionados as absorções do  $Er^{3+}$  em 490, 523, 545, 654, 800 e 980 nm, por meio das transições  $^4F_{7/2}$ ,  $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$ ,  $^4F_{9/2}$ ,  $^4I_{9/2}$ ,  $^4I_{11/2}$  e  $^4I_{13/2}$ , respectivamente, a partir do estado fundamental  $^4I_{15/2}$ . É observado uma intensa banda de absorção próximo de 980 nm que é atribuída à transição  $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$  do íon  $Yb^{3+}$  a qual está sobreposta à transição  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  do íon  $Er^{3+}$ . É observado que com o aumento da concentração de íons de Érbio a intensidade de absorção desta banda aumenta proporcionalmente.

## 6.2 Medidas de Fotoluminescência

A Figura 13 apresenta o espectro de luminescência na região de 500 a 700 nm em temperatura ambiente para as 05 amostras sintetizadas, utilizando como fonte de excitação um laser em 980 nm com potência de 400 mW.

Figura 15 - Gráfico referente ao espectro de emissão em temperatura ambiente das amostras de SBP dopadas com  $Er^{3+}$  e  $Yb^{3+}$ .



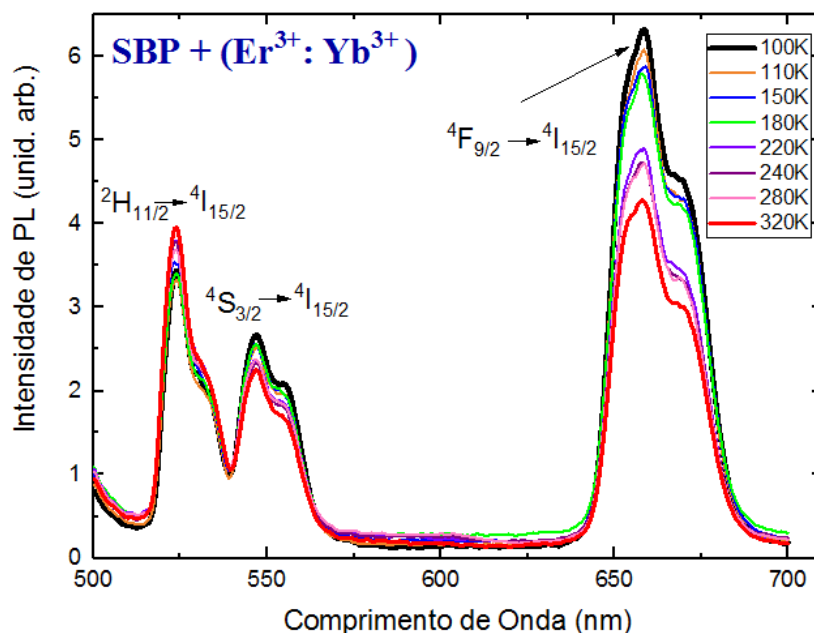
Fonte: Autoria própria.

A partir da Figura 15 podemos observar três bandas de emissão, com o máximo de cada banda nos comprimentos de onda em torno de 525, 546 e 657nm. Tais emissões podem ser atribuídas às transições dos íons de Érbio sendo elas  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  (525 nm),  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  (546 nm),  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  (657 nm) conforme pode-se observar na amostra 3 (0,1 %  $Er^{3+}$  e 4,0%  $Yb^{3+}$ ).

As amostras 4 (0,5  $Er^{3+}$  e 4,0%  $Yb^{3+}$ ) e 5 (1,0 %  $Er^{3+}$  e 4,0%  $Yb^{3+}$ ) apresentam maior concentração de  $Er^{3+}$ , no entanto, houve redução da intensidade de emissão nessas amostras. O *quenching* por concentração é o fenômeno mais provável para esta redução. Com o aumento da concentração de dopante, diminui-se a distância entre os íons (doadores) levando a uma migração dos elétrons de um íon para o outro antes do processo de recombinação efetivamente ocorrer. Este processo de migração aumenta a probabilidade do elétron encontrar um defeito na estrutura da matriz recombinando-se não-radiativamente ou ficar aprisionado neste defeito (ZAMPIVA, 2017).

Na Figura 16 é apresentado o espectro de fotoluminescência em função da temperatura para a amostra 3, mediante excitação por fótons com comprimento de onda em 980nm.

**Figura 16 - Gráfico referente ao espectro de emissão das amostras de SBP dopadas com  $Er^{3+}$  e  $Yb^{3+}$  com variação de temperatura.**



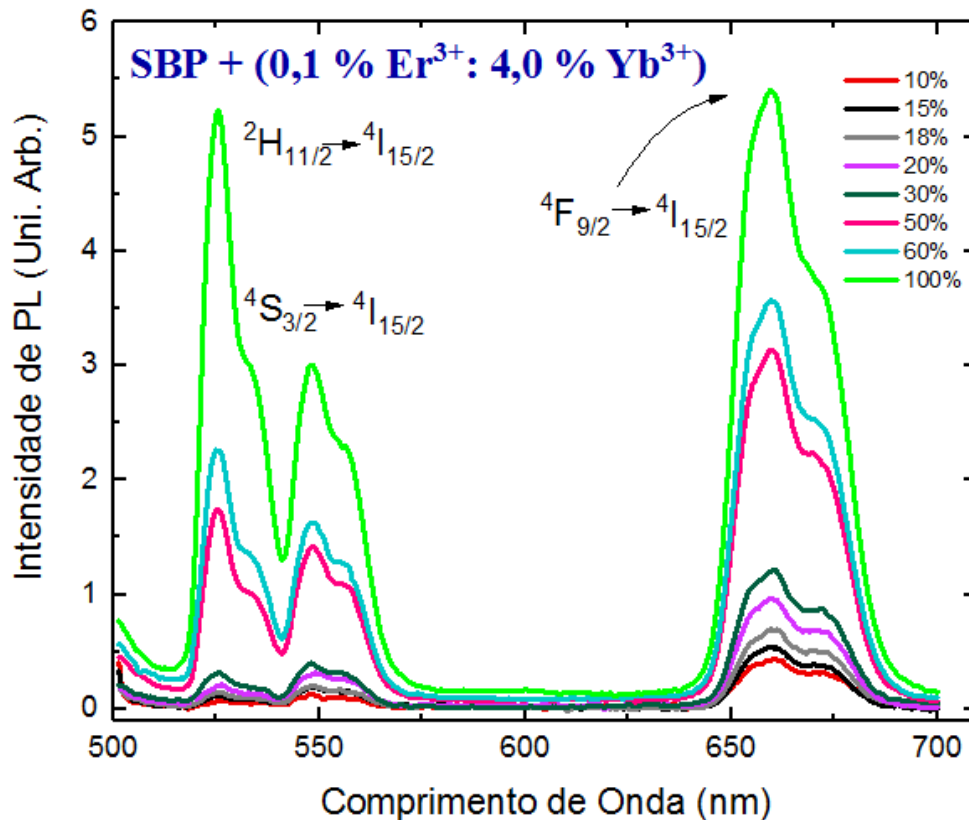
Fonte: Autoria própria.

O aumento da temperatura não provocou deslocamento dos picos e não surgiram novos picos de emissão, apenas as mesmas transições já observadas em 525, 546 e 657 nm, referente as transições  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  (525 nm),  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  (546 nm),  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  (657 nm) dos íons de  $Er^{3+}$ .

Para as transições observadas em 546 e 657 nm verifica-se que quanto menor a temperatura, maior a intensidade de emissão. Além da minimização de perdas não radiativas, este fenômeno está associado ao mecanismo de transferência de energia entre íons e à disposição dos níveis eletrônicos dos íons  $Er^{3+}$  e do  $Yb^{3+}$ . Para a transição observada em 525 nm é observado que com o aumento da temperatura, têm-se o aumento da intensidade de emissão estando associada a população térmica do nível  $^2H_{11/2}$  (RIBEIRO; ZANATTA; SARTORI, 1996).

Considerando que a amostra 3 apresentou os melhores resultados de fotoluminescência, com uma maior intensidade de emissão para todos os picos referente as transições eletrônicas, surgiu o interesse em avaliar as transições em função do aumento da potência do laser de excitação. A Figura 17 mostra o espectro de emissão para a amostra 3 com variação das potência do laser de excitação (980 nm) com potência máxima de 400 mW.

Figura 17 - Gráfico referente ao espectro de emissão da amostra 3 com variação na potência do laser.



Fonte: Autoria própria.

A amostra 3 foi submetida a variação de 10 até 100% da potência de excitação e pôde-se notar que a intensidade de emissão para as transições em 525, 546 e 657 nm aumentou com o aumento da potência do laser.

Por meio da análise da relação entre a intensidade de emissão e a potência de excitação pode-se determinar o número de fótons envolvidos no processo de conversão ascendente de energia, no caso, para amostradas co-dopadas com Érbio e Itérbio (JAKUTIS NETO; AMÂNCIO; KASSAB, 2015).

No processo de conversão ascendente de luz a intensidade de emissão visível (IV) cresce proporcionalmente com a potência de bombeamento  $n$  da intensidade de excitação no infravermelho (IIR), isto é:

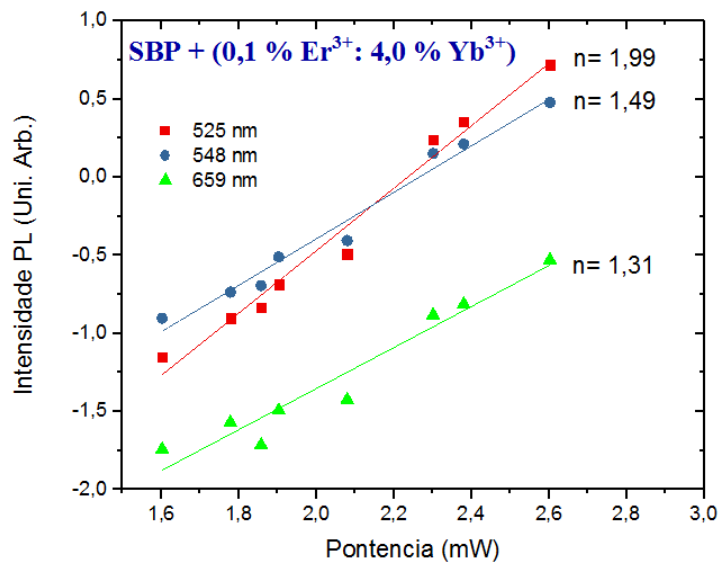
$$IV \propto (IIR)^n$$

sendo  $n$  a razão entre o número de fótons absorvidos no infravermelho (RIBEIRO;

ZANATTA; SARTORI, 1996) e necessários para popular os estados emissores;  $n$  é determinado pelo coeficiente angular da reta do gráfico da intensidade de conversão ascendente de energia em função da potência de excitação (JUNIOR et al., 2008).

A Figura 18 apresenta as emissões em 525, 546 e 657 nm em função da potência de excitação, em escala logarítmica, para a amostra 3 (1,0% Er<sup>3+</sup> e 4,0% Yb<sup>3+</sup>).

**Figura 18 – Representação log-log entre a intensidade de emissão visível à temperatura ambiente em função da potência de excitação para amostra 3.**



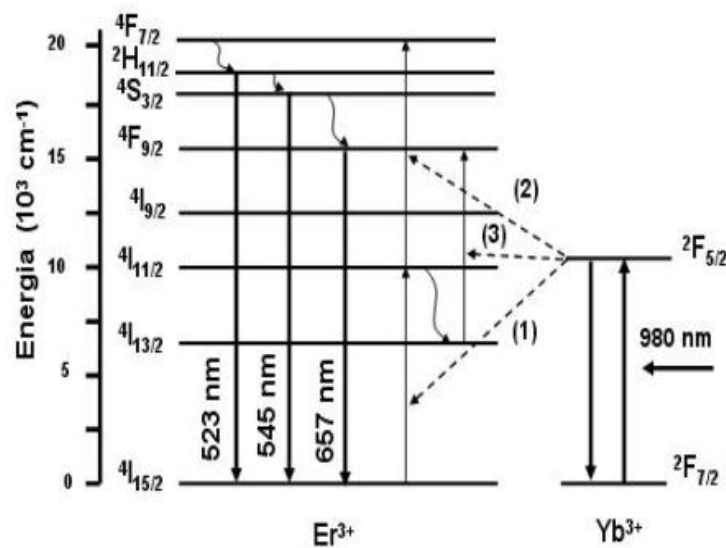
Fonte: Autoria própria.

Conforme pode ser observado a partir da Figura 16, a inclinação da reta ( $n$ ) referente a transição observada em 525, 546 e 657 nm apresentam valores próximos de 2, indicando que o processo de conversão ascendente de energia ocorreu pela absorção de 2 fótons. Para as transições 546 e 657 nm processos não radiativos podem influenciar e contribuem para o decréscimo da inclinação de 2 (JAKUTIS NETO; AMÂNCIO; KASSAB, 2015).

Analisando a disposição dos níveis  $4f$  apresentada pelos íons terras raras e, também em função dos  $n$ 's obtidos, pode-se inferir a respeito do mecanismo mais provável de população e relaxação nestes materiais. A Figura 19 apresenta o digrama simplificado de níveis de energia do Er<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>.



Figura 19 – Diagrama de níveis de energia dos íons  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  esquematizando a transferência de energia do  $\text{Yb}^{3+}$  para  $\text{Er}^{3+}$ . As linhas sólidas para cima e para baixo indicam o bombeio, as transições de conversão ascendente, e as transições radiativas, respectivamente. As linhas pontilhadas e onduladas estão relacionadas aos processos de transferência de energia e relaxação não radiativa, respectivamente.



Fonte: (GONÇALVES, 2014).

Em vidro codopados com íons  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  a conversão ascendente de energia e a população dos níveis  $4\text{S}_{3/2}$  e  $4\text{F}_{9/2}$  se dá através de duas sucessivas transferências de energia dos íons  $\text{Yb}^{3+}$  indicadas por (1) e (2) na Figura 17. Outra possibilidade para a população eletrônica do nível  $4\text{F}_{9/2}$  é indicado por (3) na Figura 19.

Para as emissões na região do verde (transições com comprimento de onda observadas em 525 e 546 nm) os íons de  $\text{Yb}^{3+}$  são excitados utilizando um laser com comprimento de onda 980 nm, passando estado fundamental  $2\text{F}_{7/2}$  para o nível excitado  $2\text{F}_{5/2}$ , em seguida, decai para o estado fundamental, e então transfere essa energia aos íons  $\text{Er}^{3+}$  que são levados do estado fundamental  $4\text{I}_{15/2}$  para o estado excitado  $4\text{I}_{11/2}$ , sendo em seguida promovido ao nível excitado  $4\text{F}_{7/2}$  (processo 1 e 2) (JAKUTIS NETO; AMÂNCIO; KASSAB, 2015). Posteriormente, ocorre decaimento não radiativo para os

níveis  $^2H_{11/2}$  e  $^4S_{3/2}$  de onde acontecem as transições  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  e  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ , responsáveis pelas emissões em 525 nm e em 546 nm, respectivamente.

A emissão na região vermelha em 657 nm ocorre devido a transição  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  pertencente aos íons  $Er^{3+}$ . A população do nível  $^4F_{9/2}$  pode acontecer de duas formas. Uma delas por meio da relaxação não radiativa do nível  $^4S_{3/2}$  para o nível  $^4F_{9/2}$ . Outra está associada com o nível  $^4I_{13/2}$ , que é populado por relaxação não radiativa do estado excitado  $^4I_{11/2}$ . O íon  $Er^{3+}$  no nível  $^4I_{13/2}$  pode ser excitado ao nível  $^4F_{9/2}$  (processo 3) pela mesma transferência de energia do  $Yb^{3+}$  mencionada anteriormente.

O aumento da emissão em 657 nm quando confrontada com a emissão verde pode ser explicado pelo processo 3 mostrado na Figura 19. A quantidade de íons de  $Er^{3+}$  no nível  $^4I_{11/2}$  que relaxa não radiativamente para o nível inferior  $^4I_{13/2}$  é significativamente maior do que os que são excitados para o nível  $^4F_{7/2}$  (pelos processos 1 e 2). De acordo com Gonçalves (2014) este fato pode ser explicado devido ao longo tempo de vida do nível  $^4I_{13/2}$  quando comparado com o tempo de vida do nível  $^4I_{11/2}$  tornando o processo 3 dominante conforme relatado por, favorecendo a emissão em 657 nm. Cabe acrescentar que o nível emissor da luz verde não pode ser populado pelo processo 3 (ZHU; ZHANG; ZHU, 2016).

## CONCLUSÃO

Neste trabalho foi possível sintetizar matrizes vítreas de chumbo boros silicato através da técnica de fusão. Através do espectro de absorção óptica e fotoluminescência foi possível certificar que os íons dos dopantes estão incorporados à matriz SBP. A absorção óptica possibilitou identificar o nível de energia referente aos íons de  $\text{Yb}^{3+}$  que ocorre em, aproximadamente, 980 nm, correspondente a transição  ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$ , como também, os níveis energéticos das transições dos íons  $\text{Er}^{3+}$ ,  ${}^4\text{F}_{7/2}$ ,  ${}^2\text{H}_{11/2}$ ,  ${}^4\text{S}_{3/2}$ ,  ${}^4\text{F}_{9/2}$ ,  ${}^4\text{I}_{9/2}$ ,  ${}^4\text{I}_{11/2}$  a partir do estado fundamental  ${}^4\text{I}_{15/2}$  que ocorrem em, 490, 525, 546, 657, 800 e 980 nm, respectivamente. Nota-se também que com o aumento a concentração de íons  $\text{Er}^{3+}$  houve um aumento na intensidade dos espectros de absorção óptica

O espectro de emissão para amostras apresentou a conversão ascendente de energia em vidros boros silicatos dopados com Érbio e Itérbio. Essa conversão pode ser analisada de acordo com a intensidade de emissão correspondente as transições do estado excitado para o estado de menor energia com comprimento de onda em torno de 525, 546 e 657nm. Tais emissões podem ser atribuídas às transições dos íons de Érbio sendo elas  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  (525 nm),  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  (546 nm),  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  (657 nm).

A amostra 3 apresentou maior intensidade de emissão para todas as transições, sendo assim, foi considerada, dentre o conjunto de amostras estudadas, a que possui a concentração parcial de dopantes mais favorável para a conversão ascendente de energia. Desta forma, a amostra foi submetida às medidas de fotoluminescência com variação de potência e temperatura a fim de compreender melhor os fenômenos de transferência de energia entre os materiais dopantes, na qual pode-se constatar que o processo de conversão ascendente de energia ocorre pela absorção de 2 fótons.

A partir deste estudo pode-se sugerir que conversão ascendente de energia em vidros borossilicatos dopados com Érbio e Itérbio contribuem para a minimização de perdas de energia para aplicação em dispositivos fotovoltaicos.

## REFERÊNCIAS

BACCARO, M. G. (2007). Analysis of structural modifications in gama-irradiated PbO B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SiO<sub>2</sub> glasses by FTIR spectroscopy. *Elservier - Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* (260), 613-618.

BOMFIM JÚNIOR, Francisco Araújo et al. **EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE Yb<sup>3+</sup> NA LUMINESCÊNCIA DE CONVERSÃO ASCENDENTE DO Er<sup>3+</sup> EM VIDROS DE PbO-GeO<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**. Sao Paulo, 2008.

CONNELLY, N.G. et al. Nomenclature of Inorganic Chemistry – IUPAC Recommendations 2005, RSC. Cambridge, 2005.

CORDEIRO, Neusmar Junior Artico. **CONFECÇÃO DE DISPOSITIVOS HÍBRIDOS EMISSORES DE LUZ COM CAMADA ATIVA DE PONTOS QUÂNTICOS**. 2017. 111 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2017.

DA SILVA, C. J. (2006). Caracterização Termo-Óptica de materiais lasers usando a técnica de lente térmica. São Carlos.

DE CAMARGO, A. S. S. (2003). **Caracterização espectroscópica de possíveis meios ativos para lasers de Nd<sup>3+</sup> e Tm<sup>3+</sup>**. Tese (Doutorado). Universidade Estadual de Maringá, Maringá.

DIEKE, G. H.; CROSSWHITE, H. M. (1963) The Spectra of the doubly and triply ionized rare earths. **Applied Optics**, v.2, n.7, p.675-683.

FARIAS, A. M. **Influência da composição nas propriedades termo-ópticas e espectroscópicas de vidros Aluminossilicato de Cálcio dopados com Er:Yb**. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Maringá, Maringá. 2010.

GALLEANI, Gustavo. **Conversão descendente de energia envolvendo íons lantanídeos. Vidros emissores de luz na região de 1000 nm**. 2013. 107 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2013.

GELLER, R. F. (Agosto de 1939). The system PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. *National Bureau of Standards*, 23.

GONÇALVES, T.S. **Caracterização estrutural e espectroscópica de vidros fluorofostatos dopados e co-dopados com Er<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>**. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de Univerisade de São Paulo, São Carlos. 2014.

HASHIM, Samah Mohamed; BABIKER, Sharief Fadul. Photon upconversion materials for photovoltaic efficiency enhancement: Energy gap optimization. **Researchgate**, Khartoum, p.234-239, ago. 2016.

JAKUTIS NETO, Jonas; AMÂNCIO, Carlos Taveira; KASSAB, Luciana Reyes Pires. **ESTUDO DE VIDROS DE TELURETO CODOPADOS COM Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> PARA APLICAÇÕES COMO AMPLIFICADORES ÓPTICOS**. 2015. 58 f. Tese (Doutorado), Escola Politécnica Usp, Sao Paulo, 2015.

KÖPP, Fernando Marini. **Análise da emissão de conversão ascendente de energia do sistema vítreo ZBLAN: Er<sup>3+</sup> em baixa temperatura**. 2006. 58 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2006.

MARTINHO, J. M. G.. Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível. **Química**, p. 44-48. jan. 1994.

MARTINS, V. M. (2013). **Caracterização óptica de vidros fosfatos dopados com íons emissores terra-raras de Nd<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup> e de pontos quânticos coloidais CdSe/ZnS**. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

MCNAUGHT, A.D.; WILKINSON, A.; *IUPAC Compendium of Chemical Terminology ("Gold Book")*, 2nd Ed. (online), Blackwell Scientific Publications: Oxford, 2006. Disponível em: <http://goldbook.iupac.org> acessado em 01/05/2017.

MENG, Z. et al. Energy transfer mechanism in Yb<sup>3+</sup>:Er<sup>3+</sup>-ZBLAN: macro- and micro-parameters, **Journal of Luminescence**. V.106,p.187-194.(2004).

N.O. DANTAS, E. M. (2011). Influence of crystal field potential on the spectroscopic parameters of SiO<sub>2</sub> B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PbO glass doped with xNd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of Luminescence**,p.1029-1036.

OLIVEIRA, Rosivânia Silva. **Fotoluminescência sintonizável de LaPO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>/Tb<sup>4+</sup> hierarquicamente nanoestruturados, sintetizados via rota etileno glicol assistida por micro-ondas**. 2016. 98 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

QUIRINO, W. G. et al. (2005). Effects of non-radiative processes on the infrared luminescence of Yb<sup>3+</sup> doped glasses. **Journal of Non-Crystalline of Applied Physics**, v.46, n.41, p. 2042-2046.

RIBEIRO, C. T. M.; ZANATTA, A. R.; SARTORI, J.. ESPECTROSCOPIA ÓPTICA DE VIDROS FLUOROINDATOS DOPADOS COM ÍONS Er<sup>3+</sup> E Yb<sup>3+</sup>. **Química Nova**, São Carlos, p.4-21, 7 ago. 1996.

RODRIGUES, Ariano de Giovanni; GALZERANI, José Cláudio. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Carlos, v. 34, n. 4, p.2-8, jul. 2012.

SANTOS, Allysonn Jorge dos. **Sensor óptico de temperatura baseado no processo de conversão ascendente de energia em vidros fluorofosfato dopados com Er<sup>3+</sup>**. 2015. 87 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

SCOCA, Diego Leonardo Silva. **Influência do Ambiente Químico na Fotoluminescência de Filmes Finos de TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> Dopados com Érbio**. 2013. 81 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.

SHANG, Yunfei et al. Enhancing Solar Cell Efficiency Using Photon Upconversion Materials. **Nanomaterials**. Harbin, p. 1782-1809. ago. 2015.

SILVA, D. M. **Produção e caracterização de materiais vítreos de Germanato com nanopartículas metálicas e íons de Érbio para aplicações em fotônica**. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

SNOEKS, E. et al. Cooperative upconversion in erbium-implanted soda-lime silicate glass optical waveguides. **Journal Of The Optical Society Of America B**. p. 1468-1474. jan. 1995.

SOUZA FILHO, Paulo C. de; SERRA, Osvaldo A.. TERRAS RARAS NO BRASIL: HISTÓRICO, PRODUÇÃO E PERSPECTIVAS. **Química Nova**, Ribeirão Preto, v. 37, n. 4, p.753-760, jan. 2014.

STRÜMPEL, Claudia. **Application of erbium-doped up-converters to silicon solar cells**. 2007. 144 f. Tese (Doutorado) - Curso de Física, Universidade de Konstanz, Konstanz, 2007.

SUDARSAN, V. S. (2002). Structural aspects of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-substituted (PbO)<sub>0.5</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>0.5</sub> glasses. **Journal of Physics: Condensed Matter**, p.6553–6565.

TERRA, Idelma Aparecida Alves. **Investigação espectroscópica e estudo dos processos de conversão de energia em vidros e nano-cristais co-dopados com íons Tb<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>**. 2013. 218 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

V.L. STOLYAROVA, (2013). Application of the Barker lattice theory to modeling of thermodynamic properties of PbO B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SiO<sub>2</sub> melts. *Elsevier* - **Journal of NonCrystalline Solids** p.6-12.

SWINEHART, D. F. *The Beer-Lambert law*. **Journal of Chemical Education**. v. 39, n. 7, p.333-335, (1962)

ZAMPIVA, Rubia Young Sun. **SÍNTESE E DOPAGEM COM ÉRBIO DE FORSTERITA NANOESTRUTURADA E SUA CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E DE PROPRIEDADES ÓTICAS**. 2017. 143 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

ZHU, P Song; ZHANG, C M; ZHU, P F. Transition metal and rare earth quad-doped photovoltaic phosphate glasses toward raising a-SiC:H solar cell performance. **Journal Of The Optical Society Of America**. Shanghai, p. 1-8. nov. 2016.

ZONETTI, Luiz Fernando da Costa. **Espectroscopia Óptica de Vidros dopados com Er<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>**. 1999. 137 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1999.