



FACULDADE DE TECNOLOGIA DE SÃO PAULO  
DEPARTAMENTO DE SISTEMAS ELETRÔNICOS  
CURSO DE MATERIAIS PROCESSOS E COMPONENTES ELETRÔNICOS

DANILO PEREIRA BONANI

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS VÍTREAS À BASE DE  
TELURETO COM NANOPARTÍCULAS METÁLICAS DOPADAS COM ÍONS DE  
TERRAS-RARAS PARA A PRODUÇÃO DE CÉLULAS FOTOVOLTAICAS

SÃO PAULO  
2015

DANILO PEREIRA BONANI

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS VÍTREAS À BASE DE  
TELURETO COM NANOPARTÍCULAS METÁLICAS DOPADAS COM ÍONS DE  
TERRAS-RARAS PARA A PRODUÇÃO DE CÉLULAS FOTOVOLTAICAS

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado  
para obtenção do grau de TECNÓLOGO no  
curso de Tecnologia em Materiais, Processos e  
Componentes Eletrônicos da Faculdade de  
Tecnologia de São Paulo, Fatec-SP.

Orientador:

Prof. Dra. Luciana Reyes Pires Kassab

SÃO PAULO

2015

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à Prof. Dra. Luciana Reyes Pires Kassab, orientadora deste trabalho, por seu apoio e dedicação durante a realização deste projeto.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela bolsa de iniciação científica.

À Faculdade de Tecnologia de São Paulo, pela disponibilização do Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos.

Aos colaboradores do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco pela realização das caracterizações elétricas utilizando células solares.

Ao Laboratório Nacional de Tecnologia, CNPEM-Campinas/Brasil, por proporcionar a utilização do Microscópio Eletrônico de Transmissão.

Aos amigos do curso de Materiais Processos e Componentes Eletrônicos: Christine, Maylon, Gabriel Fernandes e Fabrício por sua grande ajuda e companheirismo.

Aos amigos do Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos: Maurício, Diego, Augusto, Thiago; aos Professores Davinson e Vanessa pela ajuda e por proporcionarem um bom ambiente de trabalho.

A toda a minha família e em especial a meus pais e irmã por estarem ao meu lado me apoiando, incentivando e fortalecendo.

“No que diz respeito ao empenho, ao compromisso, ao esforço, à dedicação, não existe meio termo. Ou você faz uma coisa bem feita ou não faz”.

Ayrton Senna

## RESUMO

Neste trabalho foram produzidas amostras vítreas à base de telureto pertencentes aos sistemas  $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$  (BWT) e  $\text{TeO}_2 - \text{ZnO}$  (B1), dopadas com íons de terras-raras e nanopartículas metálicas com o objetivo de aumentar a eficiência de células fotovoltaicas. Os vidros de telureto apresentam larga janela de transmissão ( $0,35 \sim 0,5 \mu\text{m}$ ), alto índice de refração ( $1,8 \sim 2,3$ ), baixa energia de fônon ( $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ ), boa estabilidade química, térmica e mecânica. As amostras foram produzidas utilizando o método de fusão dos reagentes e resfriamento abrupto (melt-quenching), seguido de tratamento térmico, corte e polimento. A caracterização das amostras foi realizada através de medidas de absorção óptica, para comprovar a incorporação dos íons de terras-raras na forma trivalente e medidas de emissão óptica, para verificar as emissões associadas aos processos de conversão ascendente e descendente de frequências. Também foram realizadas medidas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), para determinar parâmetros específicos dos sistemas vítreos, como a temperatura de transição vítrea e de cristalização. Através de Microscopia Eletrônica de Transmissão foi determinada a presença de nanopartículas metálicas no material vítreo. O processo de transferência de energia para a amostra BWT codopada com  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  e  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  não se mostrou satisfatório e as caracterizações elétricas realizadas mostraram não serem adequadas para uso em células. As amostras BWT preparadas com  $\text{Er}^{3+}$  e nanopartículas de ouro tiveram aumento da luminescência na terceira janela de telecomunicação, sendo adequadas para uso em amplificadores ópticos. Caracterizações elétricas para verificar aplicações em células solares não foram feitas por ausência de arranjo experimental para o referido fim. Para a amostra do sistema B1, dopada com 1% em peso  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e 2% em peso  $\text{AgNO}_3$  houve aumento de emissão na região do visível, com destaque para a amostra tratada por 12h, que obteve no comprimento de onda de 610 nm, aumento de 88% em relação à amostra sem prata. Neste caso as caracterizações elétricas demonstraram que o material possui potencial para ser usado na produção de células solares.

**Palavras-chave:** vidros de telureto, células solares, íons de terras-raras, conversão ascendente, conversão descendente.

## ABSTRACT

In this work, vitreous samples were produced based on  $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$  (BWT) and  $\text{TeO}_2 - \text{ZnO}$  (B1) tellurite systems, doped with rare-earth ions and metallic nanoparticles, aiming to increase the efficiency of photovoltaic cells. The tellurite glasses have large transmission window (0.35 ~ 0.5  $\mu\text{m}$ ), high refractive index (1.8 ~ 2.3), low phonon energy (~ 600  $\text{cm}^{-1}$ ), good chemical, thermal and mechanical stability. Samples were produced using the method of melting quenching followed by heat treatment, cutting and polishing. The characterization of the samples was performed by optical absorption measurements to verify the incorporation of rare-earth ions in the trivalent form and optical emission measurements to verify the emissions associated to the frequency upconversion and downconversion processes. Also Differential Scanning Calorimetry (DSC) measurements were performed to determine specific parameters of vitreous systems, such as the glass transition temperature and crystallization. Through Transmission Electron Microscopy, it was determined the presence of metallic nanoparticles in the vitreous material. The process of energy transfer in the BWT sample codoped with  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  and  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  was unsatisfactory and the electrical characterization performed showed not to be suitable for application in cells. BWT samples prepared with  $\text{Er}^{3+}$  and gold nanoparticles had an enhancement of luminescence in the third telecommunication window, was observed suitable for application in optical amplifiers. Electrical characterizations to check applications in solar cells were not made due to the lack of experimental arrangement for this purpose. For the sample of the B1 system, doped with 1wt% of  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  and 2wt% of  $\text{AgNO}_3$ , it was observed an enhancement of the luminescence, of about 88%, at 610 nm, for the sample annealed during 12h. In this case, the electrical characterization demonstrated that the material has potential to be used in the production of solar cells.

**Keywords:** telluride glass, solar cells, rare-earth ions, upconversion, downconversion.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 2.1</b> – Vitral da Catedral de Chartres, na França. A figura representa a genealogia de Cristo [12] .....	18
<b>Figura 2.2</b> – Representação bidimensional de: a) estrutura ordenada de um cristal e b) estrutura desordenada de um material amorfo [13] .....	19
<b>Figura 2.3</b> – Dependência do volume específico (volume por unidade de massa) em relação à temperatura para materiais cristalinos e amorfos [14] .....	20
<b>Figura 2.4</b> – Célula fotovoltaica de silício [2] .....	26
<b>Figura 2.5</b> – Ligação covalente do átomo de silício [31] .....	26
<b>Figura 2.6</b> – Silício dopado: (a) impureza de antimônio pentavalente; (b) impureza de boro trivalente [31] .....	27
<b>Figura 2.7</b> – Diagrama do espectro solar AM1.5G (azul) evidenciando a absorção do silício monocristalino c-Si (verde) e o possível aumento de sua eficiência devido aos processos de conversão ascendente UC (bege) e conversão descendente DC (vermelho) [33] .....	28
<b>Figura 2.8</b> – Tabela periódica dos elementos, com destaque para as terras-raras [39] .....	29
<b>Figura 2.9</b> – Representação dos processos de conversão ascendente, por transferência de energia (ETU); absorção do estado excitado (AEE); sensibilização cooperativa (SC) e luminescência cooperativa (LC) [44] .....	34
<b>Figura 2.10</b> – Representação dos processos de Down-shifting para (a) sistema dopado apenas com um íon e (b) sistema codopado [48] .....	35
<b>Figura 2.11</b> – Representação dos processos de Quantum Cutting para (a) sistema dopado apenas com um íon e (b), (c) e (d) sistemas codopados [48] .....	36
<b>Figura 2.12</b> – Mecanismo de transferência de energia entre $Tb^{3+}$ e $Yb^{3+}$ [54] .....	38

<b>Figura 2.13</b> – Diagrama típico de níveis de energia do $\text{Er}^{3+}$ e os mecanismos de conversão ascendente [57] .....	41
<b>Figura 2.14</b> – Diagrama de níveis de energia do $\text{Eu}^{3+}$ e os mecanismos de conversão descendente [16] .....	43
<b>Figura 2.15</b> – Representação da oscilação plasmônica de uma esfera, mostrando o movimento da nuvem de elétrons na superfície do metal em relação ao núcleo [26] .....	44
<b>Figura 2.16</b> – Espectro de absorção de nanopartículas de ouro com diferentes tamanhos [43] .....	45
<b>Figura 2.17</b> – Modificação da posição das bandas de absorção dos plasmons superficiais para nanopartículas de prata com formas diferentes, em coloides [43]	46
<b>Figura 2.18</b> – Representação do efeito de campo local em torno de uma nanopartícula causado pela excitação de uma radiação externa .....	47
<b>Figura 2.19</b> – Representação das distâncias entre as nanopartículas e os íons de terras-raras [26] .....	48
<b>Figura 3.1</b> – Etapas de fabricação das amostras vítreas .....	50
<b>Figura 3.2</b> – (a) Balança de precisão e (b) béqueres para cada um dos reagentes químicos .....	51
<b>Figura 3.3</b> – Cadinho de platina .....	52
<b>Figura 3.4</b> – Forno utilizado para a fusão dos reagentes .....	52
<b>Figura 3.5</b> – Molde de latão .....	53
<b>Figura 3.6</b> – Cortadores de vidro .....	54
<b>Figura 3.7</b> – (a) Politriz e (b) lixa .....	54
<b>Figura 3.8</b> – Suspensão de alumina .....	55
<b>Figura 3.9</b> – Representação esquemática dos tratamentos térmicos para realizar a nucleação das nanopartículas metálicas [43] .....	56

<b>Figura 3.10</b> – Representação da nucleação das nanopartículas metálicas para o caso do $\text{AgNO}_3$ [43] .....	57
<b>Figura 3.11</b> – BWT - D1: Matriz .....	59
<b>Figura 3.12</b> – BWT - D2: 1% em peso $\text{Tb}_4\text{O}_7$ .....	59
<b>Figura 3.13</b> – BWT - D3: 2% em peso $\text{Tb}_4\text{O}_7$ e 5% em peso $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , após a refusão .....	59
<b>Figura 3.14</b> – BWT - D4: 1% em peso $\text{Tb}_4\text{O}_7$ e 3% em peso $\text{Yb}_2\text{O}_3$ .....	59
<b>Figura 3.15</b> – BWT - D5: 1% em peso $\text{Tb}_4\text{O}_7$ , 3% em peso $\text{Yb}_2\text{O}_3$ e 0,5% em peso $\text{AgNO}_3$ , com diferentes tempos de tratamento .....	60
<b>Figura 3.16</b> – BWT - D6: 1% em peso $\text{Tb}_4\text{O}_7$ , 3% em peso $\text{Yb}_2\text{O}_3$ e 1% em peso $\text{Au}_2\text{O}_3$ .....	60
<b>Figura 3.17</b> – BWT - U1: 2% em peso $\text{Er}_2\text{O}_3$ e 1% em peso $\text{Au}_2\text{O}_3$ , com diferentes tempos de tratamento .....	61
<b>Figura 3.18</b> – B1 - D1: 1% em peso $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .....	62
<b>Figura 3.19</b> – B1 - D2: 1% em peso $\text{Eu}_2\text{O}_3$ e 2% em peso $\text{AgNO}_3$ , com diferentes tempos de tratamento .....	62
<b>Figura 3.20</b> – Equipamentos para medição de absorção óptica .....	63
<b>Figura 3.21</b> – Vista superior dos equipamentos utilizados para medição de emissão óptica .....	65
<b>Figura 3.22</b> – Microscópio Eletrônico de Transmissão que pode ser utilizado para analisar nanopartículas metálicas [70] .....	66
<b>Figura 3.23</b> – Calorímetro de exploração diferencial do Laboratório de Materiais da Faculdade de Tecnologia de São Paulo [70] .....	67
<b>Figura 4.1</b> – Espectro de absorção óptica do sistema vítreo BWT dopado com $\text{Tb}_4\text{O}_7$ , $\text{Yb}_2\text{O}_3$ e $\text{AgNO}_3$ .....	70

<b>Figura 4.2</b> – Espectro de emissão óptica, na região do visível, do sistema vítreo BWT dopado com $Tb_4O_7$ , $Yb_2O_3$ e $AgNO_3$ .....	71
<b>Figura 4.3</b> – Espectro de emissão óptica, na região do infravermelho, do sistema vítreo BWT dopado com 1% em peso de $Tb_4O_7$ , 3% em peso de $Yb_2O_3$ e $AgNO_3$ ..	73
<b>Figura 4.4</b> – Curva de Calorimetria Exploratória Diferencial do sistema vítreo BWT	74
<b>Figura 4.5</b> – Espectro de absorção óptica do sistema vítreo BWT dopado com $Er_2O_3$ e $Au_2O_3$ .....	75
<b>Figura 4.6</b> – Amostra sem $Au_2O_3$ , em comparação com as amostras mais escuras com $Au_2O_3$ para diferentes tempos de tratamento .....	76
<b>Figura 4.7</b> – Espectro de emissão óptica, na região do visível, do sistema vítreo BWT dopado com $Er_2O_3$ e $Au_2O_3$ , para excitação de 1550 nm .....	76
<b>Figura 4.8</b> – Espectro de emissão óptica, na região do infravermelho, do sistema vítreo BWT dopado com $Er_2O_3$ e $Au_2O_3$ , para excitação de 980 nm .....	77
<b>Figura 4.9</b> – Espectro de absorção óptica do sistema vítreo BWT dopado com diferentes concentrações de $Er_2O_3$ .....	78
<b>Figura 4.10</b> – Espectro de emissão óptica do sistema vítreo BWT dopado com diferentes concentrações de $Er_2O_3$ .....	79
<b>Figura 4.11</b> – Arranjo experimental para medir a foto corrente de uma célula solar de silício cristalino, utilizando um conversor ascendente na parte de baixo da célula [59] .....	80
<b>Figura 4.12</b> – Espectro de absorção óptica do sistema vítreo B1 dopado com $Eu_2O_3$ e $AgNO_3$ .....	81
<b>Figura 4.13</b> – Espectro de emissão óptica, na região do visível, do sistema vítreo B1 dopado com $Eu_2O_3$ e $AgNO_3$ , para tratamento térmico de 12h .....	82
<b>Figura 4.14</b> – Espectro de emissão óptica, na região do visível, do sistema vítreo B1 dopado com $Eu_2O_3$ e $AgNO_3$ para tratamento térmico de 24h .....	83
<b>Figura 4.15</b> – Curva de Calorimetria Exploratória Diferencial do sistema vítreo B1	84

<b>Figura 4.16</b> – Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra com 1% em peso $\text{Eu}_2\text{O}_3$ e 2% em peso $\text{AgNO}_3$ tratada por 24 horas .....	85
<b>Figura 4.17</b> – Representação esquemática do arranjo para as caracterizações elétricas .....	86
<b>Figura 4.18</b> – Resultados de $I \times V$ para célula solar de silício, recoberta pelas amostras vítreas .....	87
<b>Figura 4.19</b> – Resultados de $I \times V$ para célula solar de GaP, recoberta pelas amostras vítreas .....	88

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1</b> – Óxidos formadores de vidro [16] .....	21
<b>Tabela 2.2</b> – Óxidos formadores de rede [16] .....	22
<b>Tabela 2.3</b> – Óxidos modificadores de rede [16] .....	22
<b>Tabela 2.4</b> – Óxidos intermediários [16] .....	23
<b>Tabela 2.5</b> – Comparação entre propriedades ópticas de alguns vidros [28] .....	24
<b>Tabela 2.6</b> – Íons trivalentes e estado fundamental dos elementos de terras-raras [43] .....	32
<b>Tabela 3.1</b> – Porcentagem em peso de dopantes do sistema vítreo BWT com $Tb^{3+}$ e $Yb^{3+}$ .....	49
<b>Tabela 3.2</b> – Porcentagem em peso de dopantes do sistema vítreo BWT com $Er^{3+}$ .....	50
<b>Tabela 3.3</b> – Porcentagem em peso de dopantes do sistema vítreo B1 com $Eu^{3+}$ ..	50
<b>Tabela 3.4</b> – Parâmetros de processo para a fabricação dos vidros de BWT com $Tb^{3+}$ e $Yb^{3+}$ .....	58
<b>Tabela 3.5</b> – Parâmetros de processo para a fabricação do vidro de BWT com $Er^{3+}$ .....	61
<b>Tabela 3.6</b> – Parâmetros de processo para a fabricação dos vidros de B1 com $Eu^{3+}$ .....	62
<b>Tabela 4.1</b> – Eficiência da célula solar de silício e o aumento da eficiência em relação à Matriz .....	88
<b>Tabela 4.2</b> – Eficiência da célula solar de GaP e o aumento da eficiência em relação à Matriz .....	89

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	14
<b>2 EMBASAMENTO TEÓRICO</b> .....	17
2.1 VIDROS .....	17
2.2 CRITÉRIOS PARA A FORMAÇÃO DE VIDROS .....	20
2.3 VIDROS DE TELURETO .....	23
2.4 CÉLULAS FOTOVOLTAICAS .....	25
2.5 ÍONS DE TERRAS-RARAS .....	29
2.6 CONVERSÃO ASCENDENTE E DESCENDENTE DE FREQUÊNCIAS .....	33
<b>2.6.1 Conversão Ascendente de Frequências</b> .....	33
<b>2.6.2 Conversão Descendente de Frequências</b> .....	34
2.7 TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA ENTRE Tb <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> E CONVERSÕES DE FREQUÊNCIA COM Er <sup>3+</sup> E COM Eu <sup>3+</sup> .....	37
<b>2.7.1 Transferência de Energia Entre Tb<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup></b> .....	37
<b>2.7.2 Conversão Ascendente de Frequência com Er<sup>3+</sup></b> .....	39
<b>2.7.3 Conversão Descendente de Frequência com Eu<sup>3+</sup></b> .....	42
2.8 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS .....	44
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	49
3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS VÍTREAS .....	49
3.2 AMOSTRAS VÍTREAS E PARÂMETROS DE PROCESSO .....	58
<b>3.2.1 Sistema vítreo BWT com Tb<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup></b> .....	58

<b>3.2.2 Sistema vítreo BWT com Er<sup>3+</sup></b> .....	60
<b>3.2.3 Sistema vítreo B1 com Eu<sup>3+</sup></b> .....	61
<b>3.3 MEDIDAS DE ABSORÇÃO ÓPTICA</b> .....	63
<b>3.4 MEDIDAS DE EMISSÃO ÓPTICA</b> .....	64
<b>3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO</b> .....	66
<b>3.6 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)</b> .....	67
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	69
4.1 SISTEMA BWT DOPADO COM Tb <sup>3+</sup> E Yb <sup>3+</sup> .....	69
4.2 SISTEMA BWT DOPADO COM Er <sup>3+</sup> .....	75
4.3 SISTEMA B1 DOPADO COM Eu <sup>3+</sup> .....	80
<b>5 CONCLUSÕES</b> .....	91
<b>6 PERSPECTIVAS FUTURAS</b> .....	93
<b>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	94

## 1 INTRODUÇÃO

O crescimento contínuo da população e do consumo de energia exige cada vez mais a busca por novas fontes de energia [1]. Atualmente são utilizadas diversas fontes para sua geração, mas que não são renováveis, como é o caso do petróleo, carvão, gás natural e urânio (em usinas termonucleares). Estas fontes estão se esgotando aos poucos, além de estarem causando problemas ambientais, como vazamentos de petróleo, emissão de poluentes e, de maneira menos frequente, porém devastadora, acidentes em usinas nucleares [2].

Diante do atual cenário, a procura por fontes de energia sustentáveis e renováveis se intensifica a cada ano. Entre as alternativas encontradas, destacam-se a energia solar (que pode ser utilizada para gerar aquecimento ou eletricidade), hidroelétrica, eólica, oceânica, geotérmica e de biomassa [2].

No âmbito da geração de energia elétrica, as células fotovoltaicas vêm ganhando cada vez mais destaque. Estes dispositivos aproveitam a energia luminosa solar para gerar eletricidade e não produzem lixo tóxico como no caso das usinas nucleares, não emitem poluentes como ocorre com as termoelétricas a gás ou carvão e não causam impactos ambientais como as hidroelétricas [3]. Nos sistemas de distribuição de eletricidade, as células solares poderiam desempenhar o papel de auxiliadora de usinas hidroelétricas e termoelétricas, diminuindo impactos ambientais e contribuindo para a diminuição da emissão de poluentes [4].

Apesar de suas grandes vantagens, as células solares convencionais apresentam baixa eficiência para a realização da conversão da energia luminosa solar em energia elétrica (inferior a 30%) [5]. Portanto, para que sua utilização seja feita de maneira adequada, devem ser desenvolvidos métodos para melhorar o seu rendimento.

Estudos vêm sendo realizados, sobre processos de conversão de frequências para melhorar a eficiência das células solares através do aproveitamento de fótons que não seriam utilizados no processo de geração de energia elétrica. Estes processos são chamados de conversão ascendente de frequências (upconversion, UC) e conversão descendente de frequências (downconversion, DC). Para a realização destes processos são utilizados materiais dopados com íons de terras-raras, mais comumente matrizes vítreas e cristalinas.

Ao longo dos anos as matrizes vítreas vêm ganhando espaço em áreas como ciência e tecnologia. Em optoeletrônica e fotônica (ciência que estuda a geração, transmissão, detecção e controle de fótons [6]), destacam-se as matrizes vítreas de óxidos de metais pesados (germanatos, teluretos, entre outros), por apresentarem altos índices de refração linear e não linear, boa solubilidade de íons de terras-raras [7], larga janela de transmissão cobrindo a região do visível até a do infravermelho médio, baixa energia de fônon, quando comparado com silicatos e boratos e processo de produção simples. Para os vidros de telureto, existem diversas aplicações nestas áreas, tais como lasers, amplificadores ópticos, sensores de infravermelho e mais recentemente em células solares de silício [8, 9].

Os processos de conversão ascendente e descendente de frequências, com objetivo de melhorar a eficiência de células solares, ocorrem através das transições eletrônicas dos íons de terras-raras, que foram incorporados à matriz vítrea. Estas transições permitem a conversão da frequência do espectro solar, possibilitando a conversão da energia dos fótons que não seriam utilizados pela célula, em energias aplicáveis a esta função.

O objetivo deste projeto é produzir e caracterizar materiais vítreos à base de telureto dopados com íons de terras-raras, para melhorar a eficiência das células fotovoltaicas convencionais, que apresentam baixa eficiência de conversão de energia solar em energia elétrica.

Este trabalho foi realizado no Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos da Faculdade de Tecnologia de São Paulo em colaboração com a Universidade de Pernambuco e o Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco – UFPE. A UFPE coordena o projeto do CNPq (edital 49/2013: Pesquisa Desenvolvimento e Inovação em Energia Solar Fotovoltaica e LEDS para Aplicações em Iluminação e Eficiência Energética) denominado “Nanofotônica em meios desordenados e vidros dopados com íons de terras-raras aplicada ao desenvolvimento de novos conceitos em células solares” através do qual foi concedida a bolsa de Iniciação Científica.

No referido projeto cabe a FATEC-SP pesquisar materiais vítreos adequados, contendo íons de terras-raras, para aperfeiçoar o desempenho de células fotovoltaicas convencionais. Cabe ressaltar ainda que a análise de vidros à base de telureto dopados com os íons de terras-raras  $Tb^{3+}/Yb^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  e  $Eu^{3+}$  e nanopartículas metálicas para aplicação em células solares é inédita.

O trabalho está disposto da seguinte forma: no Capítulo 2 são apresentados os fundamentos teóricos, que fornecem as bases para o entendimento do projeto. São abordados tópicos como os vidros, os critérios para a sua formação, células fotovoltaicas e os processos de conversão de frequências utilizados para melhorar a sua eficiência.

O Capítulo 3 apresenta os materiais e métodos utilizados para preparar as amostras vítreas, os parâmetros de processo adotados e as técnicas empregadas para realizar as caracterizações: medidas de absorção e emissão óptica, Microscopia Eletrônica de Transmissão e Calorimetria Exploratória Diferencial.

No Capítulo 4 são mostrados os resultados e discussões. O Capítulo 5 apresenta as conclusões do trabalho e finalmente no Capítulo 6 são mostradas as referências bibliográficas consultadas.

## 2 EMBASAMENTO TEÓRICO

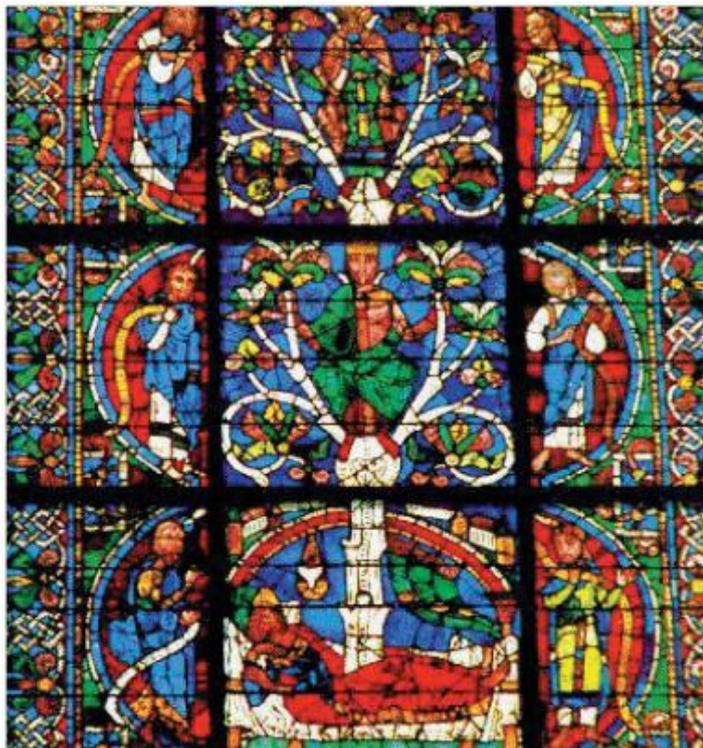
### 2.1 VIDROS

Os vidros são utilizados pelos seres humanos desde a Idade da Pedra, onde a Obsidiana, que é um vidro natural, formado devido às atividades vulcânicas, era empregada para formar a ponta de armas de caça. A data em que foi descoberto o processo de fabricação do vidro não é precisa, mas as peças mais antigas, encontradas por pesquisadores no Egito, possivelmente foram produzidas antes de 5000 a.C. Estas peças eram utilizadas para construir colares e pulseiras e foram encontradas nos túmulos dos antigos faraós [10].

Por definição, “vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material inorgânico, orgânico ou metálico, formado por qualquer técnica, que exibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro” [11].

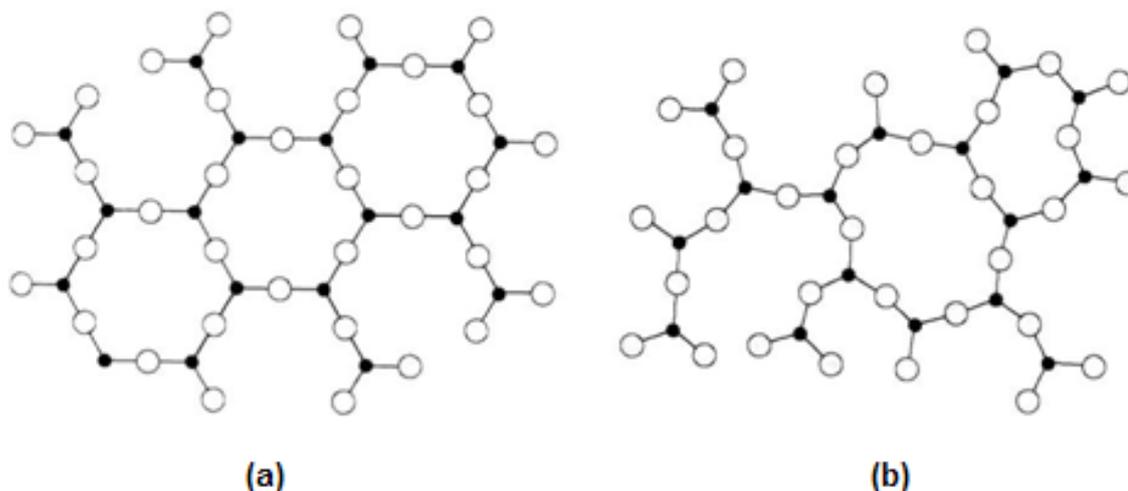
Inicialmente as aplicações dos vidros eram basicamente utilitárias, porém isto começou a mudar na Idade Antiga quando o Império Romano começou a aprimorar a maneira de se trabalhar com os vidros. No final da Idade Média se destacou a produção de vidros para utilização em vitrais de igrejas e catedrais. A figura 2.1 mostra um vitral da Idade Média.

Na Idade Moderna é possível ressaltar o livro *L'Arte Vetraria* (a arte do vidro), escrito por Antonio Neri, que documentava a fabricação dos vidros. Nos tempos contemporâneos ocorreram evoluções nas formas de fabricação e aplicação dos vidros, nas quais se destacam os primeiros estudos realizados em 1881 sobre as propriedades e a composição dos vidros para a construção de instrumentos ópticos e também, a publicação feita em 1932 no *Journal of American Chemical Society*, por W. H. Zachariasen, chamada de “*The Atomic Arrangement in Glass*” (O Arranjo Atômico em Vidros), na qual era mostrada a hipótese da rede aleatória e as regras para a formação de vidros [12].



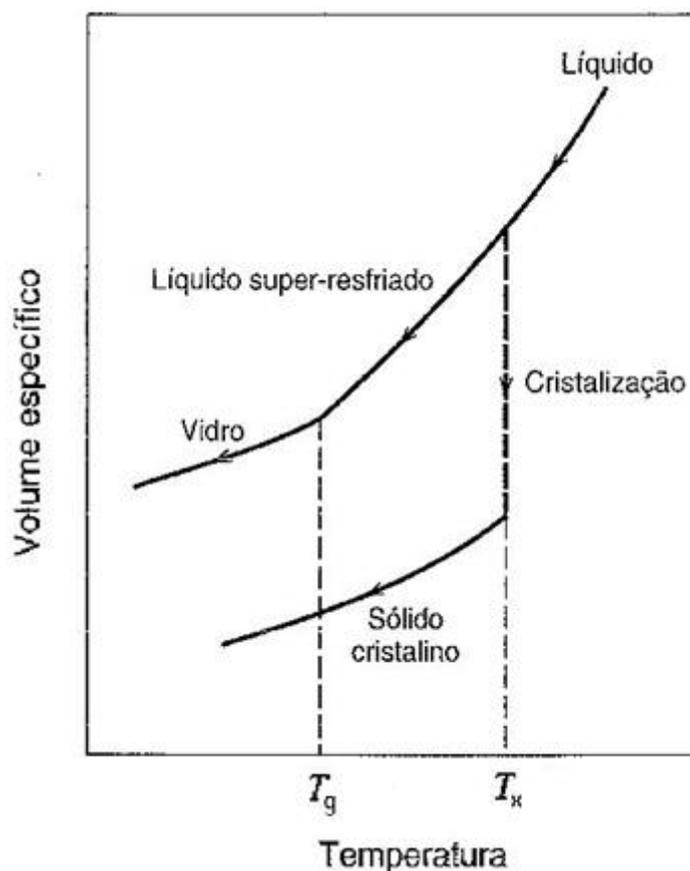
**Figura 2.1** – Vitral da Catedral de Chartres, na França. A figura representa a genealogia de Cristo [12].

Atualmente os vidros podem ser fabricados de diversas maneiras, entre as quais se destacam a fusão seguida de resfriamento rápido (melt-quenching), o sol-gel e o sputtering. Entre estas técnicas a mais utilizada é a melt-quenching, na qual um material aquecido, de maneira que fique em estado líquido, é super-resfriado de modo que não ocorra a formação de cristais, ou seja, que a estrutura do material fique amorfa ou desordenada [13]. A diferença entre uma estrutura ordenada e uma estrutura desordenada pode ser vista na figura 2.2.



**Figura 2.2** – Representação bidimensional de: a) estrutura ordenada de um cristal e b) estrutura desordenada de um material amorfo [13].

A formação de vidros através da técnica melt-quenching pode ser demonstrada através da figura 2.3, utilizando um gráfico do volume em função da temperatura. Sua formação ocorre quando um material em estado líquido é resfriado de forma que não aconteça cristalização. Iniciando a análise desse gráfico do ponto de maior temperatura e maior volume, encontramos o material em estado líquido. Com a diminuição da temperatura vemos uma diminuição proporcional do volume até a temperatura de cristalização ( $T_x$ ), neste ponto podem ser tomados dois caminhos diferentes. Pelo caminho de cristalização, caso o líquido não seja super-resfriado o volume do material diminui abruptamente enquanto que a temperatura permanece constante, nesta etapa ocorre a solidificação do material que em seguida se torna um cristal. Pelo outro caminho, se o líquido sofrer um super-resfriamento, seu volume continuará a diminuir proporcionalmente com a temperatura, até que seja alcançada a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), abaixo da qual o material se torna um vidro [10]. O valor de  $T_g$  é importante para realizar o tratamento térmico do vidro.



**Figura 2.3** – Dependência do volume específico (volume por unidade de massa) em relação à temperatura para materiais cristalinos e amorfos [14].

Os aperfeiçoamentos que ocorreram aos vidros e aos seus processos de fabricação durante os séculos se deram por diversos motivos, entre os quais o de maior importância está associado a uma característica destes materiais, que é a de transmitir a luz. Com exceção dos líquidos, naturalmente a maioria dos materiais não transmitem luz, como os líquidos não possuem as propriedades físicas que desejamos, ocorre uma inclinação a valorizarmos os materiais que possuem esta propriedade, como cristais, diamantes e os próprios vidros [11].

## 2.2 CRITÉRIOS PARA A FORMAÇÃO DE VIDROS

No ano de 1926 um passo importante foi dado na direção de uma melhor compreensão dos vidros através de Goldschmidt, que deu início às primeiras tentativas de relacionar estruturalmente sua formação. Ele mostrou que, para óxidos

vítreos, a razão entre o raio iônico do ânion e o raio iônico do cátion com o qual estava coordenado, compreende um intervalo entre 0,2 - 0,4, que corresponde às coordenações triangulares e tetraédricas [15].

A concepção de Goldschmidt estimulou o importante trabalho, realizado por Zachariassen no ano de 1932, sobre a formação dos vidros. De acordo com este trabalho, para que um óxido vítreo de fórmula  $A_mO_n$  se torne um vidro é necessário que [15]:

- (1) O átomo de oxigênio pode ser ligado a não mais que dois átomos A.
- (2) O número de átomos de oxigênio circundando os átomos A deve ser baixo.
- (3) Os poliedros de oxigênio compartilham somente os vértices entre si e nenhuma aresta ou face.
- (4) Ao menos três vértices em cada poliedro precisam ser compartilhados com outros poliedros.

As condições acima indicam que apenas uma pequena quantidade dos óxidos consegue formar vidros. Entre os quais estão os óxidos formados pelas famílias IVA e VIA da tabela periódica e os mostrados na tabela 2.1 [16].

**Tabela 2.1** – Óxidos formadores de vidro [16].

<b>Óxidos</b>	SiO <sub>2</sub>	GeO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	BaO	MgO	PbO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
<b>Nº de coordenação dos Cátions</b>	4	4	3	2	2	2	2	1	1

Os cátions que conseguem formar vidros podem ser divididos em três classes, mostradas nas tabelas a seguir:

- Formadores de rede: que conseguem produzir vidros sem a presença de outros reagentes.
- Modificadores de rede: que não formam vidros sozinhos, mas podem entrar nos espaços vazios do reticulado.
- Intermediários: que podem entrar no reticulado do vidro na presença de um formador de rede.

Tabela 2.2 – Óxidos formadores de rede [16].

Óxidos	Nº de coordenação dos Cátions	Óxidos	Nº de coordenação dos Cátions
PbO	2	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4
GeO <sub>2</sub>	4	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4
SiO <sub>2</sub>	4	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4	ZrO <sub>2</sub>	6

Tabela 2.3 – Óxidos modificadores de rede [16].

Óxidos	Nº de coordenação dos Cátions	Óxidos	Nº de coordenação dos Cátions	Óxidos	Nº de coordenação dos Cátions
ScO <sub>5</sub>	6	PbO <sub>2</sub>	6	SrO	8
La <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7	MgO	6	CdO	4
Y <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8	Li <sub>2</sub> O	4	Na <sub>2</sub> O	6
SnO <sub>2</sub>	6	PbO	4	K <sub>2</sub> O	9
Ga <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6	ZnO	4	Rb <sub>2</sub> O	10
In <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6	BaO	8	HgO	6
ThO <sub>4</sub>	12	CaO	8	Cs <sub>2</sub> O	12

Tabela 2.4 – Óxidos intermediários [16].

Óxidos	Nº de coordenação dos Cátions	Óxidos	Nº de coordenação dos Cátions
TiO <sub>2</sub>	6	ZrO <sub>2</sub>	4
PbO	2	CdO	4
ZnO	2	Ga <sub>2</sub> O	4
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4
ThO <sub>2</sub>	8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4
BeO	4		

### 2.3 VIDROS DE TELURETO

Os vidros são materiais que ao longo dos anos vêm ganhando maior aplicação na ciência moderna e tecnologia, devido às suas propriedades ópticas [17].

Os vidros à base de telureto (composto formado por telúrio e um elemento mais eletropositivo) começaram a ser estudados inicialmente por Stanworth nos anos 50, devido aos interesses ligados à sua aplicação em lasers e dispositivos ópticos [18].

Ao longo dos anos as propriedades estruturais, elétricas e ópticas destes vidros vêm sendo analisadas, com o objetivo de se obterem novas aplicações tecnológicas [19].

Vidros de telureto possuem como característica, região de transmissão larga (0,35 ~ 0,5  $\mu\text{m}$ ), baixa energia de fônons ( $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ ), alto índice de refração (1,8 ~ 2,3), boa estabilidade química, térmica e mecânica, baixa capacidade de cristalização, baixo ponto de fusão ( $\sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ), baixa temperatura de transformação vítrea (310 ~ 360  $^\circ\text{C}$ ) e excelente solubilidade de íons de terras-raras [17, 20, 21, 22, 23, 24, 25].

Devido as suas propriedades, os vidros de telureto apresentam aplicações em dispositivos ópticos, fibras ópticas, dispositivos para sistemas de comunicação, dispositivos fotônicos, eletroquímicos e optoeletrônicos [18, 24, 26].

O óxido de telúrio não é um formador de vidro típico, a formação do vidro exige a presença de outros componentes. Quando estes componentes são óxidos de metais pesados, os vidros de telúrio são reforçados, proporcionando o aparecimento de propriedades interessantes [22, 25].

Os óxidos de metais pesados proporcionam o aumento dos índices de refração linear e não linear destes vidros. Um alto índice de refração linear aumenta a correção do campo local, no ponto em que estão as terras-raras, levando a grandes probabilidades de transições radioativas [27].

Em comparação com outros vidros, apesar dos teluretos possuírem energia de fônon maior que vidros de fluoreto, calcogeneto e cloreto, os teluretos possuem mais aplicações, devido à sua maior durabilidade química e melhor compatibilidade com outros óxidos que formam vidros. Em comparação com os materiais anteriores, os vidros de óxidos possuem como vantagem alta durabilidade química e boa estabilidade térmica, sendo que os teluretos possuem a menor energia de fônon entre eles [20, 25]. Na tabela 2.5 são apresentadas algumas propriedades de vidros de telureto em comparação com vidros de silicato e germanato (este último possui aplicações semelhantes às dos teluretos).

**Tabela 2.5** – Comparação entre propriedades ópticas de alguns vidros [28].

Propriedades ópticas	Telureto	Sílica	Germanato
Índice de refração (589.9 nm)	1,8 ~ 2,3	1,46	2,0
Transmissão ( $\mu\text{m}$ )	0,35 ~ 6,5	0,2 ~ 2,5	0,4 ~ 4,5
Energia de fônon ( $\text{cm}^{-1}$ )	600	1000	800

A tabela 2.5 mostra que o índice de refração dos vidros de telureto é alto, a janela de transmissão é larga e a energia de fônon é baixa.

O alto índice de refração dos vidros de telureto é consequência da alta polarizabilidade dos íons de telúrio. Essa propriedade é importante para dispositivos ópticos [22, 28].

A janela de transmissão bastante ampla proporciona uma transparência nas regiões do visível ao infravermelho médio, possibilitando uma gama maior de aplicações [22, 28, 29].

A energia de fônon menor resulta em menores taxas de transições não radioativas entre níveis de terras-raras adjacentes, possibilitando a fluorescência a partir de níveis de energia adicionais, que não são possíveis em vidros de sílica [20]. Materiais com baixa energia de fônon se apresentam como mais eficientes para uso em processos de conversão ascendente nos quais há emissão de luz com comprimento de onda menor do que o da radiação incidente.

## 2.4 CÉLULAS FOTOVOLTAICAS

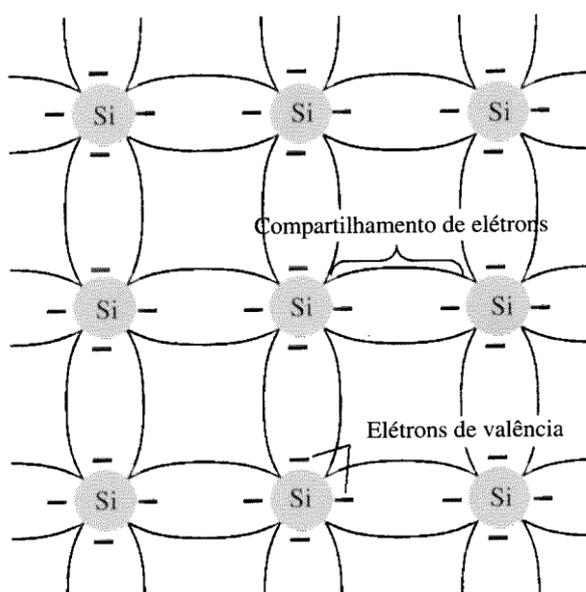
As células fotovoltaicas são dispositivos que conseguem transformar a energia luminosa solar em energia elétrica através do efeito fotovoltaico [4]. Este efeito ocorre quando a energia radiante emitida pelo sol atinge a junção de materiais semicondutores que possuem propriedades específicas, dando origem a uma diferença de potencial. Se a junção possuir dois eletrodos e entre eles houver um caminho elétrico, ocorrerá a passagem de corrente elétrica [2].

Existem diversos materiais que podem ser utilizados para a formação da região semicondutora de uma célula fotovoltaica. O silício é o mais empregado, uma vez que este é encontrado em grande quantidade além de possuir preço baixo [2]. A figura 2.4 mostra uma célula fotovoltaica feita de silício.



**Figura 2.4** – Célula fotovoltaica de silício [2].

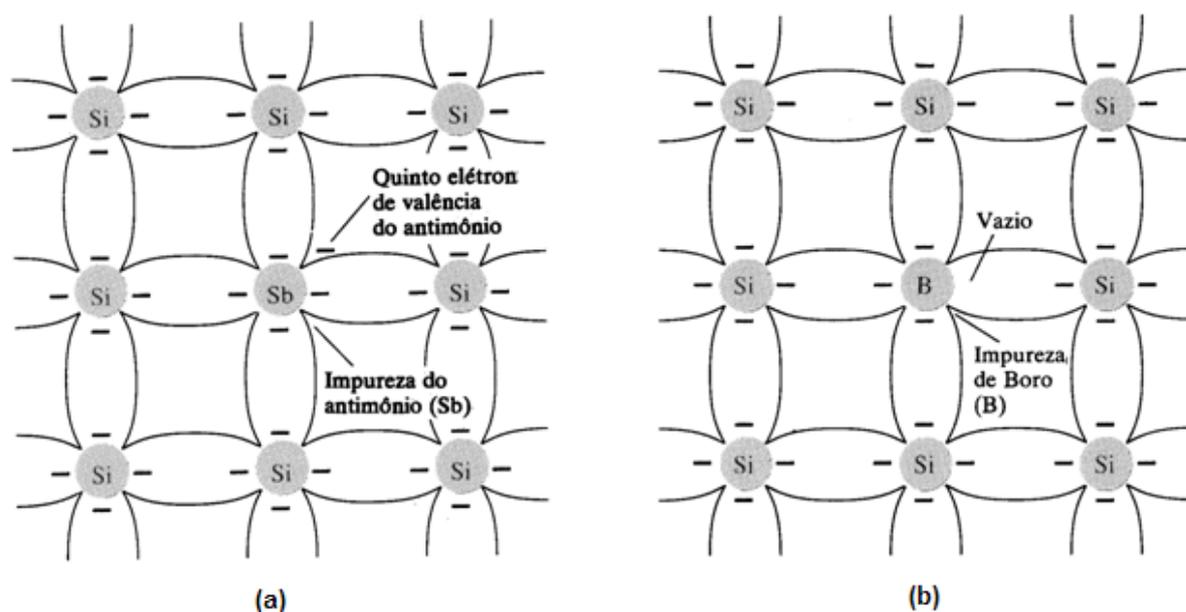
No entanto, o silício não é um bom condutor de eletricidade devido as suas ligações químicas. O átomo de silício possui quatorze elétrons, sendo que quatro deles estão na camada de valência. Em um cristal puro de silício os quatro elétrons de valência formam uma ligação covalente com os átomos do material, como pode ser visto na figura 2.5. As fortes ligações covalentes são as responsáveis pela dificuldade da formação de corrente elétrica. Para resolver este problema são acrescentadas impurezas, que modificam as propriedades do material [30, 31].



**Figura 2.5** – Ligação covalente do átomo de silício [31].

As impurezas utilizadas são átomos que possuem cinco elétrons na camada de valência (pentavalentes) ou que possuem três elétrons na camada de valência

(trivalentes). As inserções de impurezas no semiconductor proporcionam o aparecimento de elétrons que não fazem a ligação covalente e lacunas ou vazios, como pode ser visto na figura 2.6 [31].



**Figura 2.6** – Silício dopado: (a) impureza de antimônio pentavalente; (b) impureza de boro trivalente [31].

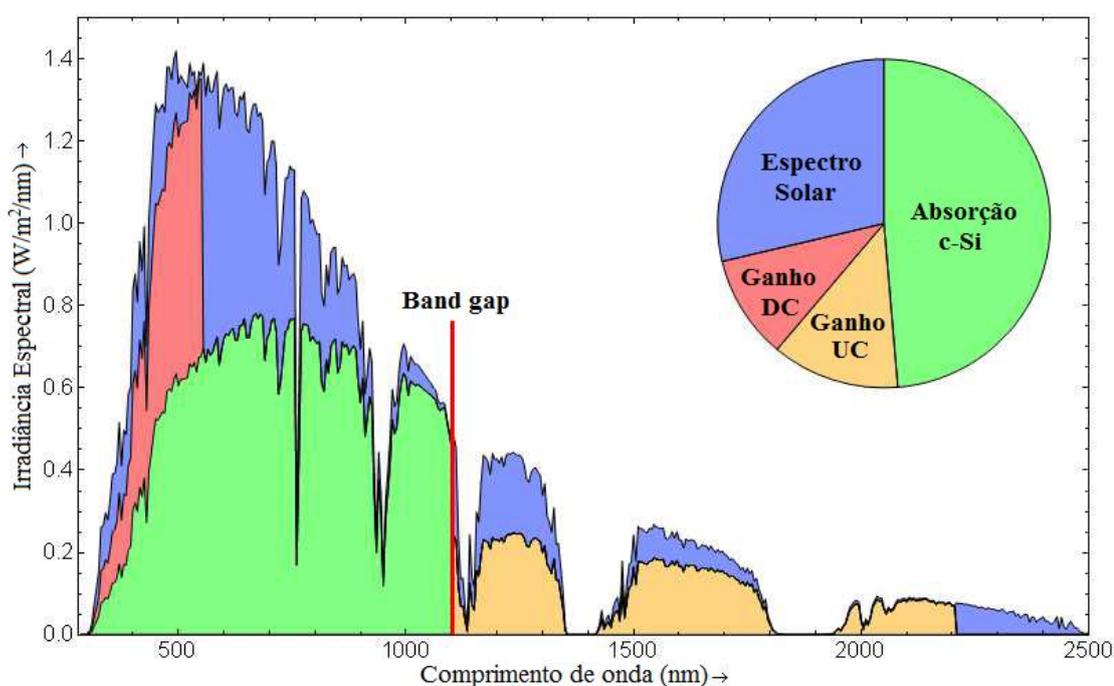
As impurezas pentavalentes permitem que os elétrons se tornem livres com uma baixa energia e este tipo de silício recebe o nome de tipo N. As impurezas trivalentes, por sua vez, formam lacunas livres mais facilmente e este tipo de silício recebe o nome de tipo P. Quando o silício tipo N é unido ao tipo P, forma-se uma junção PN, que ao ser exposta à luz solar dá origem ao par elétron-lacuna, que flui para lados opostos da junção, iniciando uma corrente elétrica [30].

A luz solar fornece uma energia de aproximadamente  $1\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$  [3], no entanto somente uma parte desta é aproveitada pela célula fotovoltaica. Isto porque, para que ocorra o efeito fotovoltaico é necessária a incidência de uma energia apropriada. Se a luz incidente fornece uma energia muito baixa, acontece sua travessia pelo material sem que ocorra absorção, se a energia fornecida for maior que a necessária, ocorre aquecimento [32].

Como consequência, as células fotovoltaicas apresentam baixa eficiência de conversão luminosa em elétrica. Na célula solar de silício monocristalino (c-Si) o

rendimento é de aproximadamente 25%, o que faz com que grande parte da energia do sol não seja aproveitada [5]. Para resolver esse problema estão sendo desenvolvidas técnicas, dispositivos e estudos sobre novos materiais para o referido fim.

Dois processos que podem ser destacados para melhorar a eficiência de células solares são os de conversão ascendente e conversão descendente de frequências. Na figura 2.7 é possível observar o aumento do aproveitamento da energia de um espectro solar AM1.5G (padrão Air Mass 1.5 Global) para uma célula solar de silício monocristalino (c-Si) utilizando os processos de conversão ascendente e conversão descendente de frequências.



**Figura 2.7** – Diagrama do espectro solar AM1.5G (azul) evidenciando a absorção do silício monocristalino c-Si (verde) e o possível aumento de sua eficiência devido aos processos de conversão ascendente UC (bege) e conversão descendente DC (vermelho) [33].

O aumento da eficiência através da conversão ascendente ocorre devido ao aproveitamento da energia solar que seria perdida após atravessar a célula fotovoltaica sem provocar a geração do par elétron-lacuna. Por outro lado a conversão descendente aproveita a parte de maior energia do espectro solar, minimizando, desta forma, as perdas devido ao aquecimento [34, 35].

## 2.5 ÍONS DE TERRAS-RARAS

A existência dos elementos de terras-raras é conhecida desde 1787, devido ao sueco Carl Axel Arrhenius, que descobriu um minério escuro, a itterbia ou gadolinita (silicato natural de berílio, ferro e ítrio monoclínico, o qual é fonte de terras-raras), na pequena região de Ytterby, na Suécia. Devido às dificuldades da época em se obter terras-raras puras, estes materiais foram pouco explorados, sendo que sua descoberta completa somente ocorreu em 1913, devido ao uso de espectrografia de raios x, pelo físico inglês Henry Moseley [36, 37].

As terras-raras são um grupo de 17 elementos metálicos, segundo a Comissão de Nomenclatura em Química Inorgânica da IUPAC (União Internacional da Química Pura e Aplicada) são eles: escândio (Sc,  $Z = 21$ ), ítrio (Y,  $Z = 39$ ), e o grupo de 15 elementos que vai do lantânio (La,  $Z = 57$ ) ao lutécio (Lu,  $Z = 71$ ) na tabela periódica [38], como pode ser visto na figura 2.8.

Diagrama da tabela periódica com destaque para as terras-raras. Um retângulo vermelho envolve os elementos Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu. Uma seta verde aponta para a linha dos Lantanídeos.

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

Figura 2.8 – Tabela periódica dos elementos, com destaque para as terras-raras [39].

A denominação terras-raras se deve a forma como estes elementos foram descobertos, pois ocorriam em óxidos, que antigamente eram chamados de “terras” e por serem inicialmente encontrados em apenas alguns minerais, na qual a sua

separação era considerada complexa, foram tratados como raros. Atualmente se sabe que estes elementos não são tão raros quanto se pensava, alguns deles são mais abundantes que certos metais, como o cobre, chumbo, ouro e platina [36, 38, 39, 40].

As principais aplicações das terras-raras são: ímãs permanentes, circuitos eletroeletrônicos, catalisadores de gases de escapamento, equipamentos de laser, telefones celulares, corantes em vidros e cerâmicas, lentes de alta refração e ligas metálicas [37]. Aplicações mais recentes vêm ocorrendo no campo da biofotônica (área que utiliza a luz como ferramenta para processos relacionados às ciências da vida), entre as quais se destacam as imagens biológicas, biossensoriamento, diagnósticos ópticos, e terapias de luz. No campo da coleta de energia e telecomunicações as terras-raras estão sendo utilizadas para realizar processos de conversão ascendente de descendente e assim melhorar a eficiência de células solares e gerar novas fontes de luz [41].

No âmbito das novas tecnologias energéticas está sendo explorada a luminescência proveniente dos materiais dopados com íons de terras-raras. No entanto, nem todos os elementos de terras-raras apresentam luminescência quando inseridos em algum material. Os elementos opticamente inativos, ou seja, que não emitem luz quando colocados em determinados materiais são: escândio, ítrio, lantânio e lutécio. A inatividade óptica ocorre com o escândio e o ítrio, devido às suas subcamadas incompletas, 3d e 4d respectivamente, que são externas, fazendo com que participem das ligações químicas; no caso do lantânio se deve a inexistência de elétrons na camada 4f e ao lutécio ocorre porque este possui a subcamada 4f completamente ocupada por elétrons. Por outro lado, os outros elementos de terras-raras apresentam os níveis 4f desocupados, possibilitando que ocorram transições eletrônicas e conseqüentemente luminescência, à qual se estende, no espectro eletromagnético, do ultravioleta ao infravermelho próximo [12, 42].

As terras-raras, quando incorporadas em materiais, normalmente formam cátions trivalentes, que são sua forma mais estável termodinamicamente. No entanto algumas das terras-raras podem apresentar os estados bivalente ou tetravalente, ocorrendo deste modo, o aparecimento de espectros diferentes [12, 36, 38].

Os íons de terras-raras apresentam uma configuração eletrônica inicialmente igual à de um átomo de xenônio, porém com a adição de mais alguns elétrons nas

camadas eletrônicas exteriores. A distribuição eletrônica do xenônio (Xe,  $Z = 54$ ) segundo a ordem geométrica (ordenação crescente de níveis energéticos) é apresentada a seguir [43]:



A estrutura eletrônica das terras-raras permite que estes elementos formem uma classe única, na qual os orbitais 5d e 4f são mais estáveis devido ao nível 6s estar ocupado por dois elétrons. Na série das terras-raras, enquanto que as configurações externas variam sensivelmente  $6s^2$  ou  $5d^1 6s^2$ , formando uma espécie de “blindagem”, os orbitais 4f são preenchidos até sua capacidade de quatorze elétrons [38]. Nos casos em que a camada 4f não está completamente preenchida, os elétrons podem ser levados através da absorção de radiação eletromagnética para estes níveis incompletos. São através destas transições eletrônicas que ocorre a aparecimento dos espectros de absorção e emissão das terras-raras, responsáveis pela sua luminescência. Devido à “blindagem” por causa das camadas mais externas, as transições eletrônicas que ocorrem são mais estreitas e não acontecem grandes variações de níveis de energia devido à variação do hospedeiro dos íons de terras-raras [43, 44]. Na tabela 2.6 são mostrados os íons de terras-raras com o número de elétrons na camada 4f e seu estado fundamental.

**Tabela 2.6** – Íons trivalentes e estado fundamental dos elementos de terras-raras [43].

Número Atômico	Íon de terra-rara	Número de elétrons na camada 4f	Estado Fundamental
58	Cério, Ce <sup>3+</sup>	1	<sup>2</sup> F <sub>5/2</sub>
59	Praseodímio, Pr <sup>3+</sup>	2	<sup>3</sup> H <sub>4</sub>
60	Neodímio, Nd <sup>3+</sup>	3	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>
61	Promécio, Pm <sup>3+</sup>	4	<sup>5</sup> I <sub>4</sub>
62	Samário, Sm <sup>3+</sup>	5	<sup>6</sup> H <sub>5/2</sub>
63	Európio, Eu <sup>3+</sup>	6	<sup>7</sup> F <sub>0</sub>
64	Gadolínio, Gd <sup>3+</sup>	7	<sup>8</sup> S <sub>7/2</sub>
65	Térbio, Tb <sup>3+</sup>	8	<sup>7</sup> F <sub>6</sub>
66	Disprósio, Dy <sup>3+</sup>	9	<sup>6</sup> H <sub>15/2</sub>
67	Hólmio, Ho <sup>3+</sup>	10	<sup>5</sup> I <sub>8</sub>
68	Érbio, Er <sup>3+</sup>	11	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>
69	Túlio, Tm <sup>3+</sup>	12	<sup>3</sup> H <sub>6</sub>
70	Itérbio, Yb <sup>3+</sup>	13	<sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>
71	Lutécio, Lu <sup>3+</sup>	14	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>

Os estados eletrônicos dos íons de terras-raras podem ser representados através da nomenclatura dos níveis de energia [43]:

$$^{2S+1}L_J$$

Onde,

L: é o número quântico orbitais totais, podendo assumir os valores L = 0, 1, 2, 3, 4, 5..., os quais são representados pelas letras S, P, D, F, G..., respectivamente.

2S+1: é a multiplicidade do nível de energia devido às orientações possíveis do spin resultante.

J: é o momento angular total, ou seja, J = L + S.

## 2.6 CONVERSÃO ASCENDENTE E DESCENDENTE DE FREQUÊNCIAS

A utilização de forma eficiente da radiação eletromagnética solar como fonte de energia elétrica através de células fotovoltaicas vem sendo estudada ao longo dos anos.

No entanto, para o caso das células de silício monocristalino o rendimento precisa ser melhorado. Isto porque, parte da radiação que entra no dispositivo é absorvida, criando o par elétron-lacuna, responsável pela corrente elétrica [45] e parte é perdida devido à basicamente dois fatores: o primeiro é causado por fótons com energia insuficiente para excitar o semicondutor e gerar o par elétron-lacuna e o segundo é causado por fótons de alta energia que após gerar o par elétron-lacuna provocam aquecimento [46].

Desta forma, a limitação das células solares se deve à ineficiência no aproveitamento da energia do espectro solar. Para resolver este problema, podem ser destacados dois métodos, que utilizam materiais dopados com íons de terras raras, para converter a energia destes fótons em uma energia útil para a geração de eletricidade: a conversão ascendente e a conversão descendente de frequências.

### 2.6.1 Conversão Ascendente de Frequências

A conversão ascendente de frequências é uma técnica utilizada para aproveitar os fótons com energia insuficiente para gerar o par elétron-lacuna. Neste processo, com a absorção de no mínimo dois fótons com energias mais baixas é possível emitir um fóton com energia mais alta [47].

O processo de conversão ascendente pode ocorrer através de diversos mecanismos, entre os quais se destacam quatro, por causa de suas emissões na região do visível. A figura 2.9 mostra estes quatro processos, que são explicados a seguir:

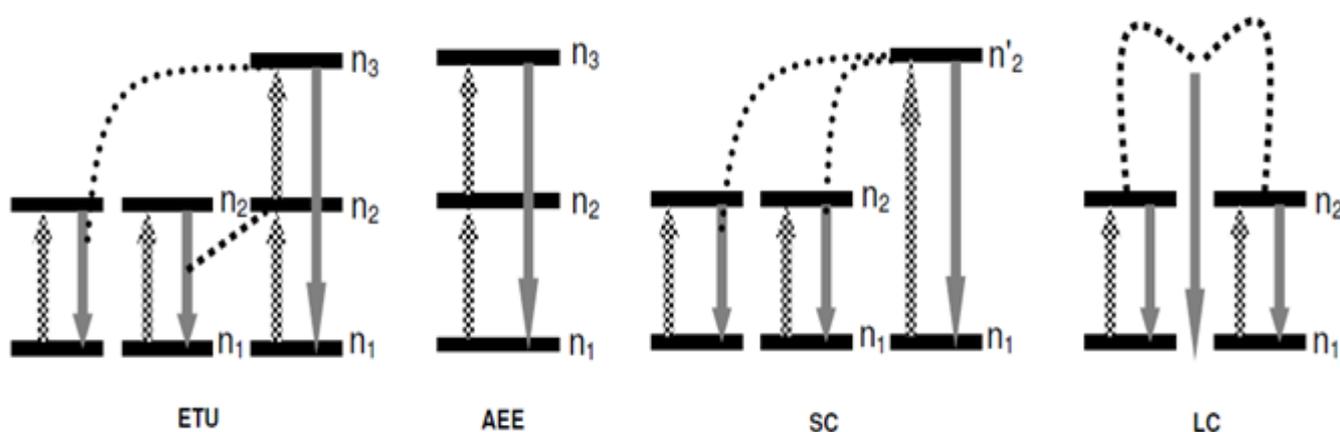
**Conversão Ascendente por Transferência de Energia (ETU - Energy Transfer Upconversion):** neste processo ocorrem interações entre dois ou mais íons distintos. O primeiro íon é excitado por um fóton do nível ( $n_1$ ) para o nível ( $n_2$ ), podendo interagir com um segundo íon também no nível ( $n_2$ ). Se um destes íons decair para o nível ( $n_1$ ), sua energia pode ser transferida ao outro, levando-o para o

nível ( $n_3$ ). No nível ( $n_3$ ) pode ocorrer a emissão de um fóton com energia maior que a do fóton de excitação [44].

**Absorção do Estado Excitado (AEE):** este processo ocorre apenas com um íon, que é excitado sequencialmente por dois fótons. Com a absorção do primeiro fóton, o íon é levado do estado fundamental ( $n_1$ ) para o nível ( $n_2$ ). Em seguida, com a absorção do segundo fóton o íon passa para o nível ( $n_3$ ), de onde ocorre a emissão do fóton de maior energia, através do decaimento para o nível ( $n_1$ ) [44].

**Sensibilização Cooperativa (SC):** neste caso dois íons que estão no nível ( $n_2$ ) ao decaírem simultaneamente para o nível ( $n_1$ ) transferem energia para um terceiro íon. O terceiro íon ao absorver esta energia é promovido para o nível ( $n'_2$ ) de maior energia que o nível ( $n_2$ ), de onde ocorre o decaimento para o nível ( $n_1$ ) com a emissão do fóton de maior energia [48].

**Luminescência Cooperativa (LC):** neste mecanismo dois íons que se encontram no nível ( $n_2$ ) decaem ao mesmo tempo para o nível ( $n_1$ ) emitindo um fóton com o dobro de energia da transição de um único íon [49].



**Figura 2.9** – Representação dos processos de conversão ascendente, por transferência de energia (ETU); absorção do estado excitado (AEE); sensibilização cooperativa (SC) e luminescência cooperativa (LC) [44].

## 2.6.2 Conversão Descendente de Frequências

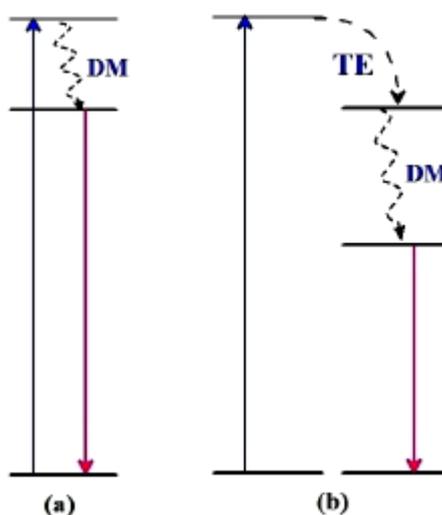
A conversão descendente de frequências é uma técnica capaz de minimizar as perdas por aquecimento, que ocorrem por causa de fótons de alta energia [35].

Neste processo, os fótons de alta energia são convertidos em fótons com energias mais baixas [50]. Podem ser destacados dois processos de conversão descendente:

**Down-shifting:** neste processo um fóton de alta energia é absorvido e um fóton de baixa energia é emitido. Na figura 2.10 são mostrados dois processos de down-shifting.

O processo da figura 2.10(a) representa um sistema dopado apenas com um íon. Após este íon ter absorvido um fóton de alta energia e ser levado para um nível de maior energia, ocorre um decaimento multifônon (DM), seguido de um decaimento com a emissão de um fóton com energia menor que a absorvida inicialmente [48].

No processo da figura 2.10(b) é representado um sistema codopado. Quando um íon absorve um fóton de alta energia, este é levado para um nível maior. Posteriormente ocorre um processo de transferência de energia (TE) com outro íon, seguido de um decaimento multifônon (DM) não radiativo, que termina com a emissão de um fóton de menor energia [48].



**Figura 2.10** – Representação dos processos de Down-shifting para (a) sistema dopado apenas com um íon e (b) sistema codopado [48].

**Quantum Cutting:** neste mecanismo um fóton de alta energia é convertido em dois ou mais fótons de baixa energia. Na figura 2.11 são mostrados quatro processos de Quantum Cutting.

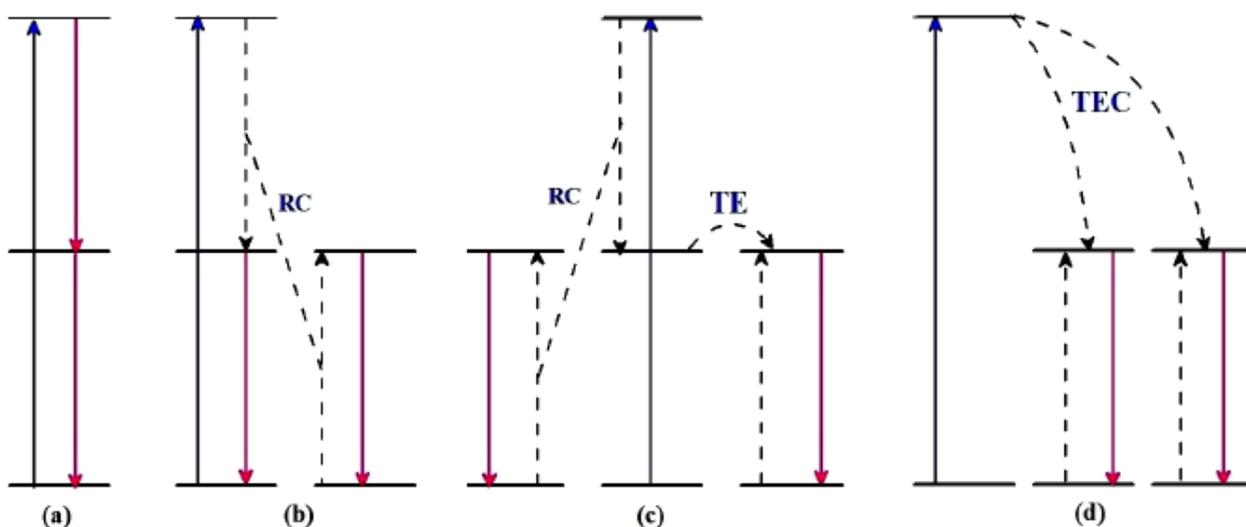
O processo da figura 2.11(a) representa um sistema dopado apenas com um íon. Com a absorção de um fóton de alta energia, este íon é levado para um nível de

maior energia. Neste nível é possível haver a emissão de dois fótons seguidos com energia menor [48].

Os sistemas codopados apresentam uma quantidade de mecanismos maior. Na figura 2.11(b) é representado um processo em que ocorre relaxação cruzada (RC). Na relaxação cruzada um íon que foi excitado e se encontra num nível de energia maior, transfere parte de sua energia para outro íon em estado fundamental [51]. Ambos os íons fazem transições para níveis intermediários, de onde ocorrem emissões de fótons com energia menor [48].

A figura 2.11(c) mostra o processo de transferência de energia em duas etapas. Na primeira um íon que se encontra num nível de energia maior, transfere parte de sua energia para outro íon num estado fundamental, através de relaxação cruzada (RC). O íon que transferiu a energia ainda se encontra excitado e pode transferir o resto de sua energia para um segundo íon que se encontre num estado fundamental, através de um processo de transferência de energia (TE). Os dois íons que se encontravam no estado fundamental e foram excitados, agora podem emitir fótons com menor energia [48].

O mecanismo mostrado na figura 2.11(d) apresenta o processo de transferência de energia cooperativa (TEC), na qual um íon que se encontra num nível de energia maior transfere ao mesmo tempo, energia para dois íons que se encontram num estado fundamental. Estes dois íons, por sua vez, emitem dois fótons com menor energia [48].



**Figura 2.11** – Representação dos processos de Quantum Cutting para (a) sistema dopado apenas com um íon e (b), (c) e (d) sistemas codopados [48].

## 2.7 TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA ENTRE Tb<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> E CONVERSÕES DE FREQUÊNCIA COM Er<sup>3+</sup> E COM Eu<sup>3+</sup>

### 2.7.1 Transferência de Energia Entre Tb<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>

Os processos de transferência de energia dos íons Tb<sup>3+</sup> para Yb<sup>3+</sup> resultam em uma conversão descendente de frequências, na qual é emitida uma luz com comprimento de onda maior que o da excitação. Materiais dopados com estas terras-raras possuem potencial para serem utilizados como camada conversora de células solares de silício. O objetivo desta camada é de aumentar a eficiência das células através da geração de dois fótons de baixa energia, para cada fóton de alta energia que incide sobre o material [52, 53].

Na figura 2.12 é mostrado o mecanismo de transferência de energia entre Tb<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>, o qual ocorre com uma excitação em torno de 480 nm. Inicialmente com a absorção de um fóton do laser de 480 nm, os íons Yb<sup>3+</sup> são excitados do estado fundamental <sup>7</sup>F<sub>6</sub> para o nível <sup>5</sup>D<sub>4</sub>. As transições de energia possíveis dos íons Tb<sup>3+</sup> para os íons Yb<sup>3+</sup> ocorrem através do processo de transferência de energia cooperativa  ${}^5D_4(\text{Tb}^{3+}) \rightarrow {}^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+}) + {}^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+})$ . Neste processo um íon Tb<sup>3+</sup> transfere energia para dois íons Yb<sup>3+</sup> que realizam a transição  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ , de onde ocorre a emissão em 1030 nm (infravermelho). Na figura 2.12 é possível observar que o Yb<sup>3+</sup> possui apenas um nível múltiplo <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>, não havendo diferenças de energia correspondentes com os níveis do Tb<sup>3+</sup>, tornando assim, impossível que ocorram transferências de energia através de ressonância no sistema Tb<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>. Íons do nível <sup>5</sup>D<sub>4</sub> também podem decair para os níveis <sup>7</sup>F<sub>5</sub>, <sup>7</sup>F<sub>4</sub>, e <sup>7</sup>F<sub>3</sub>, gerando emissões em 540, 590 e 625 nm, respectivamente [53].

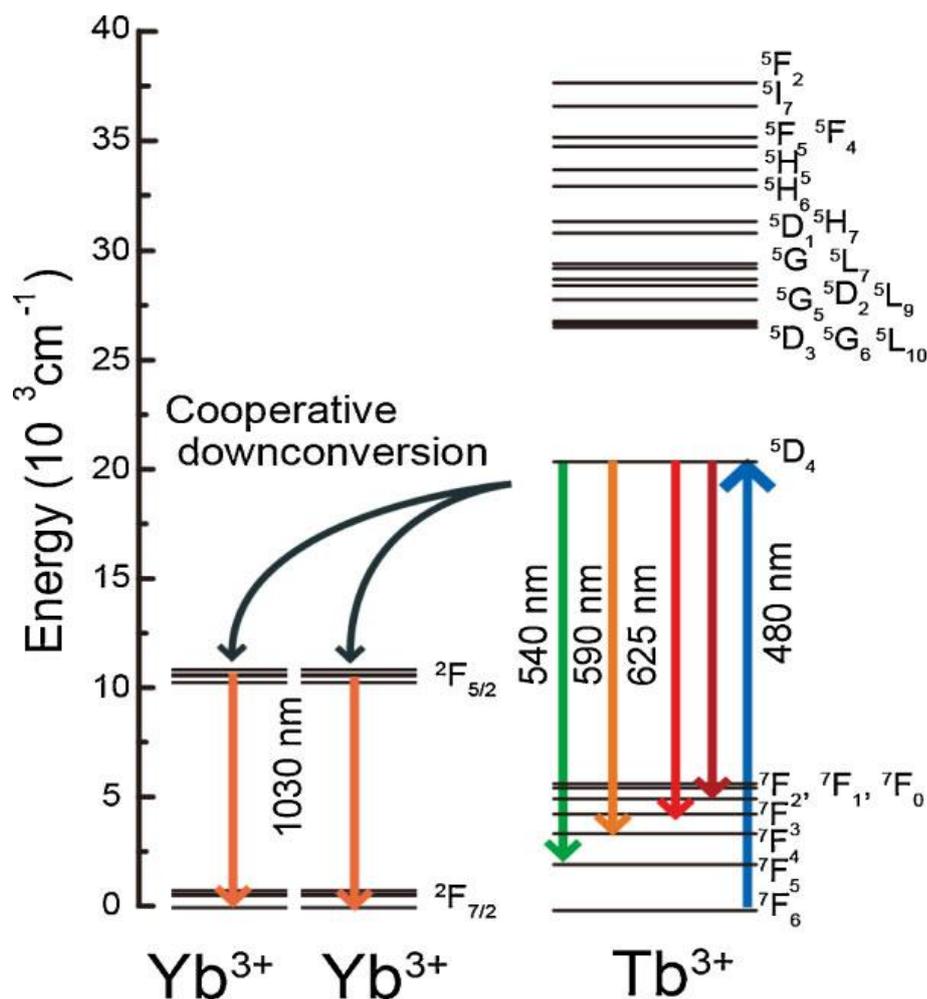


Figura 2.12 – Mecanismo de transferência de energia entre  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  [54].

O processo de transferência de energia cooperativa entre  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  foi investigado na literatura, através da fabricação de vidros de borogermanato contendo apenas  $\text{Tb}^{3+}$ , apenas  $\text{Yb}^{3+}$  e com  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  juntos [52]. Para uma excitação de 484 nm em vidros com apenas  $\text{Tb}^{3+}$ , foram observados os decaimentos típicos do nível  $^5\text{D}_4$  para os níveis  $^7\text{F}_5$ ,  $^7\text{F}_4$ , e  $^7\text{F}_3$ , gerando emissões em 540, 590 e 625 nm. Estas emissões são normalmente reduzidas para vidros codopados com  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ , em função da transferência de energia que ocorre entre eles. A emissão característica em torno de 1030 nm devido à transição  $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$  do  $\text{Yb}^{3+}$  foi observada tanto para vidros com apenas  $\text{Yb}^{3+}$ , quanto para vidros com  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  juntos. No entanto para o caso em que havia apenas  $\text{Yb}^{3+}$  a intensidade da emissão foi muito menor que no caso em que havia  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  juntos. A diminuição das emissões em 540, 590 e 625 nm e seu aumento em torno de 1030 nm mostrou de

maneira clara a existência de transferência de energia dos íons de  $Tb^{3+}$  para os de  $Yb^{3+}$ , neste caso de um íon de  $Tb^{3+}$  para dois íons de  $Yb^{3+}$ .

Na literatura estudos mostram o uso de íons  $Tb^{3+}/Yb^{3+}$  em vitrocerâmica para guias de ondas planares [55]. Neste trabalho os pesquisadores estudaram as transferências de energia dos íons de  $Tb^{3+}$  para  $Yb^{3+}$ , em função da razão molar e da quantidade total de íons, considerando que as conversões entre fótons absorvidos e emitidos, eram potencialmente aplicáveis em sistemas fotovoltaicos. Para composições com concentração fixa de  $Tb^{3+}$  e aumentando a concentração molar de  $Yb^{3+}$ , foi observado que a eficiência na transferência de energia entre Tb e Yb aumentava com o aumento da relação molar Yb/Tb, obtendo uma máxima eficiência de transferência de 25%. Para composições com relação molar constante, dada por  $Yb/Tb=4$  e quantidade total de íons de terras-raras diferente, foi observado que a eficiência na transferência de energia entre  $Tb^{3+}$  e  $Yb^{3+}$  aumentava com o aumento da concentração total de  $Tb+Yb$ . Neste caso a maior eficiência de transferência foi de 38% para um filme vitrocerâmico com 1%Tb e 4%Yb.

A literatura também apresenta estudos sobre o processo de conversão descendente de frequência em vidros de borato codopados com  $Tb^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  e  $Ce^{3+}$ , para aumentar a eficiência de células solares [56]. Neste trabalho comprovaram a transferência de energia entre os íons  $Tb^{3+}$  e  $Yb^{3+}$ , que foi reforçada pela presença dos íons  $Ce^{3+}$ . Os resultados obtidos também mostraram conversões eficientes de comprimentos de onda que não são completamente utilizados pelas células solares convencionais, indicando sua potencialidade para aumentar a eficiência destas.

### **2.7.2 Conversão Ascendente de Frequência com $Er^{3+}$**

Conversão ascendente de frequência é um fenômeno no qual uma luz é emitida com comprimento de onda menor do que o da excitação. Este processo tem muitas aplicações em sensores de temperatura, displays, lasers compactos bombeados no visível e células solares. O fenômeno que será exposto é o de conversão ascendente de frequência do érbio quando excitado a 980 e 1550 nm. Cabe ressaltar que as células solares utilizam o referido fenômeno para excitação em 1550 nm.

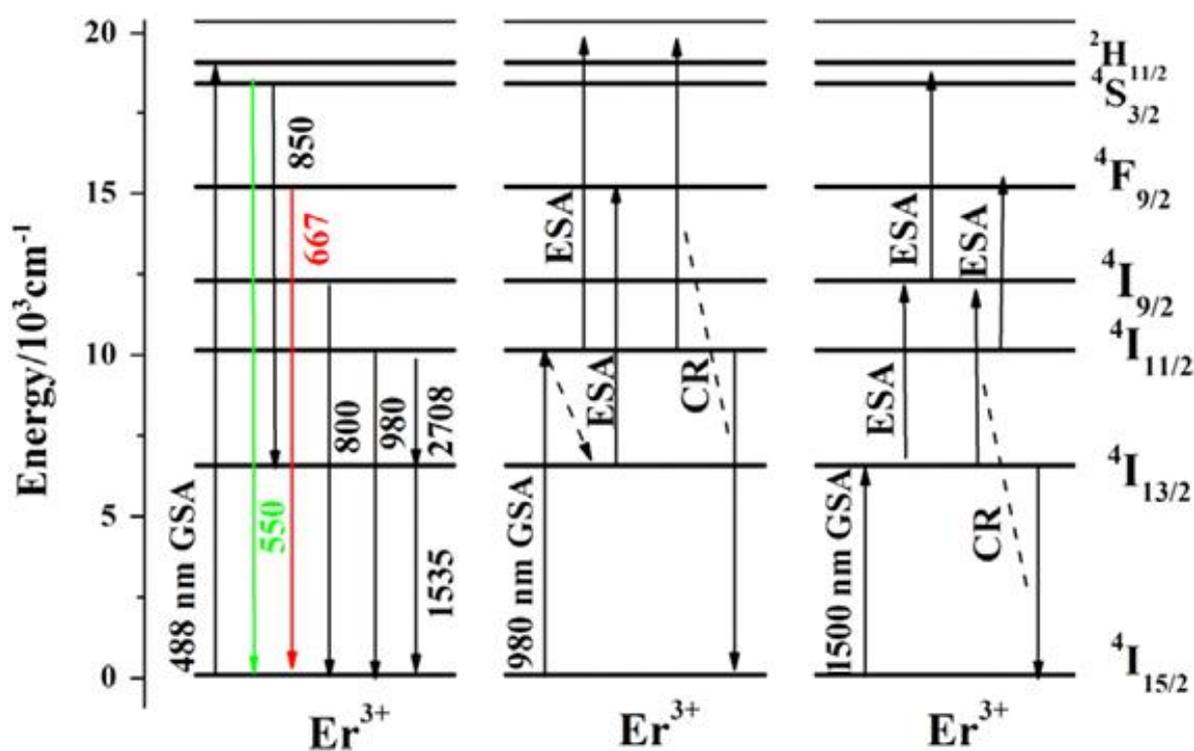
Um diagrama típico de níveis de energia do  $\text{Er}^{3+}$  é mostrado na figura 2.13, no qual é possível ver os possíveis processos de conversão ascendente que representam as emissões no visível, infravermelho próximo e infravermelho médio, através de diferentes excitações [57].

A excitação dos íons de  $\text{Er}^{3+}$  é mostrada com os comprimentos de onda 488, 980 e 1550 nm, no entanto, neste trabalho não foi utilizado o comprimento 488 nm, sendo apenas explicados os comprimentos de 980 e 1550 nm. Com as excitações em 980 e 1550 nm o processo de conversão ascendente ocorre através dos mecanismos de absorção do estado excitado (ESA – Excited State Absorption) e relaxação cruzada (CR - Cross Relaxation) [57].

Inicialmente analisando a excitação com 980 nm, vemos que, através do processo de absorção de estado fundamental (GSA - Ground State Absorption), os íons  $\text{Er}^{3+}$  são excitados do nível  $^4I_{15/2}$  para o nível  $^4I_{11/2}$ , através da absorção de um fóton do laser de 980 nm. Através do processo ESA, uma série de íons do nível  $^4I_{11/2}$  absorve sequencialmente outro fóton de 980 nm, sendo levados para o nível  $^2H_{11/2}$ . O nível  $^2H_{11/2}$  também pode ser alcançado através do processo CR ( $^4I_{11/2} + ^4I_{11/2} \rightarrow ^2H_{11/2} + ^4I_{15/2}$ ). No nível  $^2H_{11/2}$  os íons decaem através de um processo não radiativo para o nível  $^4S_{3/2}$ , de onde ocorrem as transições responsáveis pelas emissões dos comprimentos de onda 550 nm (verde) e 850 nm. Por outro lado, os íons do nível  $^4I_{11/2}$  decaem radiativamente ou não radiativamente para o nível  $^4I_{13/2}$ , obtendo assim a emissão 2708 nm. Os íons do nível  $^4I_{13/2}$  podem tanto emitir o comprimento de 1535 nm, através do decaimento para o estado fundamental, quanto se deslocarem para o nível  $^4F_{9/2}$ , através do processo ESA, obtendo assim a emissão em 667 nm (vermelha). Os íons do nível  $^4F_{9/2}$  decaem radiativamente ou não radiativamente para o nível  $^4I_{9/2}$ , de onde ocorre a emissão em 800 nm. Desta forma uma emissão em 800 nm mais intensa, significa uma emissão vermelha relativamente mais fraca [57].

A excitação com 1550 nm para a emissão de radiação visível (verde e vermelha) ocorre através de um processo de três fótons, como pode ser observado na figura 2.13. Inicialmente através da absorção de um fóton do laser de 1550 nm, os íons são excitados do estado fundamental para o nível  $^4I_{13/2}$  e através da absorção de mais um fóton os íons são transferidos para o nível  $^4I_{9/2}$ . O nível  $^4I_{9/2}$  também pode ser alcançado através do processo CR ( $^4I_{13/2} + ^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{9/2} + ^4I_{15/2}$ ). Alguns dos íons do nível  $^4I_{9/2}$  podem decair para o estado fundamental emitindo

radiação em 800 nm e outros podem decair radiativamente e não radiativamente para o nível  $^4I_{11/2}$ . A absorção do terceiro fóton do laser de 1550 nm pelos íons do nível  $^4I_{9/2}$  os leva para o nível  $^4S_{3/2}$ , onde ocorre a emissão em 550 nm (verde), que neste caso é diferente da emissão causada pela excitação em 980 nm, devido a uma redução provocada pela emissão em 800 nm. É importante perceber que o intervalo de energia entre os níveis  $^4I_{9/2}$  e  $^4I_{11/2}$  é pequeno e que a maioria dos íons do nível  $^4I_{9/2}$  decaem rapidamente e não radiativamente para o nível  $^4I_{11/2}$ . Os íons do nível  $^4I_{11/2}$  podem ser excitados para o nível  $^4F_{9/2}$ , onde ocorre a emissão em 667 nm (vermelho), que será mais intensa que a emissão em 550 nm (verde), devido à maior quantidade de íons no nível  $^4I_{11/2}$  que no  $^4I_{9/2}$  [57].



**Figura 2.13** – Diagrama típico de níveis de energia do  $Er^{3+}$  e os mecanismos de conversão ascendente [57].

A literatura [58] mostra resultados de vidros de fluoroindato dopados com  $Yb^{3+}$  e  $Er^{3+}$  para aplicação em células fotovoltaicas, através de emissões no visível, por excitação em 1480 nm. Neste trabalho foi obtida uma eficiência quântica da célula solar em 0,4%, quando o vidro foi colocado sobre a face da célula solar de silício monocristalino.

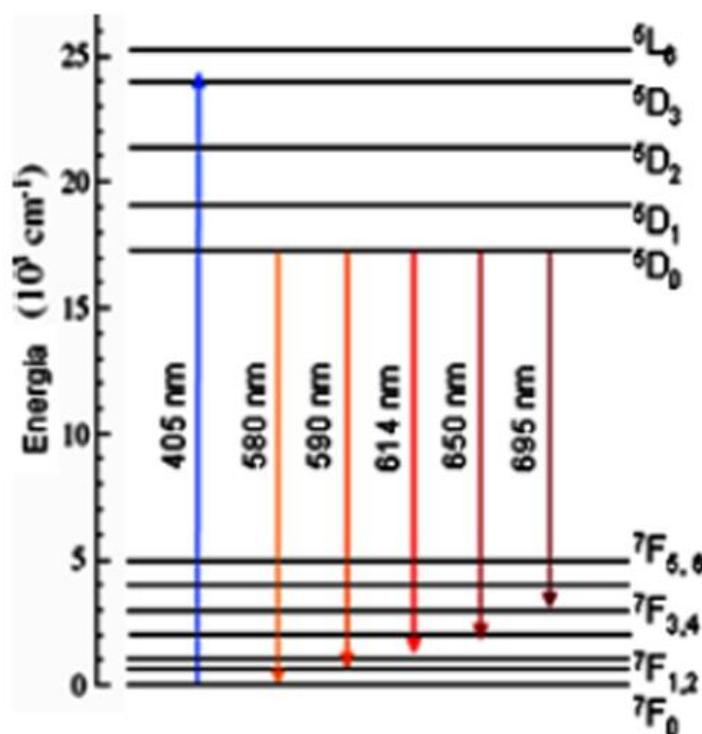
Estudos semelhantes foram feitos para vidros e cristais à base de fluoreto [59], nos quais foi obtido aumento de eficiência quântica da célula solar em 2,4% e 1,7%, respectivamente, colocando os dois materiais na face da célula solar de silício monocristalino. Os resultados são comparáveis com os obtidos através de Er:NaYF<sub>4</sub>, que é conhecido como o conversor ascendente mais eficiente [60].

### 2.7.3 Conversão Descendente de Frequência com Eu<sup>3+</sup>

O íon de európio é um elemento capaz de realizar a conversão descendente de frequência, que é o fenômeno em que uma luz é emitida com comprimento de onda maior que o da excitação. O európio tem aplicações em lâmpadas tricromáticas, telas de televisores de alta definição, lasers, diodos emissores de luz, dispositivos de armazenamento de dados, além de ser um bom candidato para a conversão descendente de frequência da radiação solar [16, 61].

Um diagrama de níveis de energia do Eu<sup>3+</sup> é mostrado na figura 2.14, no qual é possível ver os processos de conversão descendente. A excitação dos íons de Eu<sup>3+</sup> é mostrada com o comprimento de onda 405 nm. No entanto existe uma faixa de excitação em que os íons podem ser excitados, de forma que ocorram emissões com comprimentos de onda semelhantes [62, 63].

Analisando a figura 2.14, é possível ver que um fóton do laser de 405 nm é absorvido pelos íons, que são excitados do estado fundamental <sup>7</sup>F<sub>0</sub> para o nível <sup>5</sup>D<sub>3</sub>. No nível <sup>5</sup>D<sub>3</sub> os íons decaem através de um processo não radiativo para os níveis <sup>5</sup>D<sub>2</sub> → <sup>5</sup>D<sub>1</sub> → <sup>5</sup>D<sub>0</sub>. Devido à grande lacuna entre o nível <sup>5</sup>D<sub>0</sub> e os próximos estados inferiores, decaimentos radiativos são mais prováveis do que outras formas de perda. Decaimentos do nível <sup>5</sup>D<sub>0</sub> para os níveis <sup>7</sup>F<sub>0</sub>, <sup>7</sup>F<sub>1</sub>, <sup>7</sup>F<sub>2</sub>, <sup>7</sup>F<sub>3</sub> e <sup>7</sup>F<sub>4</sub> geram emissões em 580, 590, 614, 650 e 695 nm, respectivamente [64].



**Figura 2.14** – Diagrama de níveis de energia do  $\text{Eu}^{3+}$  e os mecanismos de conversão descendente [16].

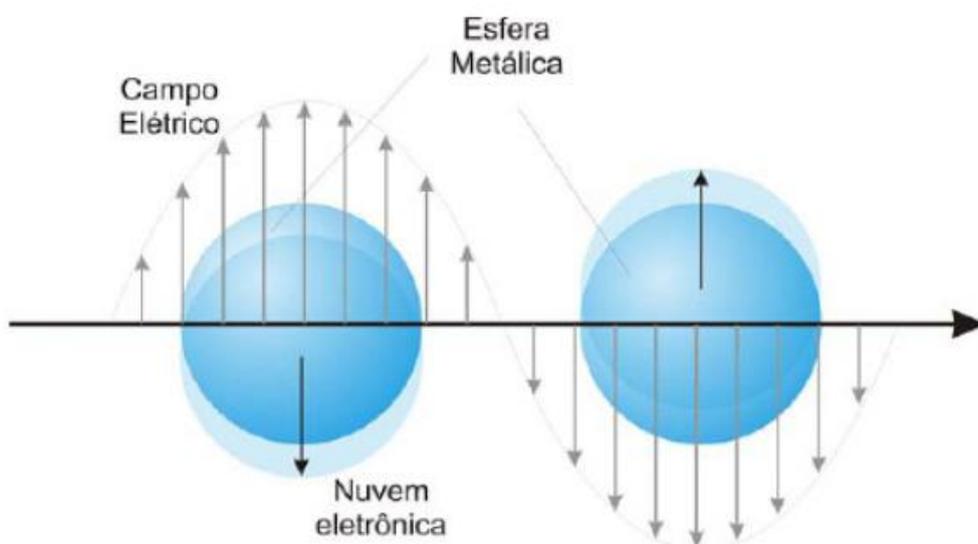
A literatura apresentou resultados do uso do európio como dopante em fluoreto de ítrio ( $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ ) no filme de  $\text{TiO}_2$  de célula solar sensibilizada por corante [65]. Neste caso o material cristalino permitiu que a eficiência de conversão da célula atingisse 7,74%, o que representou aumento de 32% em comparação com a célula sem o material  $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ .

Estudo semelhante em célula solar de  $\text{TiO}_2$  foi feito colocando o material cristalino  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  [66]. Neste caso a eficiência de conversão da célula atingiu 7%, o que representou aumento de 17,4% em comparação com a célula sem o material  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ .

## 2.8 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Os avanços tecnológicos vêm possibilitando que sejam realizados estudos sobre a interação da luz com nanopartículas metálicas, que por sua vez, estão presentes em diversas áreas, entre as quais se destacam a biomedicina, fotônica e eletrônica [26].

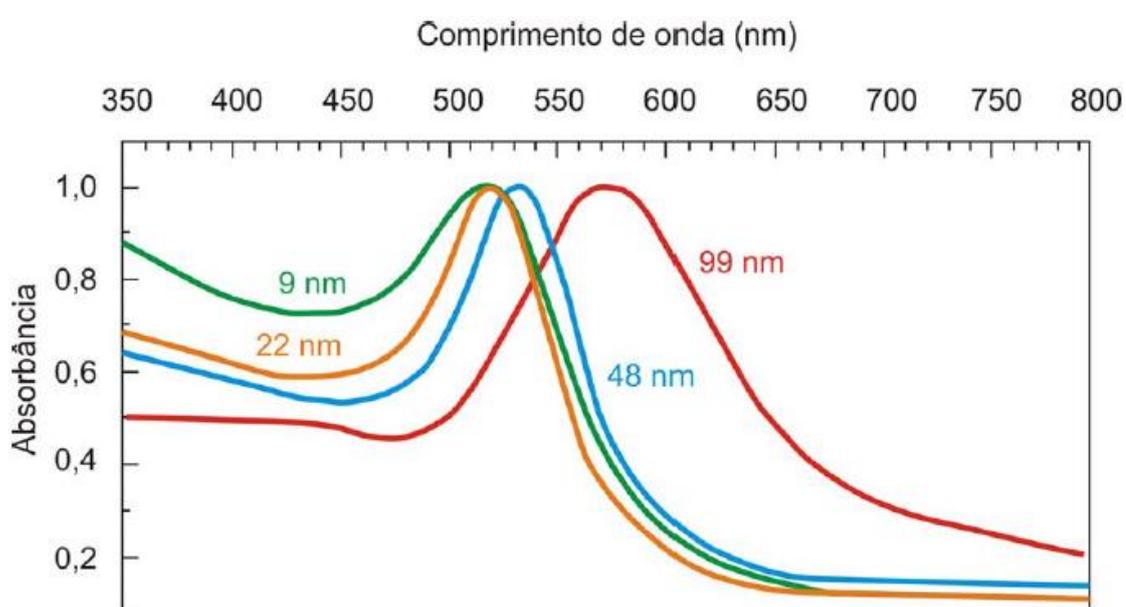
A área que estuda os processos de interação da luz com as nanopartículas metálicas é a plasmônica. Quando as nanopartículas são excitadas por uma radiação eletromagnética com comprimento de onda maior que o tamanho delas, ocorrem oscilações coletivas dos elétrons livres na superfície do metal, chamados de plasmons superficiais. Na figura 2.15 é representada a oscilação de densidade de cargas superficiais na presença de um campo elétrico externo às nanopartículas metálicas. Como resultado se tem o aparecimento de um campo intenso (chamado de efeito de campo local) em torno das nanopartículas com o surgimento de um dipolo e de uma banda de absorção associada ao plasmon superficial, cuja posição no espectro eletromagnético depende: do tipo de material (ouro, prata, platina, etc.), da distribuição de tamanho das nanopartículas, do formato das nanopartículas e do ambiente químico hospedeiro em que as nanopartículas estão [16].



**Figura 2.15** – Representação da oscilação plasmônica de uma esfera, mostrando o movimento da nuvem de elétrons na superfície do metal em relação ao núcleo [26].

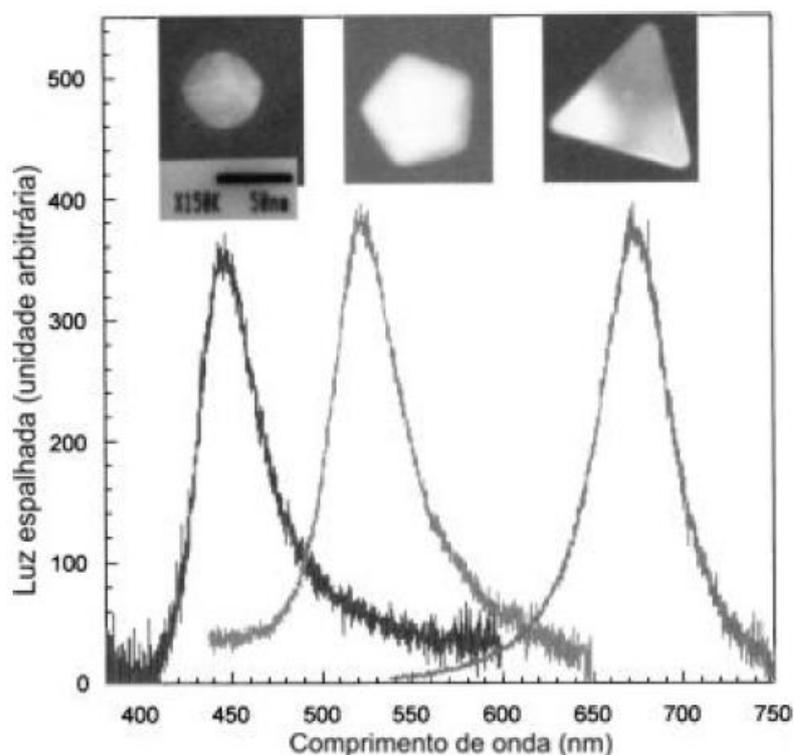
O formato e o tamanho da banda de absorção são afetados pelo tamanho e pela forma das nanopartículas metálicas. O tamanho e a forma das nanopartículas metálicas dependem do tempo e da temperatura de tratamento térmico ao qual o sistema é submetido, além do ambiente hospedeiro em que estão inseridas [13].

As nanopartículas maiores provocam o deslocamento da banda de plasmon para comprimentos de onda maiores. Na figura 2.16 é mostrado esse deslocamento da banda de absorção dos plasmons superficiais para nanopartículas de ouro com diferentes tamanhos [43].



**Figura 2.16** – Espectro de absorção de nanopartículas de ouro com diferentes tamanhos [43].

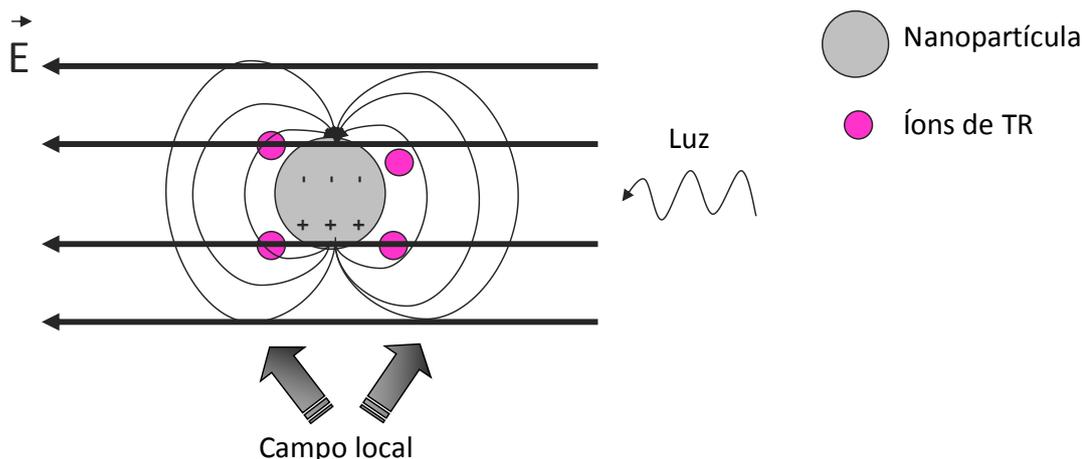
A forma das nanopartículas metálicas modifica a posição da banda de absorção dos plasmons superficiais. A figura 2.17 mostra a banda de absorção que ocorre em diferentes comprimentos de onda, para coloides com nanopartículas de prata de forma esférica, pentagonal e de prisma triangular [43].



**Figura 2.17** – Modificação da posição das bandas de absorção dos plasmons superficiais para nanopartículas de prata com formas diferentes, em coloides [43].

A oscilação dos plasmons superficiais na presença do campo elétrico externo às nanopartículas metálicas pode modificar a emissão dos íons de terras-raras. Os efeitos que podem interferir na luminescência dos íons de terras-raras são [26]:

**Aumento do campo local:** o campo local aumenta em torno dos íons de terras-raras, por causa das nanopartículas metálicas, ao redor das quais surge campo intenso quando excitadas por radiação externa, conforme explicado anteriormente. Devido a este fenômeno, a densidade de excitação local se concentra ao redor dos íons, aumentando sua emissão luminescente. A figura 2.18 mostra uma representação deste fenômeno.

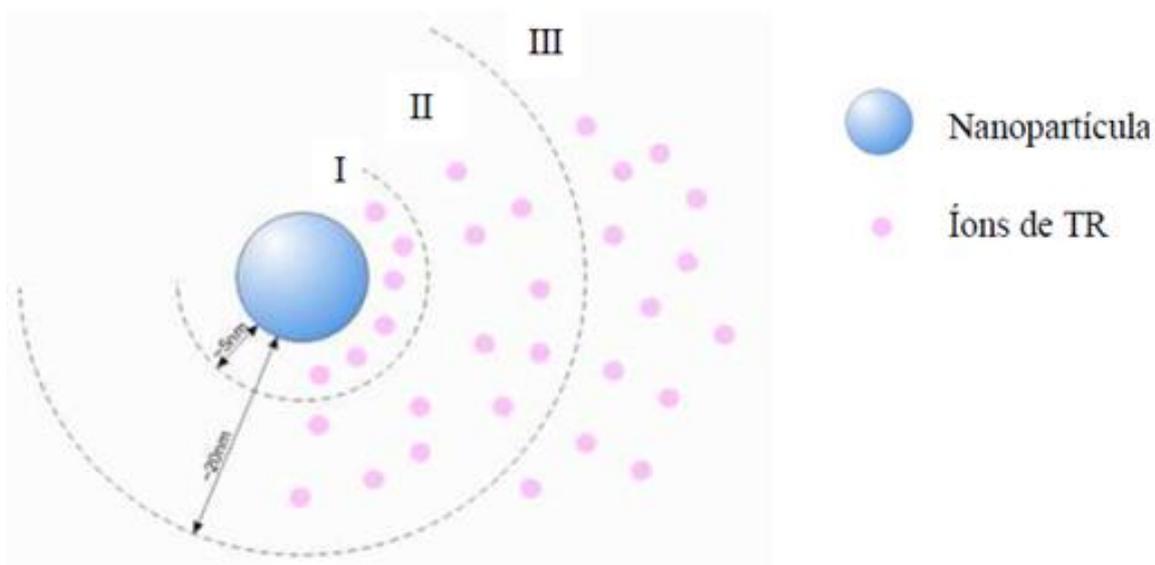


**Figura 2.18** – Representação do efeito de campo local em torno de uma nanopartícula causado pela excitação de uma radiação externa.

**Aumento da taxa radiativa:** é a interação entre os íons de terras-raras e uma nanopartícula metálica, que aumenta a taxa intrínseca destes íons a partir da transferência de energia das nanopartículas para os íons de terras-raras, o que normalmente ocorre quando a radiação incidente tem frequência próxima ou igual a do plasmon superficial.

**Transferência de energia dos íons de terras-raras para as nanopartículas:** é a interação que introduz um canal de decaimento não radiativo e que depende da distância entre os íons de terras-raras e as nanopartículas.

Na figura 2.19 é possível ver uma representação das distâncias entre as nanopartículas e os íons de terras-raras. Os íons que estão em uma distância menor que 5 nm da nanopartícula têm sua luminescência diminuída, devido às transferências de energia dos íons para a nanopartícula (região I) [44]; neste caso as interações entre momento de dipolo são favorecidas. Para distâncias entre 5 e 20 nm, a luminescência dos íons pode ser favorecida, tanto pelo aumento do campo local, quanto pelo aumento das taxas radiativas (região II). Para distâncias maiores que 20 nm, o tempo de vida das radiações diminui e não há efeito nas nanopartículas (região III) [26, 67].



**Figura 2.19** – Representação das distâncias entre as nanopartículas e os íons de terras-raras [26].

Considerando que a nucleação se dá por tratamento térmico, no presente trabalho não há como controlar a distância entre os íons de terras-raras e as nanopartículas metálicas. Só há como estimá-las a partir da comparação entre os resultados de luminescência, para amostras com e sem nanopartículas metálicas.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS VÍTREAS

Neste trabalho foram produzidas amostras vítreas de telureto, formadas pela matriz  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3 - \text{TeO}_2$  (BWT) e por  $\text{TeO}_2 - \text{ZnO}$  (B1), com as composições que seguem (em porcentagem de peso): 22,7  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - 22,6 \text{WO}_3 - 54,5 \text{TeO}_2$  e 85  $\text{TeO}_2 - 15 \text{ZnO}$ . Foram utilizados para o preparo reagentes com alto grau de pureza (superior a 99,99%).

As amostras vítreas foram dopadas com diferentes terras-raras e nanopartículas metálicas. Todas as amostras são apresentadas a seguir.

Na tabela 3.1 está o sistema BWT que foi dopado com os íons de terras-raras  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  e com nanopartículas metálicas de prata e ouro. A tabela 3.2, por sua vez, mostra o sistema BWT que foi dopado com o íon de terra-rara  $\text{Er}^{3+}$  e com nanopartículas metálicas de ouro. Finalmente na tabela 3.3 é mostrado o sistema B1, dopado com o íon de terra-rara  $\text{Eu}^{3+}$  e com nanopartículas metálicas de prata.

**Tabela 3.1** – Porcentagem em peso de dopantes do sistema vítreo BWT com  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ .

Sistema Vítreo	$\text{Tb}_4\text{O}_7$	$\text{Yb}_2\text{O}_3$	$\text{AgNO}_3$	$\text{Au}_2\text{O}_3$
BWT - D1	-	-	-	-
BWT - D2	1	-	-	-
BWT - D3	2	5	-	-
BWT - D4	1	3	-	-
BWT - D5	1	3	0,5	-
BWT - D6	1	3	-	1

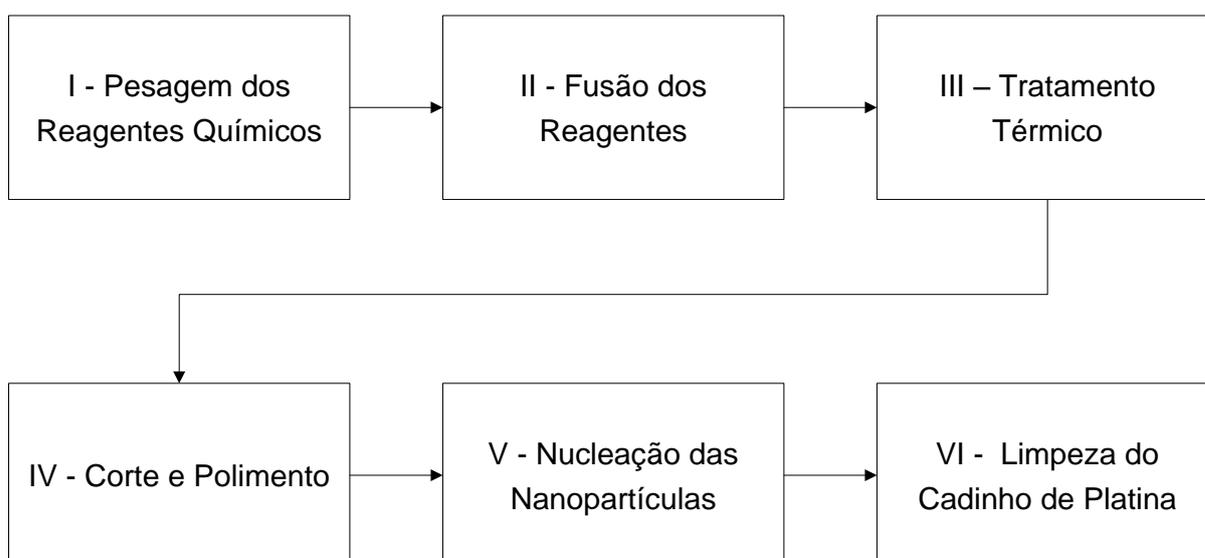
**Tabela 3.2** – Porcentagem em peso de dopantes do sistema vítreo BWT com Er<sup>3+</sup>.

Sistema Vítreo	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Au <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
BWT - U1	2	1

**Tabela 3.3** – Porcentagem em peso de dopantes do sistema vítreo B1 com Eu<sup>3+</sup>.

Sistema Vítreo	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AgNO <sub>3</sub>
B1 - D1	1	-
B1 - D2	1	2

As amostras vítreas foram produzidas através do método de fusão seguida de resfriamento rápido (melt–quenching). As etapas de fabricação destas estruturas são mostradas na figura 3.1.

**Figura 3.1** – Etapas de fabricação das amostras vítreas.

### I - Pesagem dos Reagentes Químicos

A primeira etapa para preparar as amostras vítreas é a pesagem dos componentes químicos. Para isto é utilizada uma balança de precisão de 0,0001g e béqueres onde são colocados os componentes separadamente. Na figura 3.2 são mostrados a balança de precisão e os béqueres dos reagentes. Cada componente possui um béquer específico, que é limpo com álcool isopropílico antes e após a sua utilização. Durante a pesagem devem ser utilizadas luvas, máscara e jaleco, para que sejam evitadas contaminações.



(a)



(b)

**Figura 3.2** – (a) Balança de precisão e (b) béqueres para cada um dos reagentes químicos.

Após ser feita a pesagem, os reagentes são colocados dentro do cadinho em que será feita a fusão e são misturados para que o material se torne o mais homogêneo possível. O cadinho utilizado é feito de platina, como pode ser visto na figura 3.3, este material é utilizado para evitar que os elementos químicos reajam.



**Figura 3.3** – Cadinho de platina.

### II - Fusão dos Reagentes

A etapa seguinte consiste em realizar a fusão do material misturado no cadinho. Para isto é utilizado um forno elétrico resistivo modelo AY220 da Shimadzu, mostrado na figura 3.4, que deve ser ajustado para a temperatura desejada.



**Figura 3.4** – Forno utilizado para a fusão dos reagentes.

Após ser atingida a temperatura, o cadinho com os reagentes é colocado dentro do forno, por um intervalo de tempo que é definido para cada tipo de vidro.

### III - Tratamento Térmico

Um segundo forno é utilizado para realizar o tratamento térmico. Dentro dele é colocado o molde em que o material fundido será despejado. Este molde é feito de latão, mostrado na figura 3.5, que é um material que possui ponto de fusão maior que o do tratamento térmico. O molde deve ser polido antes de ser utilizado, para retirar as oxidações superficiais e evitar contaminações.



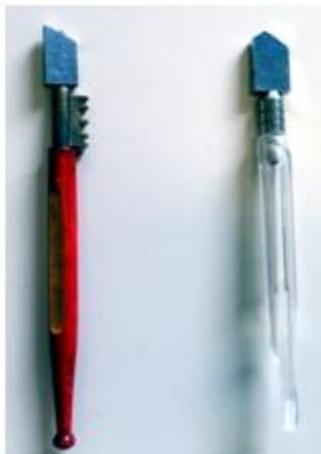
**Figura 3.5** – Molde de latão.

Terminado o tempo de fusão da etapa anterior, os reagentes fundidos são despejados no molde e colocados dentro do forno de tratamento, pelo intervalo de tempo definido para o vidro.

Após o fim do tratamento, o forno é desligado e quando este chega à temperatura ambiente a amostra é retirada já em estado vítreo.

### IV - Corte e Polimento

O vidro retirado do forno precisa ser polido e cortado antes de serem feitas as medidas ópticas, para evitar que ocorra o espalhamento da luz incidente em sua superfície. O corte é feito utilizando o cortador de vidros. Na figura 3.6 são mostrados dois cortadores de vidro.

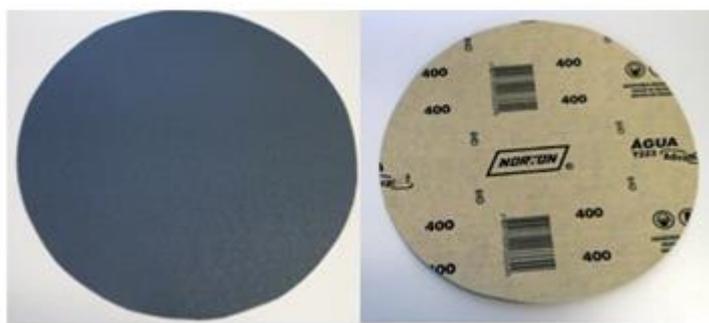


**Figura 3.6** – Cortadores de vidro.

O polimento é feito utilizando uma politriz com lixas. A politriz é uma máquina onde as lixas são fixadas, para que um eixo rotacional permita o polimento das amostras. Na figura 3.7 são mostrados a politriz e uma lixa.



(a)



(b)

**Figura 3.7** – (a) Politriz e (b) lixa.

As lixas utilizadas possuem diversas granulações: 80, 120, 180, 220, 320, 400, 600, 1200 e 2000, onde as de numeração menor são mais grossas, sendo utilizadas para desbastar a amostra; as de numeração maior são mais finas, sendo utilizadas especificamente para o polimento.

A última etapa do polimento é feita no feltro da politriz com uma suspensão de alumina, mostrada na figura 3.8.



**Figura 3.8** – Suspensão de alumina.

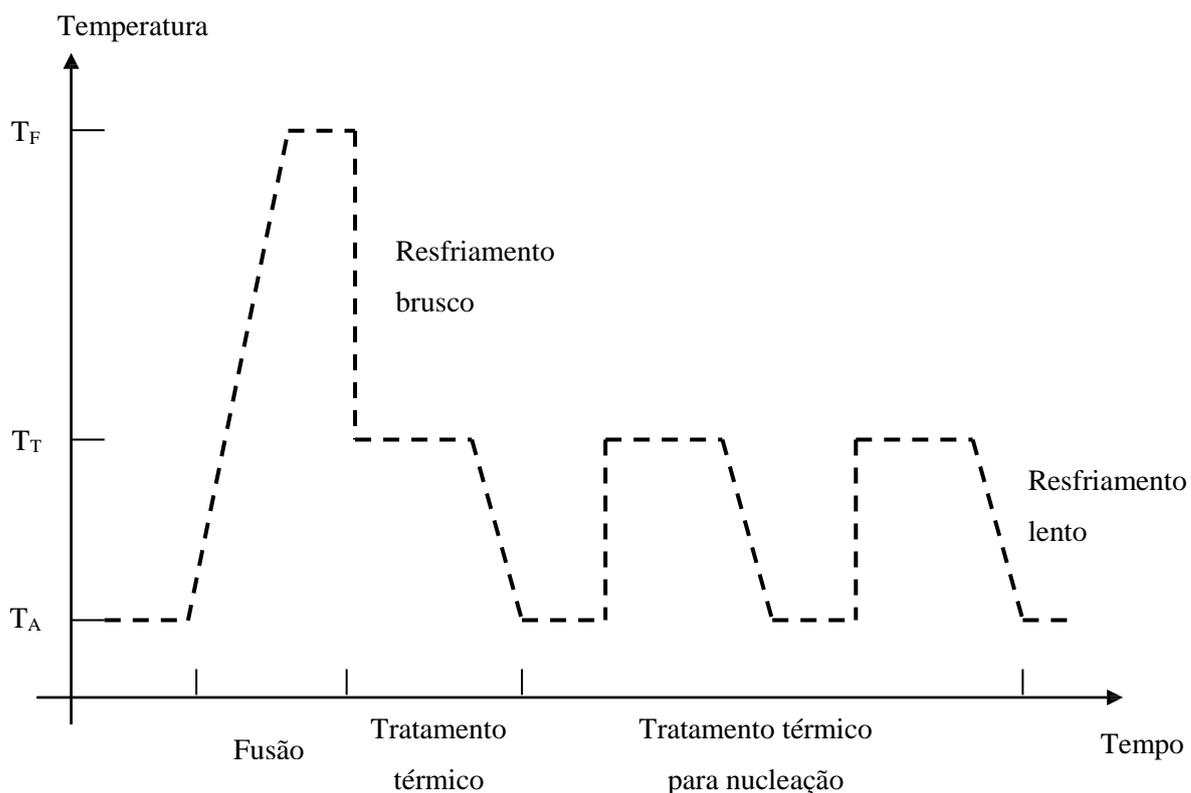
O feltro é a região da politriz em que as lixas são fixadas e a alumina é um abrasivo de óxido de alumínio, que possui partículas com tamanho em torno de  $22\mu\text{m}$ , mais finas que a lixa 2000.

#### V - Nucleação das Nanopartículas

As amostras que foram feitas com reagentes metálicos são submetidas a tratamentos térmicos extras, para realizar a nucleação das nanopartículas metálicas, com o objetivo de aumentar a luminescência dos íons de terras-raras.

A figura 3.9 mostra as variações de temperatura em função do tempo para o processo de fabricação de amostras vítreas com nanopartículas metálicas. Na figura,  $T_F$  é a temperatura de fusão,  $T_T$  é a temperatura de tratamento térmico e  $T_A$  é a temperatura ambiente.

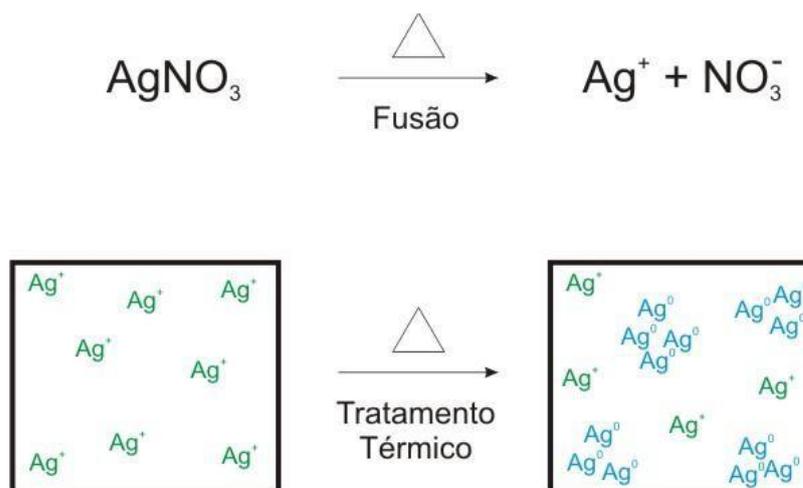
O tratamento térmico para nucleação é feito assim que a matriz vítrea fica pronta. Para sua realização a matriz deve ser aquecida até  $T_T$ , que deve ser mantida por um intervalo de tempo determinado. Em seguida deve ser feito o resfriamento lento, para concluir o processo. Este processo pode ser repetido até que seja atingido o tempo de tratamento desejado.



**Figura 3.9** – Representação esquemática dos tratamentos térmicos para realizar a nucleação das nanopartículas metálicas [43].

O tratamento térmico para nucleação deve ser feito em ciclos, pois o tratamento contínuo favorece a formação de partículas muito maiores, que por sua vez são inadequadas para o aumento de luminescência [68].

A representação esquemática de um processo de nucleação utilizando o reagente  $\text{AgNO}_3$  é mostrado na Figura 3.10. O crescimento das nanopartículas depende do tratamento térmico e da matriz utilizada, que pode facilitar ou dificultar a difusão dos íons metálicos.



**Figura 3.10** – Representação da nucleação das nanopartículas metálicas para o caso do  $\text{AgNO}_3$  [43].

#### VI - Limpeza do Cadinho de Platina

Na etapa em que os reagentes fundidos são vertidos do cadinho de platina pura para o molde de latão, uma parte destes reagentes permanece dentro do cadinho. Antes de utilizá-lo novamente é necessário realizar a remoção desse material, que pode ser feito através de uma solução de ácido fluorídrico (HF).

O HF é uma substância que consegue corroer o vidro; no entanto é preciso tomar cuidado com o seu manuseio, pois se este material entrar em contato com a pele, inicialmente pode não haver sensação de dor, mas ele ataca os ossos. Por isso é necessário utilizar equipamentos de segurança.

A limpeza do cadinho de platina é feita através da sua imersão no HF, por um período de 24 a 48 horas, no qual essa substância atacará apenas o vidro, possibilitando assim a limpeza do cadinho. A concentração da solução utilizada é de 3:H<sub>2</sub>O + 1:HF.

## 3.2 AMOSTRAS VÍTREAS E PARÂMETROS DE PROCESSO

### 3.2.1 Sistema vítreo BWT com Tb<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>

O sistema vítreo BWT com Tb<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup> foi utilizado para fabricar seis amostras. Na tabela 3.4 podem ser vistos os parâmetros de processo utilizados para cada uma destas amostras.

**Tabela 3.4** – Parâmetros de processo para a fabricação dos vidros de BWT com Tb<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>.

Sistema Vítreo	Dopantes Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> / Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% em peso)	Temperatura de fusão (°C) / Tempo (minutos)	Temperatura de tratamento térmico (°C) / Tempo (minutos)	Agitação mecânica / Frequência (min)
BWT - D1	-	760 / 45	360 / 60	Sim / 10 em 10
BWT - D2	1% / -	760 / 45	360 / 60	Não
BWT - D3	2% / 5%	760 / 45	360 / 60	Não
BWT - D4	1% / 3%	800 / 60	350 / 60	Não
BWT - D5	1% / 3%	760 / 45	360 / 60	Não
BWT - D6	1% / 3%	850 / 45	360 / 60	Sim / 5 em 5

A amostra BWT - D1 é a matriz do sistema, mostrada na figura 3.11. Nesta estrutura vítrea foram utilizados os parâmetros de processo mostrados na tabela 3.4; durante o processo de fusão foi realizada agitação mecânica por quatro vezes, em intervalos de 10 minutos. O objetivo da agitação mecânica neste processo foi de obter uma amostra mais homogênea, com menos estrias e melhores propriedades ópticas.

A amostra BWT - D2, mostrada na figura 3.12, dopada apenas com íons  $Tb^{3+}$ , foi feita utilizando os parâmetros de processo da tabela 3.4.



**Figura 3.11** – BWT - D1: Matriz.



**Figura 3.12** – BWT - D2: 1% em peso  $Tb_4O_7$ .

A amostra BWT - D3, dopada com 2% em peso de  $Tb_4O_7$  e 5% em peso de  $Yb_2O_3$ , mostrada na figura 3.13, apresentou-se não homogênea, após sua confecção. Um procedimento comumente utilizado em outros sistemas vítreos para melhorar a homogeneidade de amostras vítreas é a refusão, na qual a amostra passa novamente pelos processos de fusão e tratamento térmico. Nesta amostra foi realizada a refusão, utilizando os mesmos parâmetros de processo da tabela 3.4, no entanto este tratamento fez a amostra ficar opaca conforme mostra a figura a seguir.



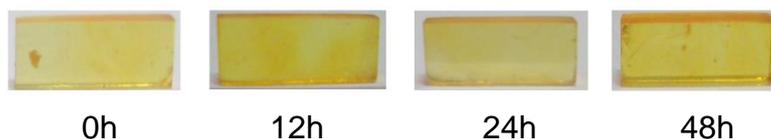
**Figura 3.13** – BWT - D3: 2% em peso  $Tb_4O_7$  e 5% em peso  $Yb_2O_3$ , após a refusão.

A amostra BWT - D4, dopada com íons  $Tb^{3+}$  e  $Yb^{3+}$ , mostrada na figura 3.14, foi confeccionada com temperatura de fusão de 800 °C, por um intervalo de tempo de 60 minutos e com temperatura de tratamento térmico de 350 °C, com o objetivo de melhorar suas propriedades ópticas. No entanto não foram observadas modificações significativas.



**Figura 3.14** – BWT - D4: 1% em peso  $Tb_4O_7$  e 3% em peso  $Yb_2O_3$ .

Na amostra BWT - D5, com nanopartículas de prata, mostrada na figura 3.15, os parâmetros de processo mostrados na tabela 3.4 foram seguidos. Esta amostra foi cortada em quatro pedaços, que sofreram diferentes tempos de tratamentos térmicos, para realizar a nucleação das nanopartículas metálicas.



**Figura 3.15** – BWT - D5: 1% em peso  $Tb_4O_7$ , 3% em peso  $Yb_2O_3$  e 0,5% em peso  $AgNO_3$ , com diferentes tempos de tratamento.

A amostra BWT - D6, com nanopartículas de ouro, mostrada na figura 3.16, foi fabricada com temperatura de fusão de 850 °C, com o objetivo de melhorar suas propriedades ópticas. A agitação mecânica durante o processo de fusão, por oito vezes, em intervalos de 5 minutos, foi feita para homogeneizar a distribuição de nanopartículas de ouro, que tendem a se concentrar em um único ponto da amostra. A estrutura vítrea sofreu nucleação durante o processo de fabricação, ocorrendo a devitrificação da amostra e comprometendo suas propriedades ópticas.



**Figura 3.16** – BWT - D6: 1% em peso  $Tb_4O_7$ , 3% em peso  $Yb_2O_3$  e 1% em peso  $Au_2O_3$ .

### 3.2.2 Sistema vítreo BWT com $Er^{3+}$

O sistema BWT com  $Er^{3+}$  foi utilizado para fabricar uma amostra. Na tabela 3.5 podem ser vistos os parâmetros de processo utilizados.

**Tabela 3.5** – Parâmetros de processo para a fabricação do vidro de BWT com Er<sup>3+</sup>.

Sistema Vítreo	Dopante Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% em peso)	Temperatura de fusão (°C) / Tempo (minutos)	Temperatura de tratamento térmico (°C) / Tempo (minutos)	Agitação mecânica / Frequência (min)
BWT - U1	2%	850 / 45	360 / 60	Sim / 5 em 5

A amostra BWT – U1, com nanopartículas de ouro, mostrada na figura 3.17 foi feita com temperatura de fusão de 850 °C, com o objetivo de melhorar suas propriedades ópticas. A agitação mecânica por oito vezes, em intervalos de 5 minutos foi feita para homogeneizar a distribuição de nanopartículas de ouro na amostra. As nanopartículas de ouro causaram o escurecimento da estrutura vítrea. A amostra foi cortada em dois pedaços, em que um deles sofreu tratamento térmico, para nuclear as nanopartículas.



**Figura 3.17** – BWT - U1: 2% em peso Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 1% em peso Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com diferentes tempos de tratamento.

### 3.2.3 Sistema vítreo B1 com Eu<sup>3+</sup>

O sistema B1 com Eu<sup>3+</sup> foi utilizado para fabricar duas amostras. Na tabela 3.6 podem ser vistos os parâmetros de processo.

**Tabela 3.6** – Parâmetros de processo para a fabricação dos vidros de B1 com  $\text{Eu}^{3+}$ .

Sistema Vítreo	Dopante $\text{Eu}_2\text{O}_3$ (% em peso)	Temperatura de fusão ( $^{\circ}\text{C}$ ) / Tempo (minutos)	Temperatura de tratamento térmico ( $^{\circ}\text{C}$ ) / Tempo (minutos)	Agitação mecânica / Frequência (min)
B1 - D1	1%	835 / 60	325 / 120	Não
B1 - D2	1%	835 / 60	325 / 120	Não

As amostras B1 - D1 e B1 - D2, mostradas nas figuras 3.18 e 3.19, respectivamente, foram fabricadas utilizando os parâmetros da Tabela 3.6 para o sistema vítreo B1. Na amostra B1 - D2 é possível observar que os vidros ficaram mais transparentes que na amostra B1 - D1.

A amostra B1 - D2, com prata foi cortada em dois pedaços. Um dos pedaços foi tratado inicialmente por 12 horas. Após serem feitas medições, este mesmo pedaço foi tratado por mais 12 horas, com o objetivo de verificar a interferência do maior de tempo de tratamento na luminescência.



**Figura 3.18** – B1 - D1: 1% em peso  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

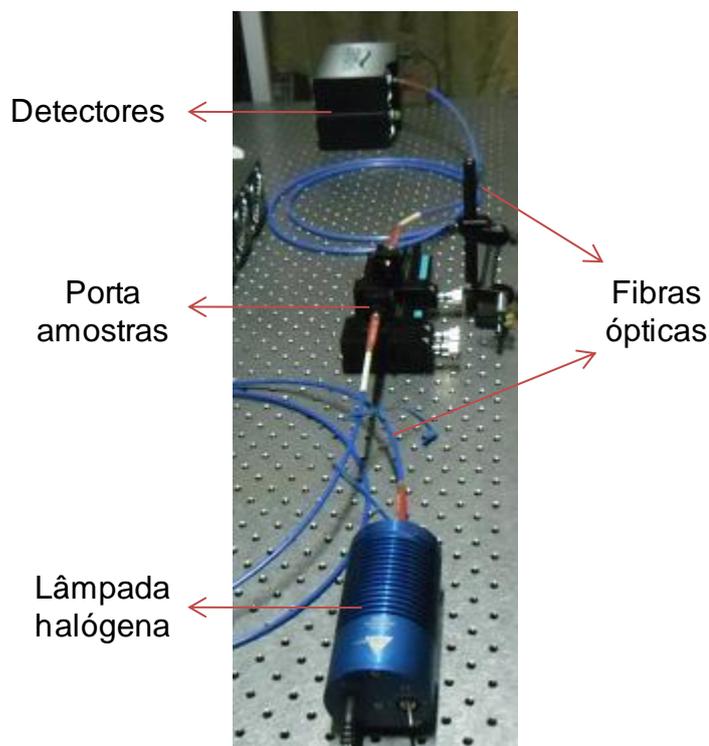


**Figura 3.19** – B1 - D2: 1% em peso  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e 2% em peso  $\text{AgNO}_3$ , com diferentes tempos de tratamento.

### 3.3 MEDIDAS DE ABSORÇÃO ÓPTICA

A medição de absorção óptica é uma técnica utilizada para comprovar a incorporação dos íons de terras-raras na estrutura vítrea, bem como a presença de nanopartículas metálicas, por meio de sua banda de plasmon. Na figura 3.20 são mostrados os equipamentos utilizados para as medidas, que foram realizadas no Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos da Faculdade de Tecnologia de São Paulo.

A medição é feita da seguinte forma, a amostra vítrea é colocada no porta amostras, em seguida a lâmpada halógena é ligada. A luz da lâmpada halógena atravessa a primeira fibra óptica e atinge a amostra, que está posicionada no porta amostras. A luz atravessa a amostra e atinge a segunda fibra óptica, sendo em seguida, detectada pelo detector. Ao chegar ao detector o sinal é enviado para um computador, onde é feito o tratamento dos dados.



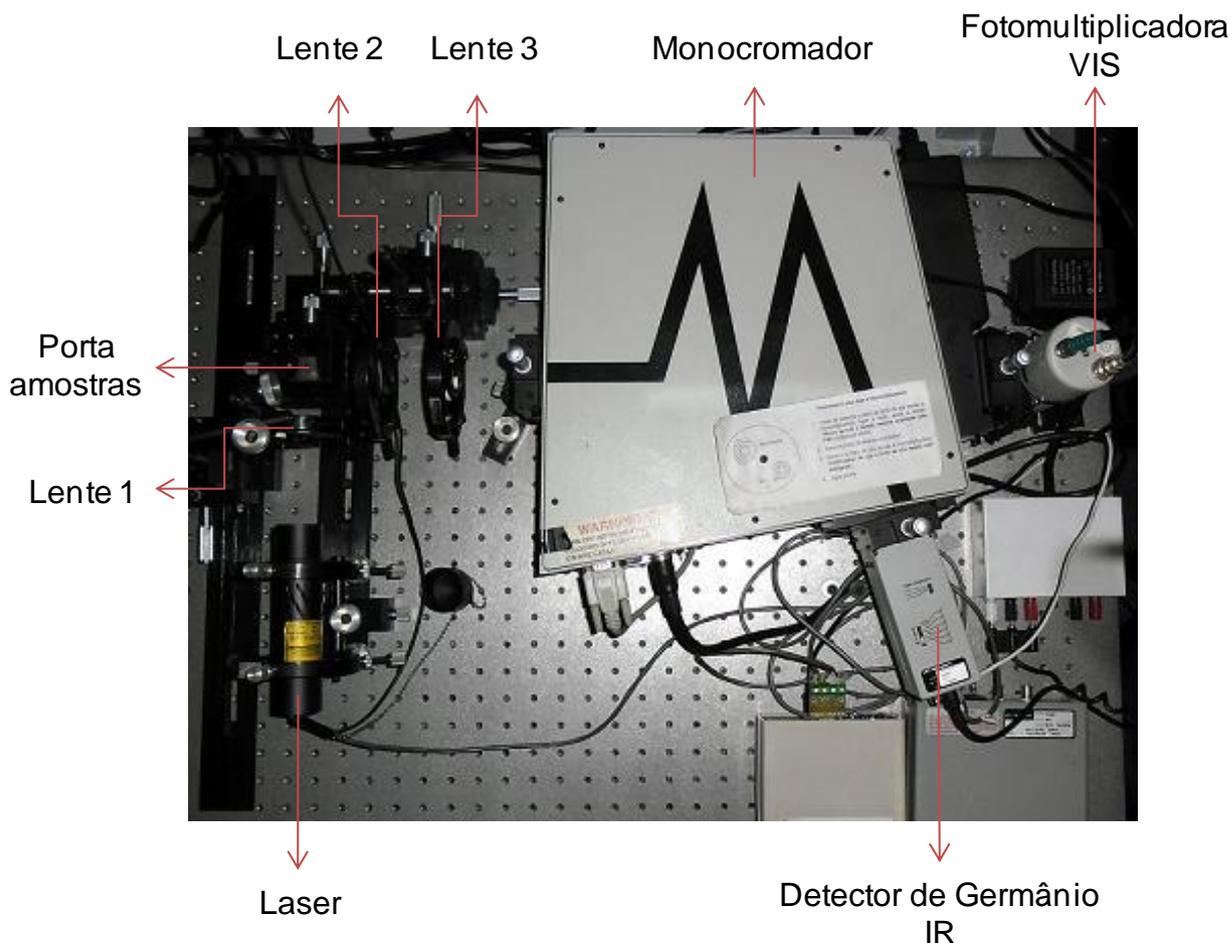
**Figura 3.20** – Equipamentos para medição de absorção óptica.

O resultado da medição é um gráfico da absorvância do vidro em função do comprimento de onda. A incorporação das terras-raras é comprovada através de picos de absorção em comprimentos de onda específicos. Estes picos em pontos específicos correspondem à absorção das terras-raras, presentes na estrutura vítrea.

### 3.4 MEDIDAS DE EMISSÃO ÓPTICA

A medição de emissão óptica é uma técnica utilizada para verificar a emissão dos íons de terras-raras e comprovar a influência das nanopartículas metálicas sobre a intensidade da luminescência. Na figura 3.21 são mostrados os equipamentos utilizados para as medidas, que foram feitas no Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos da Faculdade de Tecnologia de São Paulo.

A medição é realizada da seguinte forma, a amostra vítrea é colocada no porta amostras, em seguida o laser é ligado. O feixe do laser atravessa a lente 1, onde é colimado para atingir a amostra perpendicularmente. O feixe do laser provoca a excitação dos íons de terras-raras, fazendo com que ocorram emissões luminescentes. As emissões são espalhadas em todas as direções, sendo que, parte delas atravessam as lentes 2 e 3, onde são colimadas na direção do monocromador. O monocromador, por sua vez, faz a filtragem e as envia a um detector, onde são amplificadas pela fotomultiplicadora (para o caso de emissões no visível) ou pelo detector de germânio (para o caso de emissões no infravermelho). Em seguida o sinal é enviado para um lock-in que faz a conversão do sinal gerado, transmitindo-o de forma digital para um computador, onde os dados são tratados.



**Figura 3.21** – Vista superior dos equipamentos utilizados para medição de emissão óptica.

Os lasers utilizados para gerar a excitação dependem dos tipos de terras-raras que estão presentes na estrutura vítrea. Para o sistema com  $Tb^{3+}$  e  $Yb^{3+}$  foi utilizado o laser de 473 nm; para o sistema com  $Er^{3+}$  foram utilizados os lasers de 980 e 1550 nm; e para o sistema com  $Eu^{3+}$  foi utilizado o laser de 473 nm. Normalmente o comprimento de onda dos lasers utilizados para realizar as excitações está associado aos comprimentos de onda relativos às absorções dos íons de terras-raras.

O resultado obtido nesta técnica de medição é um gráfico da intensidade luminescente emitida pela amostra vítrea em função do comprimento de onda desta luminescência. A luminescência mostrada nos gráficos é resultado das transições dos íons de terras-raras nos níveis de energia, devido à sua excitação pelo laser.

### 3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

A Microscopia Eletrônica de Transmissão foi a técnica utilizada para verificar a presença das nanopartículas metálicas na amostra vítrea. Quando está técnica é associada à de EDS (espalhamento por energia dispersiva) é possível determinar os elementos presentes na amostra. Na figura 3.22 é mostrado o Microscópio Eletrônico de Transmissão do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Física da USP.

O microscópio funciona através do aquecimento de um filamento de tungstênio, que começa a emitir elétrons. Estes elétrons são acelerados em um tubo sob alto vácuo, na direção da amostra. O feixe de elétrons ao incidir sobre uma tela fluorescente, um filme fotográfico ou uma câmera de vídeo, gera a imagem da amostra. O Microscópio Eletrônico de Transmissão possui resolução de aproximadamente 0,2 nm, com ampliações de 1.000.000X [69].



**Figura 3.22** – Microscópio Eletrônico de Transmissão que pode ser utilizado para analisar nanopartículas metálicas [70].

A análise por Microscopia Eletrônica de Transmissão requer o posicionamento da amostra sobre um reticulado de cobre, ouro ou carbono, onde o feixe eletrônico deverá incidir e gerar a imagem na tela [69].

O Microscópio Eletrônico de Transmissão possui como característica interessante a possibilidade de obter imagens, padrões de difração e outras técnicas de análise espectroscópicas no mesmo equipamento [69].

### 3.6 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial (Differential Scanning Calorimetry – DSC) é uma técnica que permite identificar alterações físicas ou químicas em amostras, através de variações de calor, relacionadas a transições de fase (fusão ebulição, sublimação, congelamento, inversões de estruturas cristalinas) ou reações de desidratação, de dissociação, de decomposição, de óxido-redução [71].

As transições de fase, desidratações, reduções e algumas reações de decomposição, geralmente produzem efeitos endotérmicos (processos físicos ou químicos acompanhados de absorção de calor), enquanto que cristalizações, oxidações e algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos (processos físicos ou químicos acompanhados de emissão de calor) [71].

Na figura 3.23 é mostrado o calorímetro de exploração diferencial com compensação de potência, do Laboratório de Materiais da Faculdade de Tecnologia de São Paulo.



**Figura 3.23** – Calorímetro de exploração diferencial do Laboratório de Materiais da Faculdade de Tecnologia de São Paulo [70].

Na técnica de DSC por compensação de potência é feita a comparação do aquecimento de uma amostra e uma referência em função do tempo. Se uma diferença de temperatura for detectada entre a amostra e a referência, devido a uma

mudança de fase da amostra, uma energia é fornecida até que a diferença de temperatura seja menor que um valor mínimo definido [16, 72].

Para sistemas vítreos, a técnica de DSC pode ser usada para determinar, a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), a temperatura de cristalização ( $T_x$ ) e a temperatura de fusão ( $T_f$ ), que são parâmetros de grande importância para a sua fabricação.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são apresentados os resultados e a discussão das medidas que foram realizadas. Os resultados são mostrados divididos de acordo com cada sistema vítreo produzido.

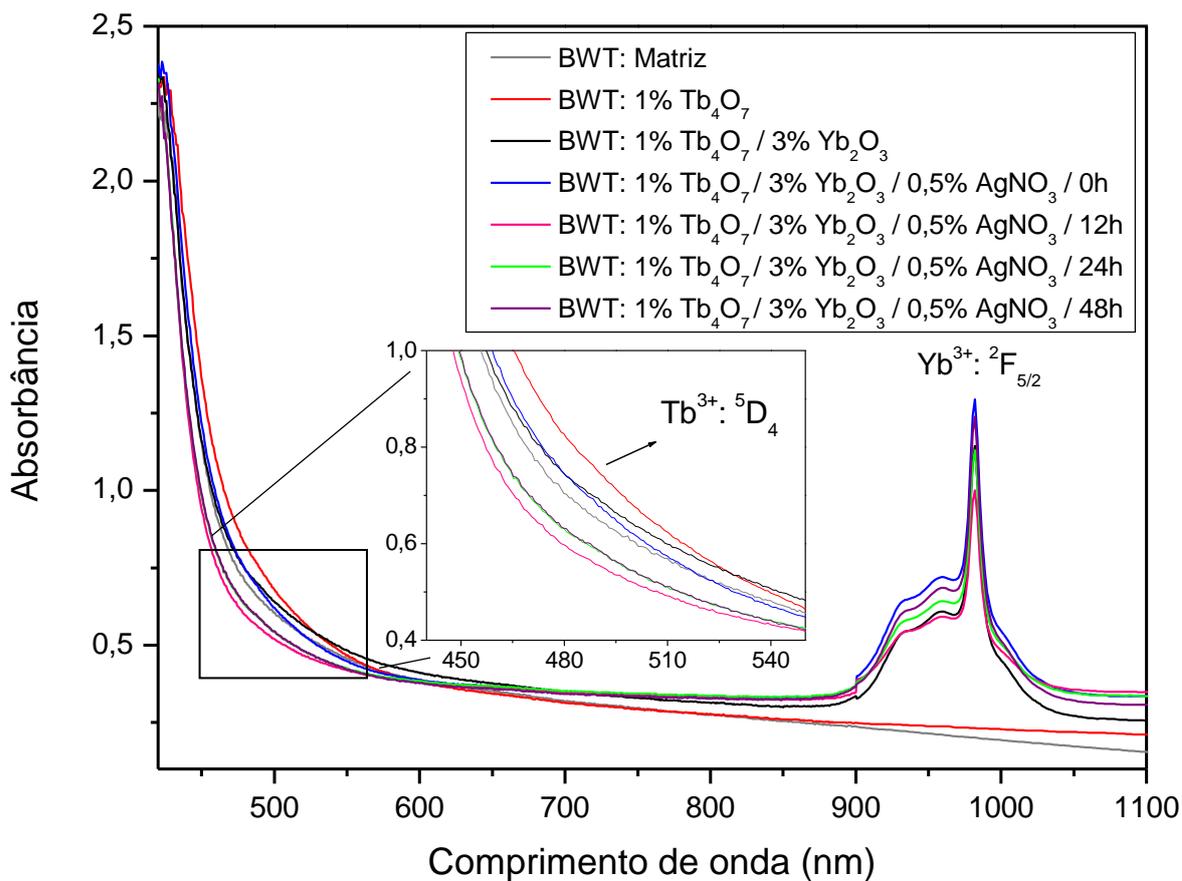
Inicialmente são apresentados os resultados para o sistema vítreo BWT dopado com  $Tb^{3+}$  e  $Yb^{3+}$ . São mostrados, o espectro de absorção, o de emissão no visível e infravermelho e a análise de DSC.

Em seguida são mostrados, para o sistema vítreo BWT dopado com  $Er^{3+}$ , o espectro de absorção, o de emissão no visível e infravermelho e o espectro de absorção e emissão para amostras com diferentes concentrações de  $Er^{3+}$ .

Por fim, é mostrado o sistema vítreo B1 dopado com  $Eu^{3+}$  e os espectros de absorção e de emissão no visível, a análise de DSC e Microscopia Eletrônica de Transmissão.

### 4.1 SISTEMA BWT DOPADO COM $Tb^{3+}$ E $Yb^{3+}$

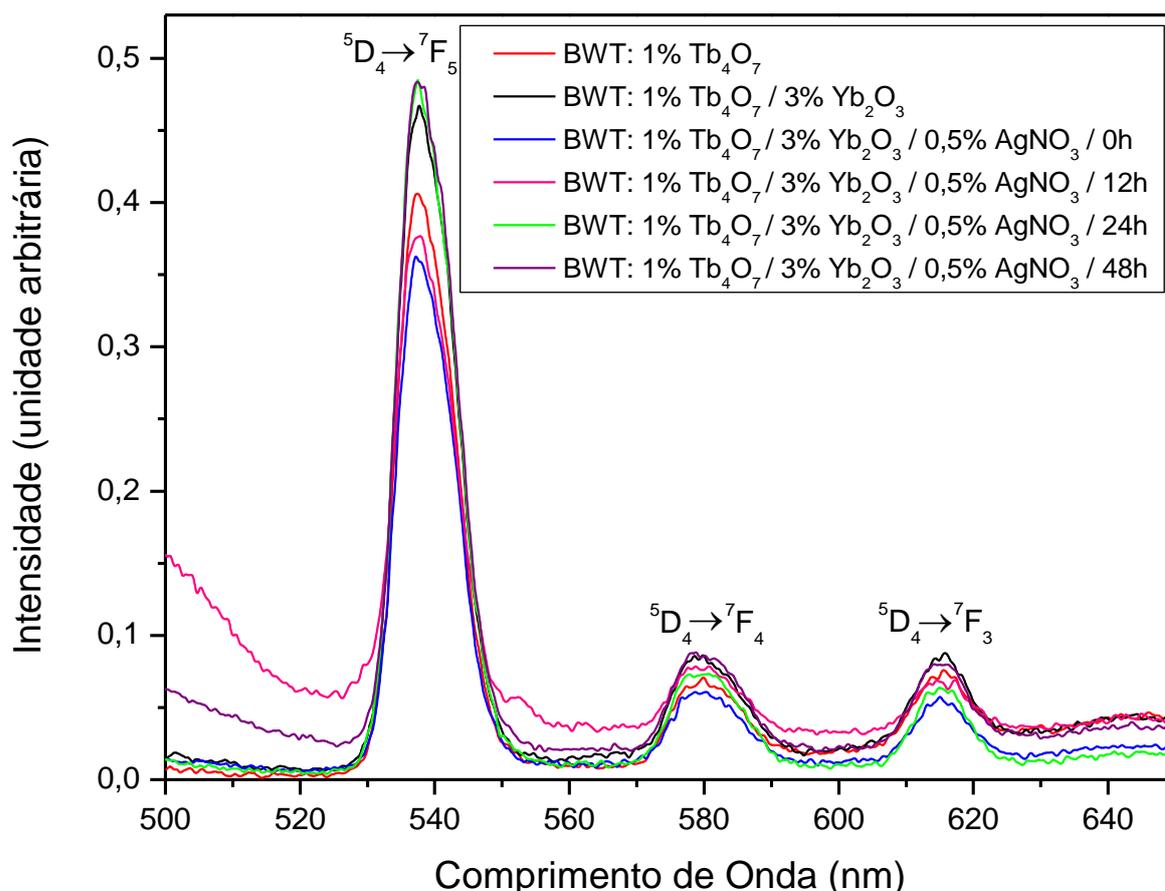
Inicialmente para este sistema vítreo é apresentado o espectro de absorção, mostrado na figura 4.1, com as transições eletrônicas do  $Tb^{3+}$  e  $Yb^{3+}$ .



**Figura 4.1** – Espectro de absorção óptica do sistema vítreo BWT dopado com  $Tb_4O_7$ ,  $Yb_2O_3$  e  $AgNO_3$ .

Neste espectro, a banda de absorção associada ao plasmon da prata não é observada (normalmente aparece em torno de 500 nm), em função da pequena concentração de  $AgNO_3$ .

Em seguida, na figura 4.2, é mostrada a emissão do  $Tb^{3+}$  na região do visível.



**Figura 4.2** – Espectro de emissão óptica, na região do visível, do sistema vítreo BWT dopado com  $Tb_4O_7$ ,  $Yb_2O_3$  e  $AgNO_3$ .

Inicialmente observando as amostras, com 1% em peso de  $Tb_4O_7$  e a codopada com 1% em peso de  $Tb_4O_7$  e 3% em peso de  $Yb_2O_3$ , era de se esperar, de acordo com a literatura [52], que a emissão do  $Tb^{3+}$  diminuísse na presença do  $Yb^{3+}$ , pois no processo de transferência cooperativa, um  $Tb^{3+}$  doaria energia para dois  $Yb^{3+}$ . No entanto pode estar havendo transferência de energia do  $Yb^{3+}$  para o  $Tb^{3+}$ , levando ao aumento da emissão do  $Tb^{3+}$  no visível, ao contrário do que se esperava. Esse é o mecanismo mais provável.

Para estudar melhor esse fenômeno, poderiam ser feitas outras concentrações para os íons aceitadores ( $Yb^{3+}$ ) e doadores ( $Tb^{3+}$ ). Entretanto, conforme explicado no item Materiais e Métodos, a qualidade óptica do vidro ficou comprometida para maiores concentrações.

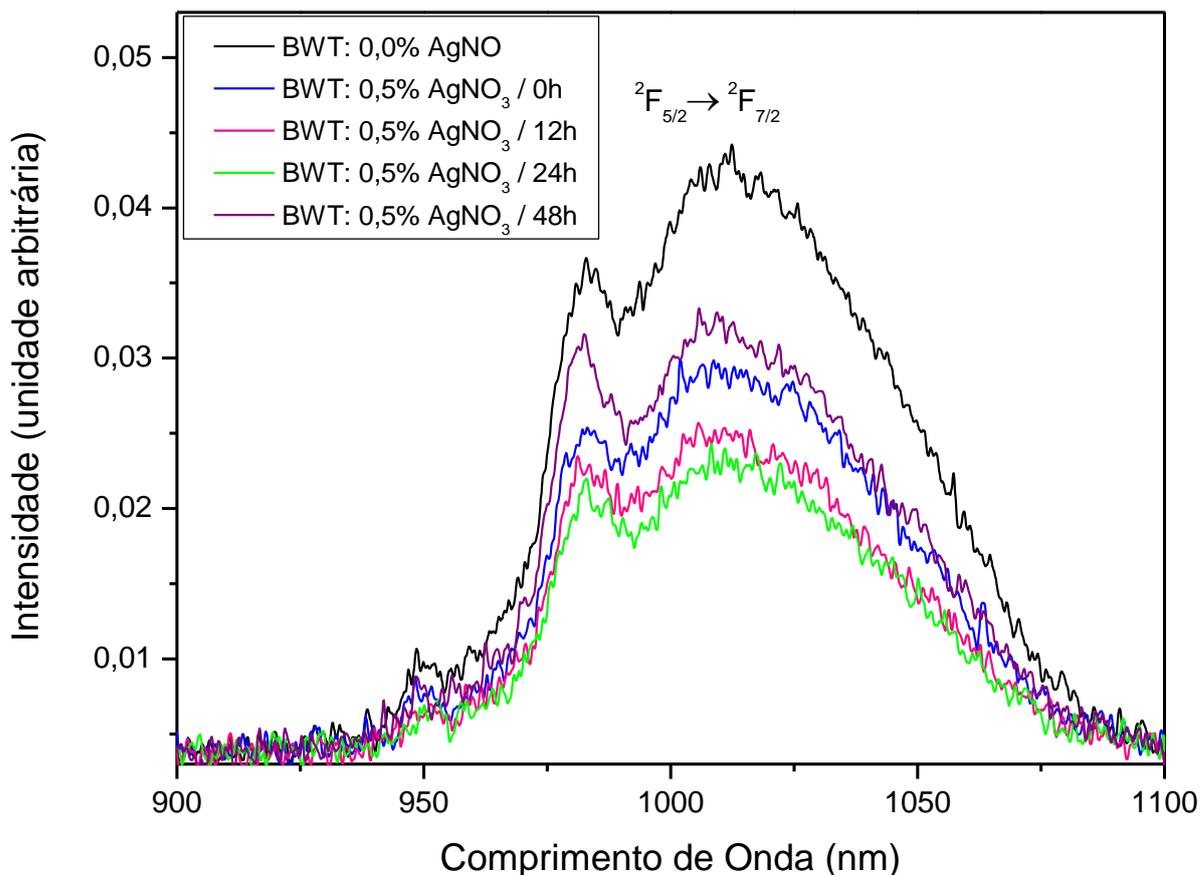
Este processo de transferência também poderia estar sofrendo interferência devido aos elementos da matriz. Resultados obtidos por outros membros do grupo

do Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos da Faculdade de Tecnologia de São Paulo, para uma matriz diferente ( $\text{TeO}_2 - \text{ZnO}$ ) foram similares [73]. A literatura apresenta para a matriz  $\text{TeO}_2 - \text{ZnO} - \text{Na}_2\text{CO}_3$  [53] uma situação mais favorável, com maior eficiência para a transferência de energia, do que foi obtido pelo grupo. Neste último caso há o aumento da emissão do  $\text{Yb}^{3+}$  e a diminuição da emissão do  $\text{Tb}^{3+}$ , à medida que se aumenta a concentração de  $\text{Yb}^{3+}$  na amostra.

Realizando a comparação da emissão da amostra com 1% em peso de  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  com a codopada com 1% em peso de  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  e 3% em peso de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , vemos que o aumento ocorrido é semelhante a aquele em que há nanopartículas de prata (para tratamento de 24h e 48h).

Cabe ainda acrescentar que as amostras estão sendo excitadas com laser, cuja frequência está em ressonância com a do plasmon associado às nanopartículas de prata. Nesta situação normalmente ocorre uma eficiente transferência de energia das nanopartículas para os íons de terras-raras. Mesmo assim, comparando a emissão das amostras codopadas com  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ , com as que foram preparadas com  $\text{AgNO}_3$ , podemos observar que há aumento da luminescência no visível, figura 4.2, e que no infravermelho, figura 4.3, ocorre diminuição.

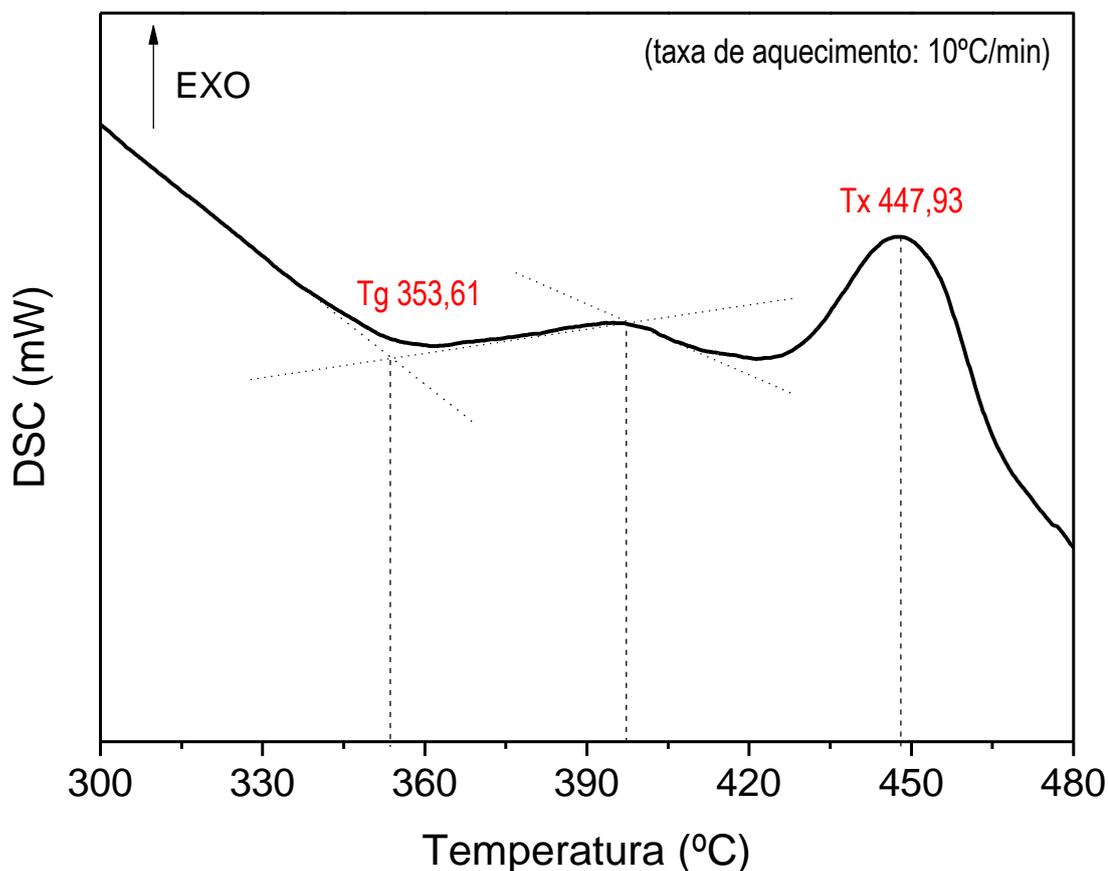
No espectro de emissão da figura 4.3, todas as amostras possuem a mesma concentração de terras-raras (1%  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  e 3%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ), as únicas diferenças são: a presença ou não de prata e os diferentes tempos de tratamento térmico. Neste espectro a amostra apenas com 1% em peso de  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  não foi medida, pois o  $\text{Tb}^{3+}$  não apresenta emissão no infravermelho.



**Figura 4.3** – Espectro de emissão óptica, na região do infravermelho, do sistema vítreo BWT dopado com 1% em peso de  $Tb_4O_7$ , 3% em peso de  $Yb_2O_3$  e  $AgNO_3$ .

O espectro da figura 4.3 mostra as emissões correspondentes apenas aos íons de itérbio ( $Yb^{3+}$ ). Através deste espectro é possível verificar a influência da emissão destes íons devido à presença da prata. Os resultados mostram que a emissão de maior intensidade corresponde à amostra sem prata, indicando que a adição de prata provocou a diminuição da emissão dos íons  $Yb^{3+}$ . Este efeito pode estar ocorrendo provavelmente devido à pequena distância entre os íons de terras-raras e as nanopartículas metálicas, conforme explicado no item no item 2.8.

Considerando a facilidade de cristalização da presente composição, foi feita a análise de DSC, mostrada na figura 4.4.



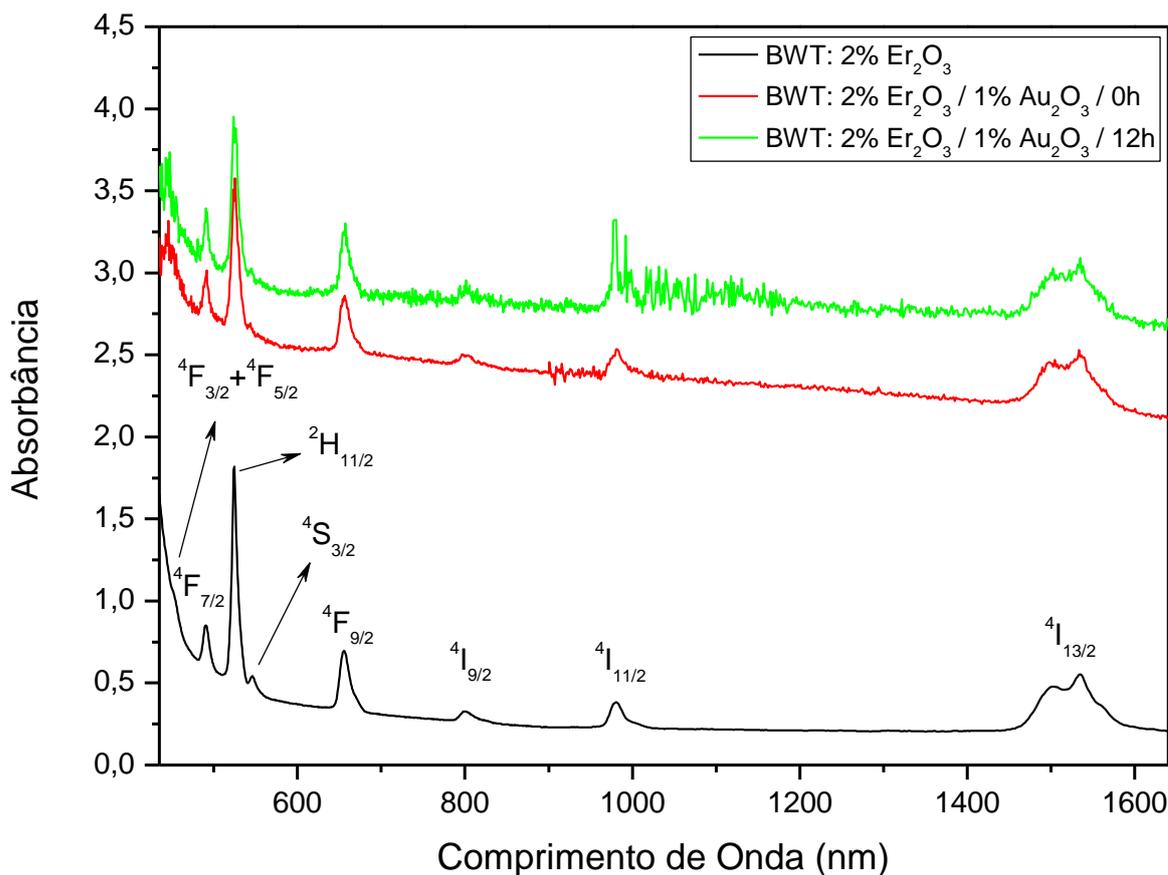
**Figura 4.4** – Curva de Calorimetria Exploratória Diferencial do sistema vítreo BWT.

Os resultados da figura 4.4 mostram que a transição vítrea ocorre em 353,61 °C, o que nos faz concluir que a temperatura utilizada para o tratamento térmico de 360 °C está correta. Valores superiores poderiam causar a cristalização parcial, considerando que a cristalização efetiva se dá a partir de 447,93 °C, conforme medido.

Para testar este BWT em células fotovoltaicas, será necessário cobrir uma célula comercial de silício com o material produzido e medir a alteração da eficiência. Esta etapa faz parte de trabalhos futuros do grupo.

4.2 SISTEMA BWT DOPADO COM  $\text{Er}^{3+}$ 

Para este sistema vítreo, inicialmente é mostrado o espectro de absorção, na figura 4.5, para as amostras com  $\text{Er}^{3+}$  preparada com  $\text{Au}_2\text{O}_3$  e para uma amostra de  $\text{Er}^{3+}$  sem  $\text{Au}_2\text{O}_3$  onde é possível ver as transições do  $\text{Er}^{3+}$ .



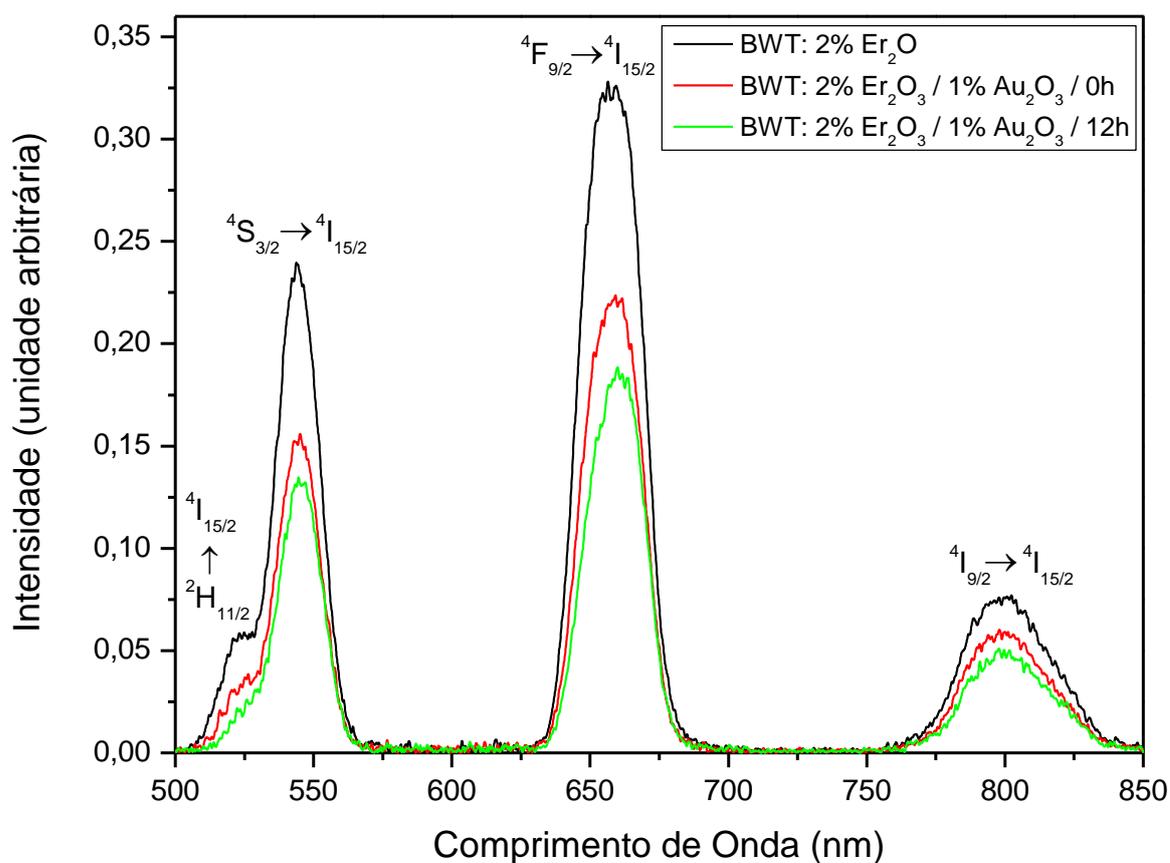
**Figura 4.5** – Espectro de absorção óptica do sistema vítreo BWT dopado com  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e  $\text{Au}_2\text{O}_3$ .

É possível observar o início da formação da banda associada ao plasmon do ouro (em torno de 500 nm), para a amostra tratada por 12h. A maior absorbância das amostras com ouro ocorre devido ao escurecimento das amostras, como pode ser visto na figura 4.6.



**Figura 4.6** – Amostra sem  $\text{Au}_2\text{O}_3$ , em comparação com as amostras mais escuras com  $\text{Au}_2\text{O}_3$  para diferentes tempos de tratamento.

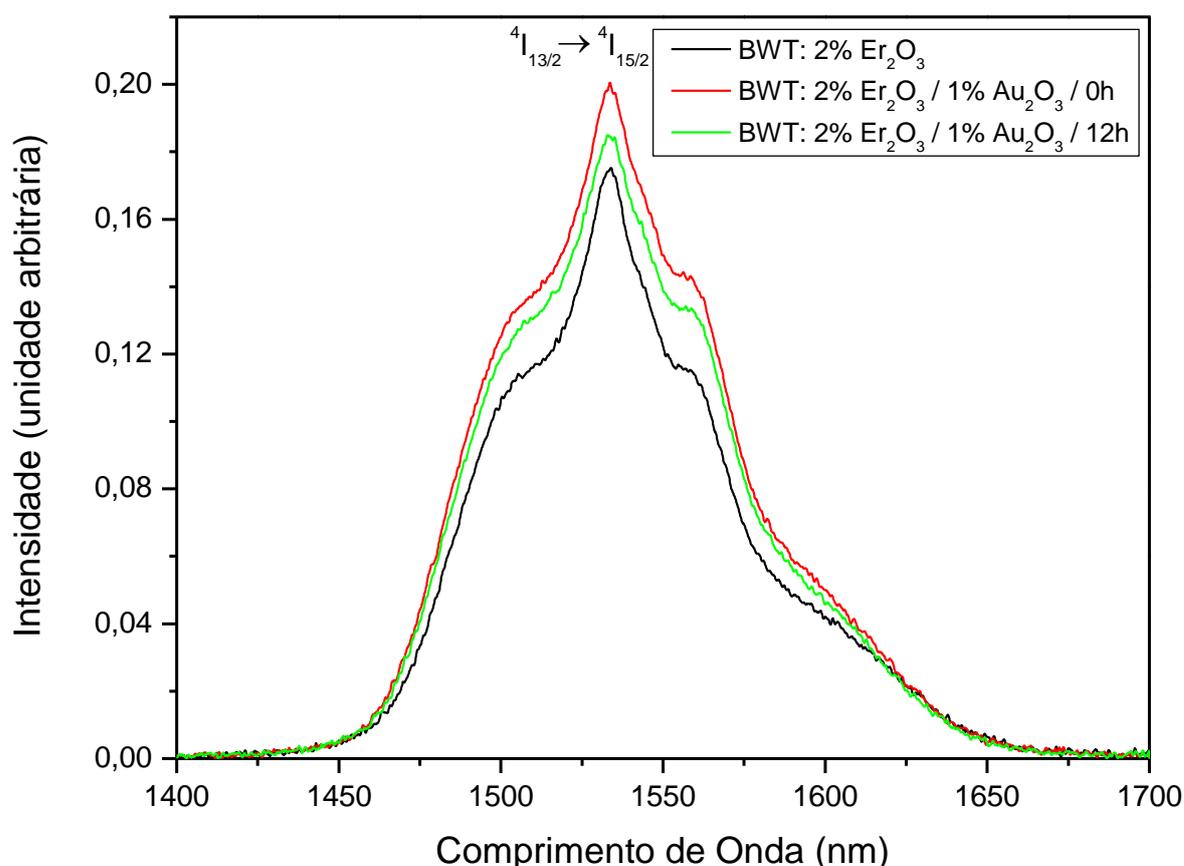
Na figura 4.7 é mostrada a luminescência no visível do  $\text{Er}^{3+}$ , para excitação em 1550 nm. A excitação é feita neste comprimento de onda, pois a aplicação do  $\text{Er}^{3+}$  em células solares se realiza através do aproveitamento dos comprimentos de onda da região do infravermelho próximo, que a célula não utiliza naturalmente. Neste sentido, o  $\text{Er}^{3+}$  realiza a conversão ascendente do comprimento de onda de 1550 nm para o visível.



**Figura 4.7** – Espectro de emissão óptica, na região do visível, do sistema vítreo BWT dopado com  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e  $\text{Au}_2\text{O}_3$ , para excitação de 1550 nm.

No espectro da figura 4.7 é possível observar que ocorre a diminuição da luminescência para as amostras com  $\text{Au}_2\text{O}_3$ . Provavelmente este efeito acontece devido à pequena distância entre as terras-raras e as nanopartículas (menor que 5 nm), o que causa transferência de energia do  $\text{Er}^{3+}$  para as nanopartículas de ouro, ou ainda devido à opacidade da amostra [67].

A figura 4.8 mostra as emissões no infravermelho, onde há aumento na presença de nanopartículas de ouro, para excitação em 980 nm.

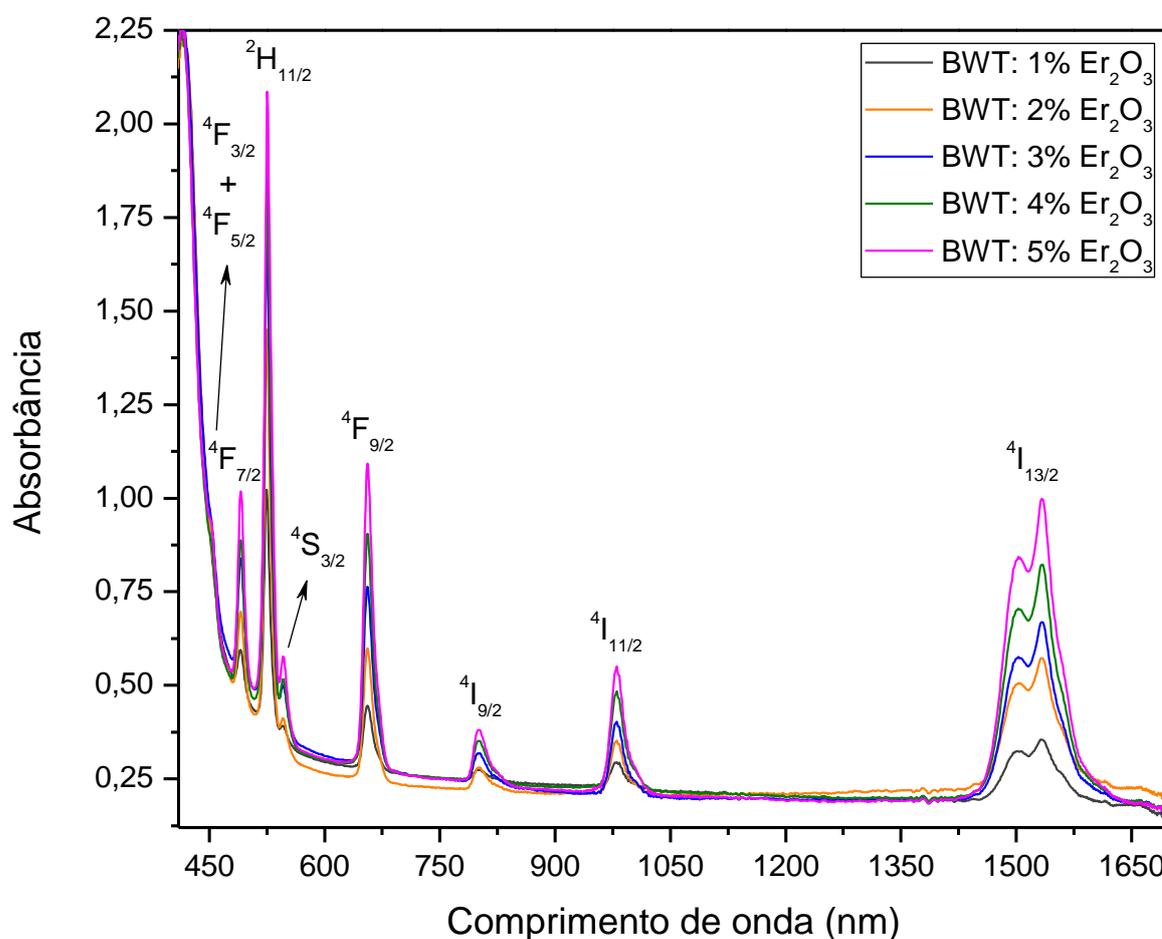


**Figura 4.8** – Espectro de emissão óptica, na região do infravermelho, do sistema vítreo BWT dopado com  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e  $\text{Au}_2\text{O}_3$ , para excitação de 980 nm.

A investigação mostrada na figura 4.8 foi feita somente para verificar o potencial para amplificador óptico na 3ª janela de telecomunicação. Na figura 4.8 é possível ver que o material possui potencial, sobretudo com ouro, pois a emissão em 1530 nm é aumentada em aproximadamente 20%. Neste caso, como a frequência de oscilação associada ao plasmon da nanopartícula de ouro não está em

ressonância com a frequência do laser de excitação, o aumento é decorrente do crescimento do efeito do campo local [67], conforme explicado no item 2.8.

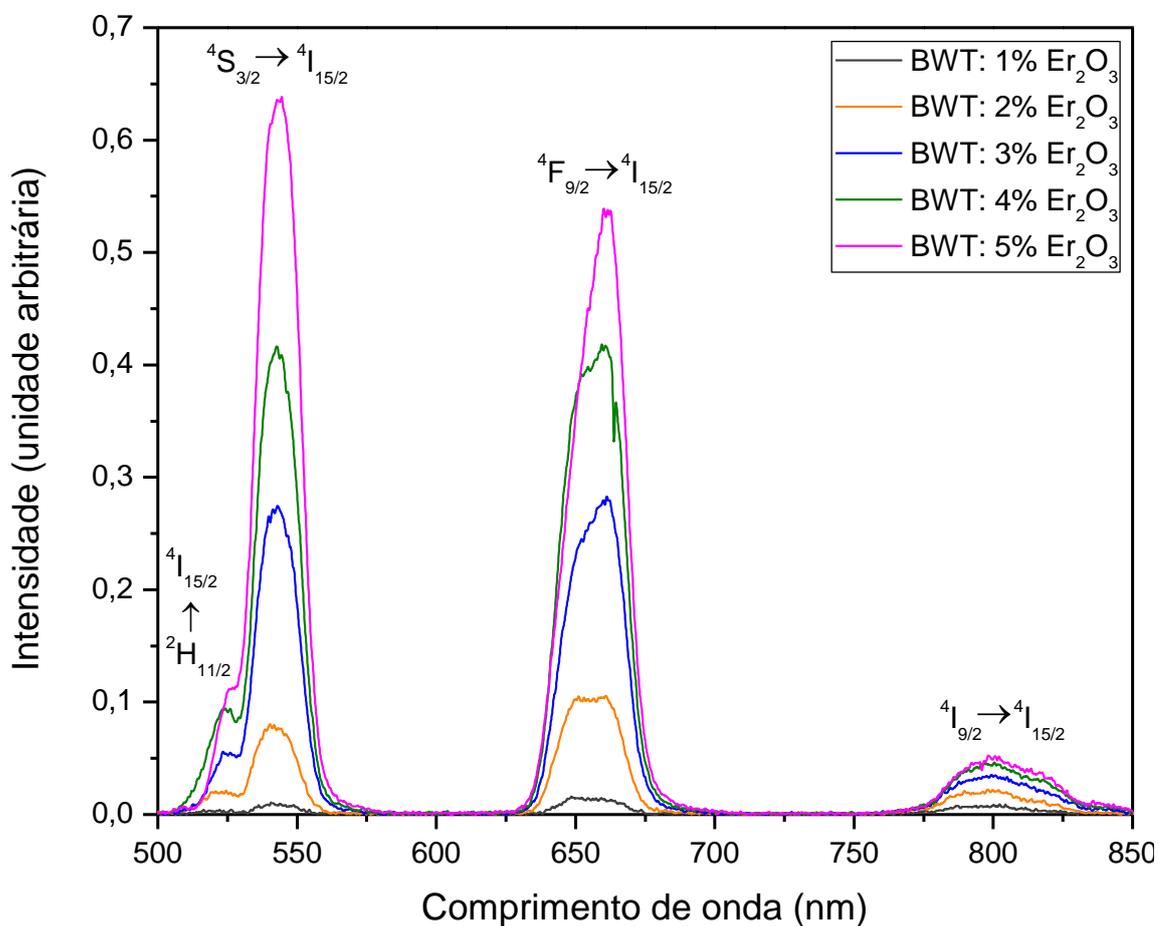
Como não houve aumento da emissão no visível na presença de nanopartículas de ouro, foram produzidas novas amostras com diferentes concentrações de  $\text{Er}^{3+}$ , na tentativa de verificar o aumento da luminescência. A figura 4.9 mostra o espectro de absorção destas amostras, com as respectivas transições.



**Figura 4.9** – Espectro de absorção óptica do sistema vítreo BWT dopado com diferentes concentrações de  $\text{Er}_2\text{O}_3$ .

No espectro da figura 4.9 é possível observar que com o aumento da concentração de  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , os picos referentes à absorção dos íons  $\text{Er}^{3+}$  também aumentam. Estes resultados comprovam que a matriz realmente está incorporando os íons de terras-raras na forma trivalente.

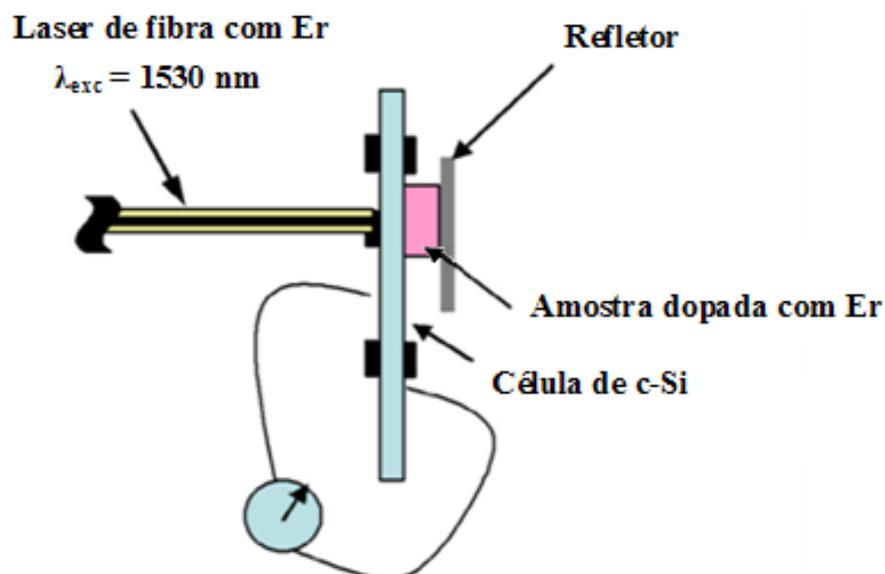
O espectro da figura 4.10 mostra o aumento da emissão no visível para excitação de 1550 nm.



**Figura 4.10** – Espectro de emissão óptica do sistema vítreo BWT dopado com diferentes concentrações de Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Na figura 4.10 se observa que a maior emissão ocorre para 5% em peso de Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, indicando um bom potencial para uso em células fotovoltaicas.

Para testar a eficiência desta BWT em células fotovoltaicas, ao contrário do caso anterior, será necessário colocar a amostra vítrea embaixo da célula comercial de silício, como mostra a figura 4.11. Essa etapa faz parte dos trabalhos futuros do grupo.

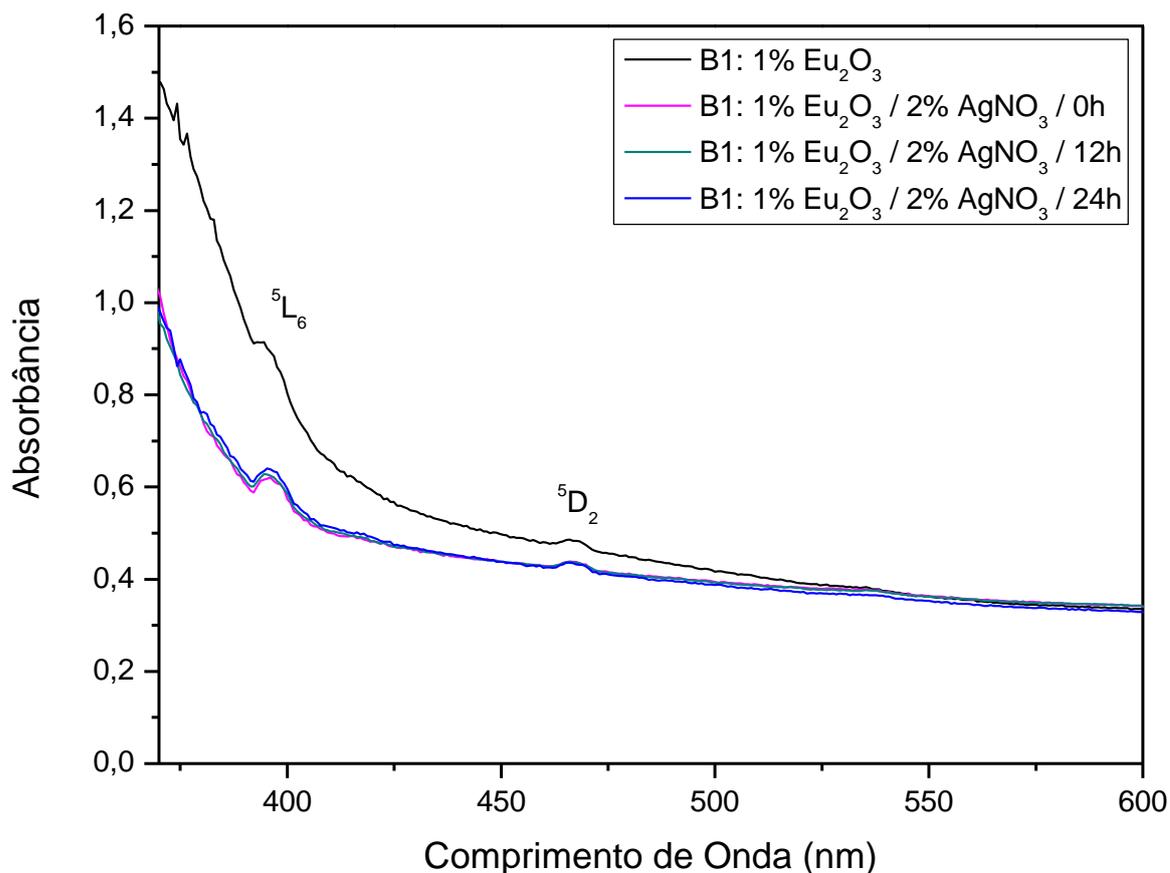


**Figura 4.11** – Arranjo experimental para medir a foto corrente de uma célula solar de silício cristalino, utilizando um conversor ascendente na parte de baixo da célula [59].

### 4.3 SISTEMA B1 DOPADO COM $\text{Eu}^{3+}$

Com o intuito de continuar pesquisando novos materiais para uso em células solares e considerando ainda que o  $\text{Eu}^{3+}$  é também utilizado para este propósito, optou-se por produzir amostras com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Entretanto, neste caso, decidiu-se utilizar a matriz  $\text{TeO}_2 - \text{ZnO}$ , devido ao fato de sua fabricação ser mais fácil e ainda por possuir maior homogeneidade e menor viscosidade, e capacidade de incorporar maiores concentrações de íons de terras-raras como mostrado em trabalhos anteriores do grupo [74].

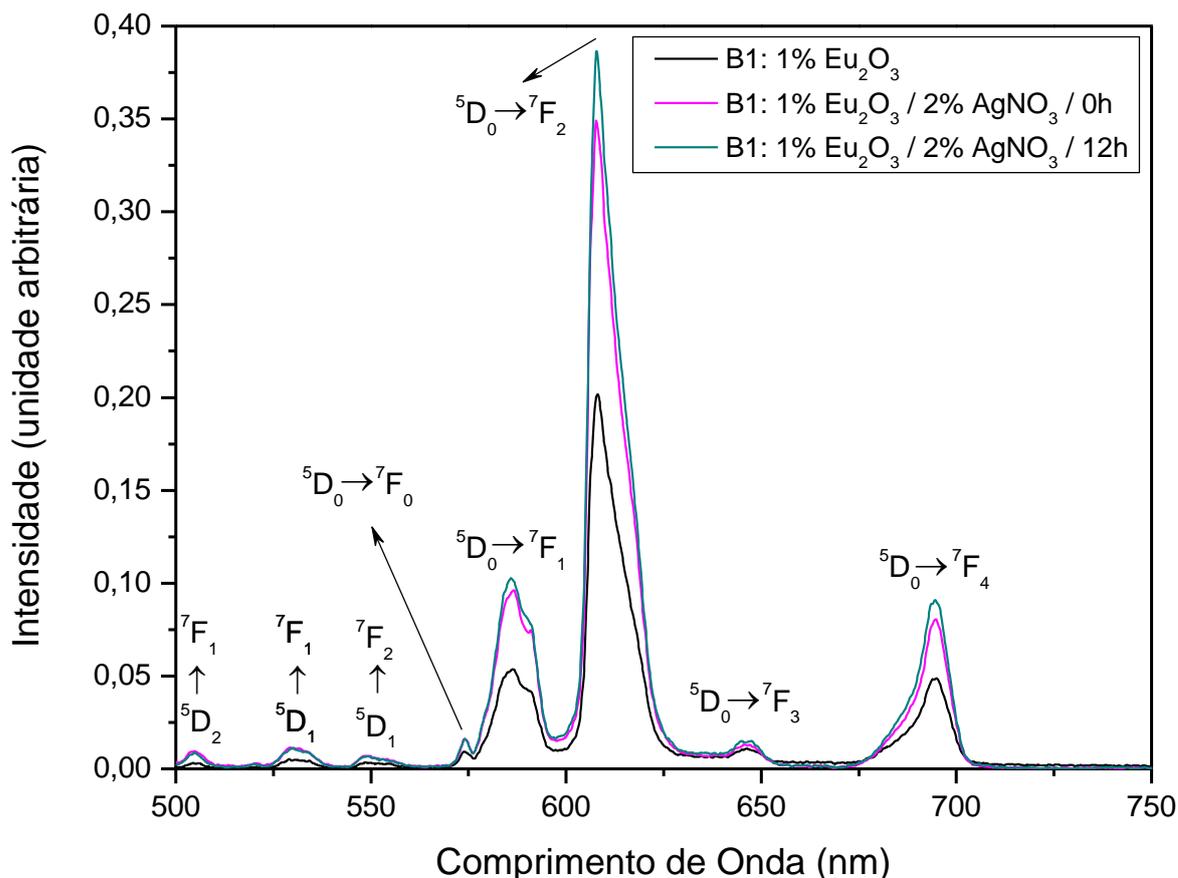
O espectro da figura 4.12 mostra as transições do  $\text{Eu}^{3+}$ , para amostras produzidas com e sem  $\text{AgNO}_3$ .



**Figura 4.12** – Espectro de absorção óptica do sistema vítreo B1 dopado com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e  $\text{AgNO}_3$ .

As amostras de maior transparência são as produzidas com  $\text{AgNO}_3$ , como pode ser comprovado pelas figuras 3.18 e 3.19, mostradas no capítulo de Materiais e Métodos, o que explica sua menor absorbância.

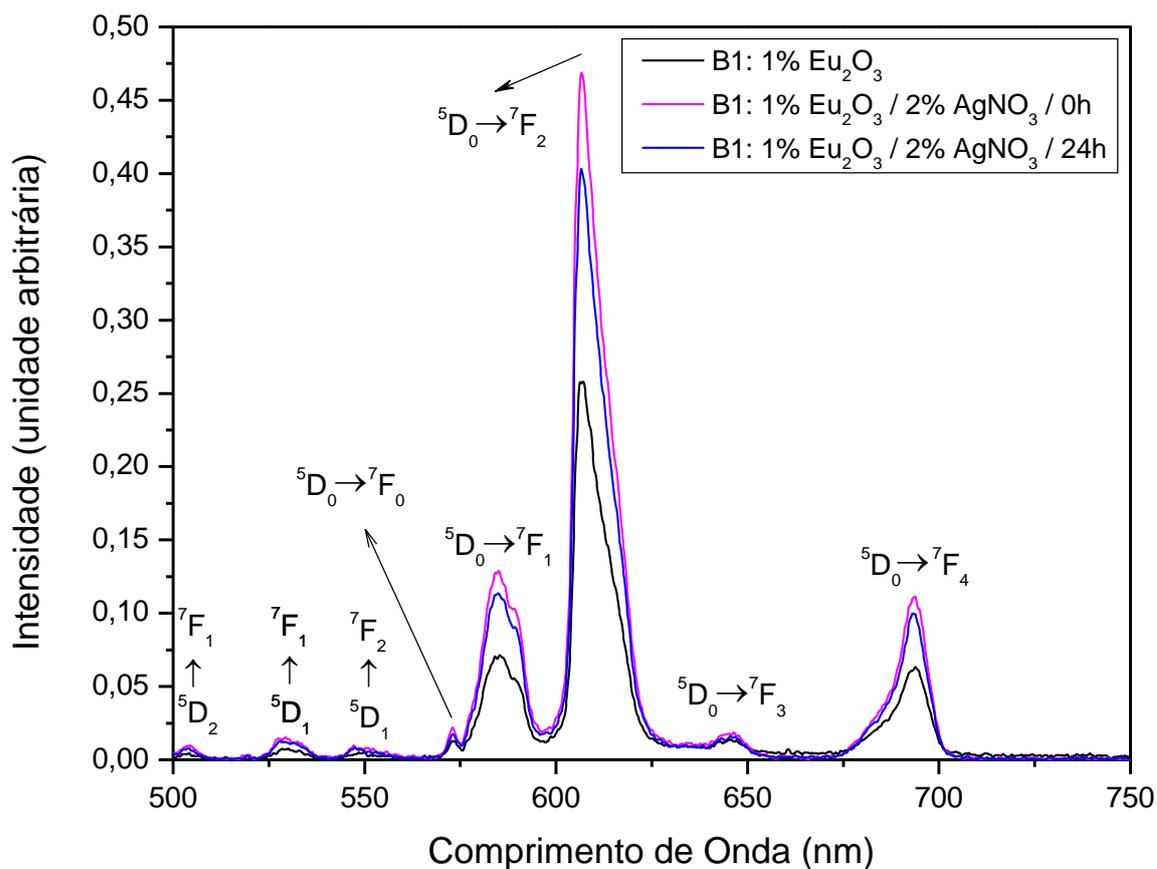
A figura 4.13 mostra o espectro de emissão das amostras sem prata e com prata tratadas até 12h, excitadas com laser de 473 nm.



**Figura 4.13** – Espectro de emissão óptica, na região do visível, do sistema vítreo B1 dopado com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e  $\text{AgNO}_3$ , para tratamento térmico de 12h.

Com a nucleação da prata, houve aumento da emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  em aproximadamente 610 nm de 88%. Esse efeito se justifica devido a dois fatores: o aumento do campo local em torno das nanopartículas de prata e a transferência de energia da nanopartícula para os íons de terras-raras. Esse último ocorre, pois a frequência do laser está em ressonância com a associada aos plasmons de prata [67]. Assim temos os dois efeitos presentes que atuam de forma a aumentar a luminescência dos íons de terras-raras.

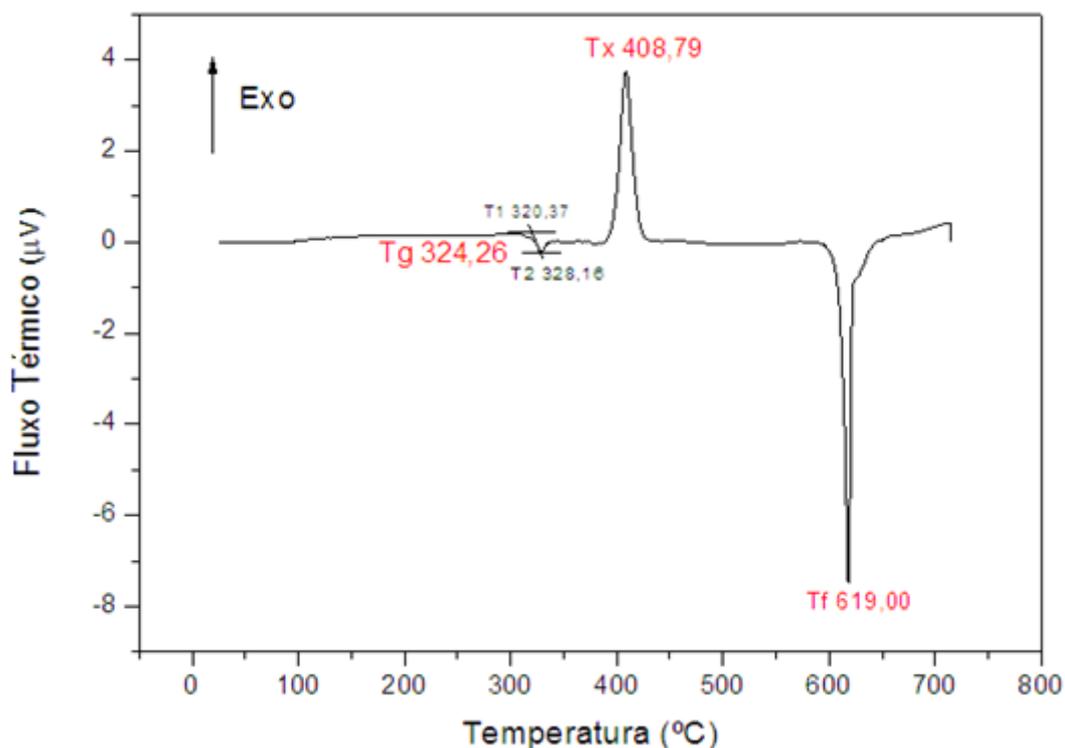
Para tratamento superior de 24h, houve diminuição de luminescência, pois a concentração de nanopartículas aumentou como pode ser visto no espectro de emissão da figura 4.14. Nestes casos, há diminuição da distância entre as nanopartículas e os íons de terras-raras o que favorece as interações multipolares, conforme informado na literatura [67].



**Figura 4.14** – Espectro de emissão óptica, na região do visível, do sistema vítreo B1 dopado com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e  $\text{AgNO}_3$  para tratamento térmico de 24h.

Com o aumento da concentração de nanopartículas, a distância entre os íons de terras-raras e as nanopartículas muito provavelmente diminui e favorece a transferência de energia dos íons de terras-raras para as nanopartículas. Esse efeito já foi reportado na literatura pelo nosso grupo [70].

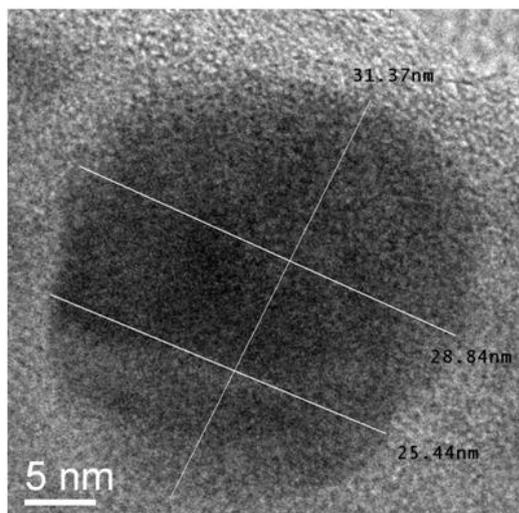
Na figura 4.15 são mostrados resultados de DSC obtidos pelo grupo, para a matriz  $\text{TeO}_2 - \text{ZnO}$ .



**Figura 4.15** – Curva de Calorimetria Exploratória Diferencial do sistema vítreo B1.

Na figura 4.15 é possível observar que a transição vítrea ( $T_g$ ) ocorre em 324,26 °C, o que explica o fato de o tratamento poder ser realizado a 325 °C, como mostrado anteriormente. Ainda é possível observar que a cristalização efetiva ocorre a partir de 408,79 °C sugerindo não ser possível nenhuma espécie de tratamento próximo a essa temperatura.

A figura 4.16 mostra a imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), na qual é possível observar a imagem de nanopartículas de prata com tamanho aproximado de 30 nm.



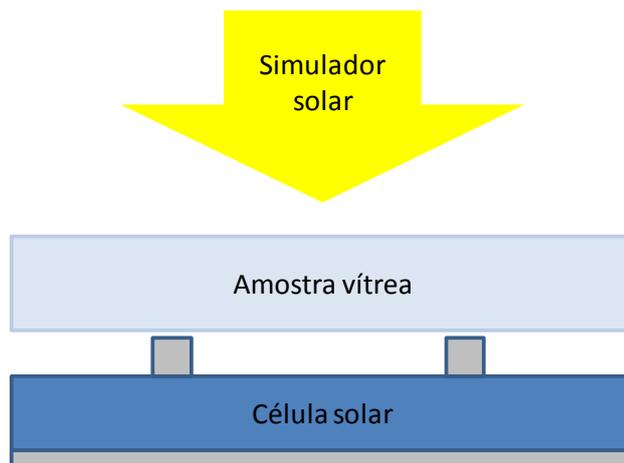
**Figura 4.16** – Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra com 1% em peso  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e 2% em peso  $\text{AgNO}_3$  tratada por 24 horas.

Ao fazer a análise utilizando o MET, muitas nanopartículas foram vistas, entretanto a incidência do feixe de alta energia com o vidro causou interferência na amostra, dificultando a coleta de imagens das outras nanopartículas.

Devido ao bom potencial das amostras do sistema B1 dopadas com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , verificado nos resultados de emissão, para aplicações em células solares, foram feitas caracterizações elétricas, pelos colaboradores do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco, para verificar a eficiência delas sobre as células comerciais.

Para estas medidas foram utilizadas duas células, uma formada por um semiconductor de silício, modelo VISHAY BPW34 e a outra por um semiconductor de gálio-fósforo (GaP), modelo FGAP71. Para a geração de luz solar foi utilizado um simulador modelo LCS-100 Newport com filtro AM 1.5, que simula o espectro solar padrão, com energia incidente de  $1 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ .

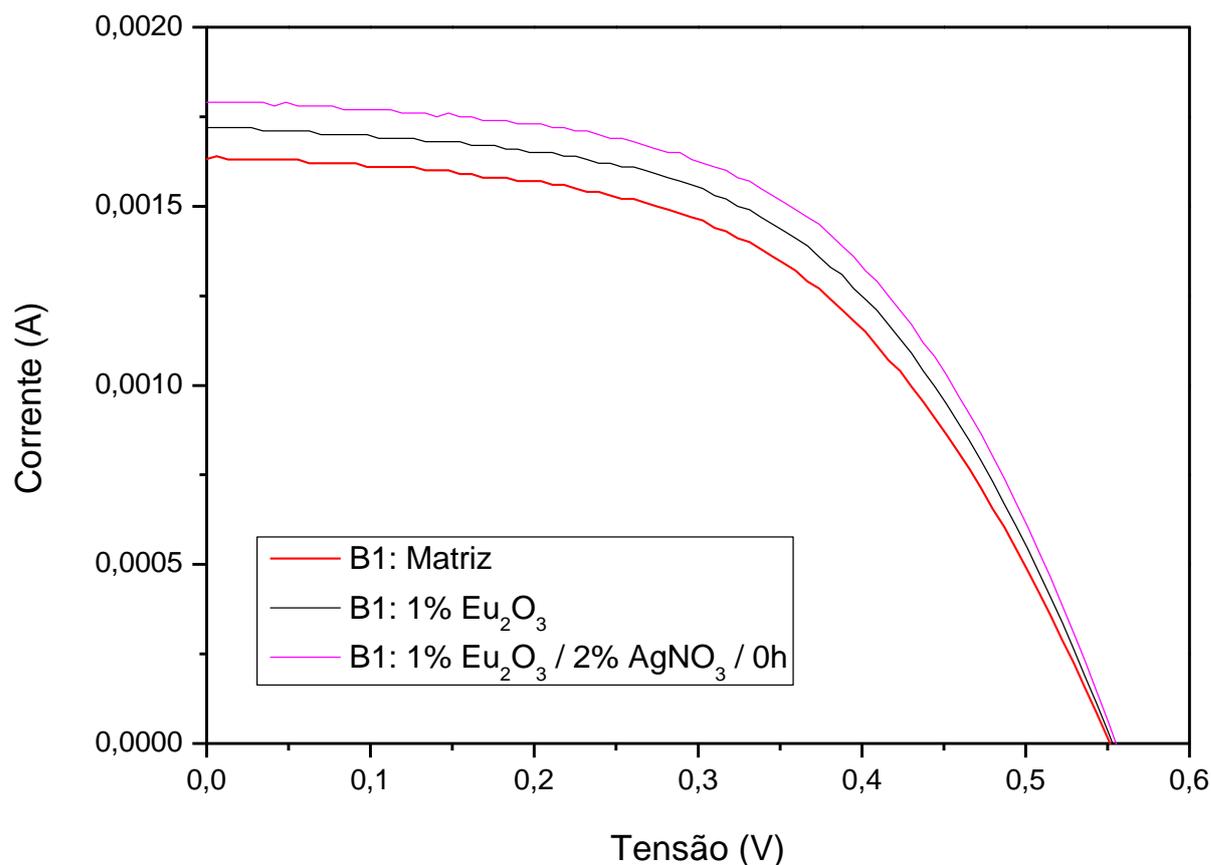
Essas medidas nos levam a resultados de corrente em função da tensão ( $I \times V$ ), obtidos utilizando um sourcemeter modelo 2420 Keithley. As medidas são feitas ligando o sourcemeter à célula fotovoltaica, que está coberta pela amostra vítrea. O arranjo é posicionado de forma que espectro solar atinja a célula, sendo transmitido pela amostra vítrea, na figura 4.17 é mostrada a representação esquemática do arranjo experimental.



**Figura 4.17** – Representação esquemática do arranjo para as caracterizações elétricas.

Para o caso das amostras com érbio o arranjo deveria ser análogo ao mostrado na figura 4.11. Neste caso a ausência do arranjo não nos permitiu realizar as medidas. Para o caso das amostras com  $Tb^{3+}$  e  $Yb^{3+}$  os resultados obtidos mostraram que não há aumento da eficiência da célula e por isto não serão apresentados.

No gráfico da figura 4.18 são mostrados os resultados de  $I \times V$  para a célula solar de silício, recoberta pela Matriz, pelas amostras produzidas com 1% em peso de  $Eu_2O_3$  e com 1% em peso de  $Eu_2O_3$  com 2% em peso de  $AgNO_3$ , sem tratamento térmico. Essa última foi escolhida para o teste por apresentar a maior emissão, e, portanto, maior interferência das nanopartículas de prata.



**Figura 4.18** – Resultados de I x V para célula solar de silício, recoberta pelas amostras vítreas.

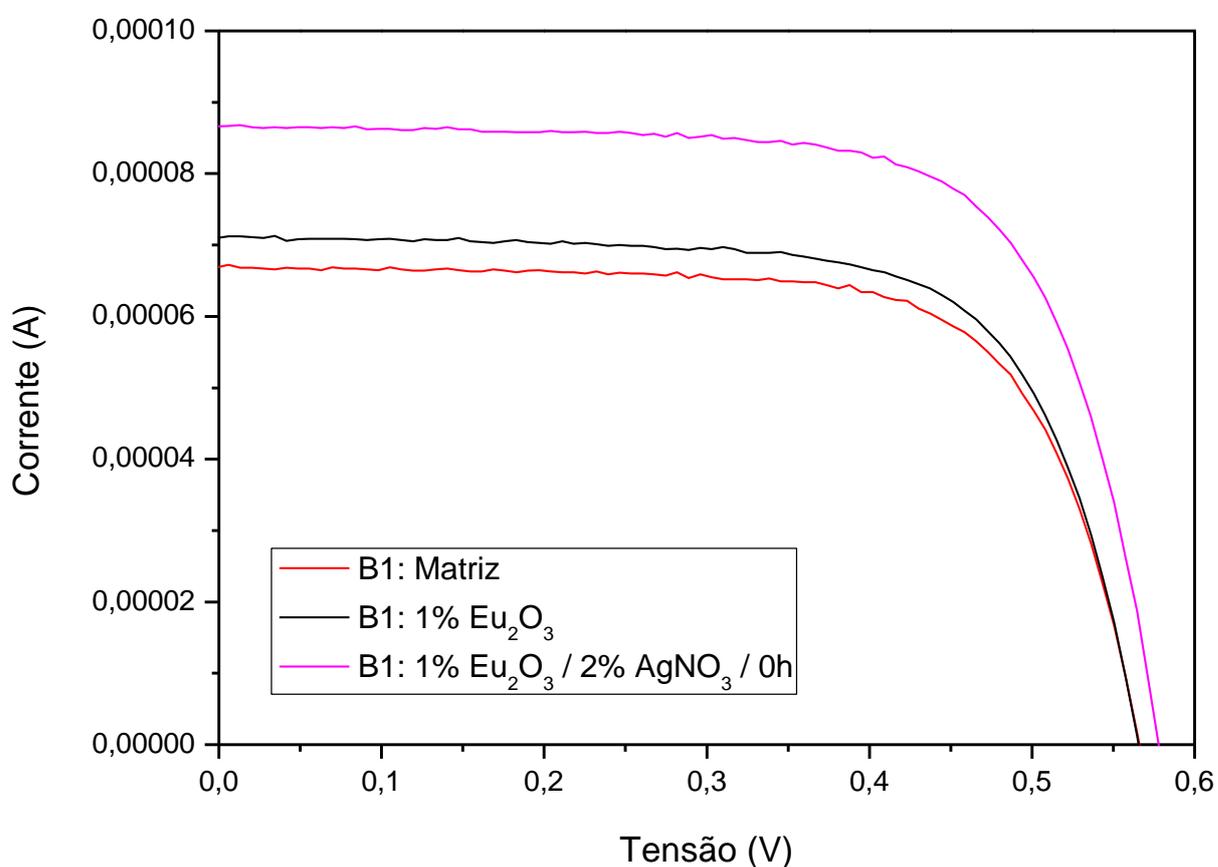
Os resultados da figura 4.18 demonstram que a amostra preparada com 1% em peso de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 2% em peso de  $\text{AgNO}_3$ , sem tratamento térmico, obteve o melhor resultado, atingindo a maior potência, entre as amostras medidas. Na tabela 4.1 são mostrados os valores de eficiência da célula solar de silício, com cada uma das amostras vítreas colocadas na superfície e o aumento desta eficiência em relação à Matriz.

Na tabela 4.1 é possível verificar que, de fato, a amostra com 1% em peso de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 2% em peso de  $\text{AgNO}_3$ , sem tratamento térmico, obteve o melhor resultado, com aumento de eficiência de 14,18% em relação à matriz.

**Tabela 4.1** – Eficiência da célula solar de silício e o aumento da eficiência em relação à Matriz.

Célula: Amostra vítrea	Eficiência (%)	Aumento (%)
Si: Matriz	5,27	–
Si: 1% $\text{Eu}_2\text{O}_3$	5,65	7,06
Si: 1% $\text{Eu}_2\text{O}_3$ / 2% $\text{AgNO}_3$ / 0h	6,02	14,18

A seguir, no gráfico da figura 4.19 são mostrados os resultados de I x V para a célula solar de GaP, recoberta pelas amostras vítreas.

**Figura 4.19** – Resultados de I x V para célula solar de GaP, recoberta pelas amostras vítreas.

Assim como no caso anterior, a amostra que obteve o melhor resultado foi a preparada com 1% em peso de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , e 2% de  $\text{AgNO}_3$ , sem tratamento térmico. No entanto, neste caso os valores foram mais expressivos, como pode ser visto na tabela 4.2.

**Tabela 4.2** – Eficiência da célula solar de GaP e o aumento da eficiência em relação à Matriz.

<b>Célula: Amostra vítrea</b>	<b>Eficiência (%)</b>	<b>Aumento (%)</b>
GaP: Matriz	0,55	–
GaP: 1% Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,58	5,78
GaP: 1% Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / 2% AgNO <sub>3</sub> / 0h	0,74	33,21

Neste caso o aumento de eficiência da amostra com 1% em peso de Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2% em peso de AgNO<sub>3</sub>, sem tratamento térmico, em relação à Matriz foi de 33,21%.

Estes resultados mostram que a adição de prata à amostra vítrea colabora de forma eficaz para o aumento de eficiência em relação à matriz e a amostra apenas com Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Os presentes resultados nos permitem concluir que vidros à base de telureto dopados com Eu<sup>3+</sup> e com nanopartículas de prata são promissores para a produção de células solares plasmônicas.

Para efeito de comparação, na literatura [65] cabe citar o uso do európio como dopante em fluoreto de ítrio (YF<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>) no filme de TiO<sub>2</sub>, de célula solar sensibilizada por corante, o que permitiu que a eficiência de conversão da célula atingisse 7,74%, e representou aumento de 32% em comparação com a célula sem o material YF<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>. Em estudo semelhante [66] o material cristalino Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> foi colocado na mesma célula solar de TiO<sub>2</sub>, possibilitando que a eficiência de conversão da célula atingisse 7%, o que representou aumento de 17,4% em comparação com a célula sem o material Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>.

Através das caracterizações elétricas, o melhor resultado de eficiência de conversão obtido, foi o da célula solar de silício coberta com a amostra dopada com európio e prata, atingindo 6,02%. Este resultado é próximo aos encontrados na literatura.

Em relação ao aumento de eficiência, a célula solar de GaP coberta com a amostra dopada com európio e prata obteve melhor resultado, atingindo 33,21% em relação à matriz. Este resultado é maior que o melhor dos aumentos encontrados na literatura (32%), em relação à célula sem o material com dopante.

Cabe acrescentar que não foram encontrados na literatura resultados de amostras vítreas com íons de  $\text{Eu}^{3+}$  e nanopartículas de prata, referentes ao aumento de eficiência de células fotovoltaicas.

## 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram produzidas e analisadas amostras vítreas pertencentes aos sistemas:  $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$  (BWT) dopado com  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ ;  $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$  (BWT) dopado com  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{TeO}_2 - \text{ZnO}$  (B1) dopado com  $\text{Eu}^{3+}$ , com a intenção de aumentar a eficiência de células solares.

No sistema BWT dopado com  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  o espectro de absorção óptica mostrou que houve a incorporação dos íons  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  nas amostras vítreas. O espectro de emissão óptica, na região do visível, mostrou que o processo de transferência cooperativa, dos íons de  $\text{Tb}^{3+}$  para os de  $\text{Yb}^{3+}$ , não deve estar ocorrendo de maneira eficiente. Este fenômeno, por sua vez, pode fazer com que o processo de conversão descendente se torne um pouco menos efetivo, podendo levar a um aumento da eficiência das células solares, menos expressivo. A adição de prata à amostra codopada com 1% em peso de  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  e 3% em peso de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  possibilitou que ocorresse um pequeno aumento de emissão, mas apenas para os tratamentos de 24 e 48h. No espectro de emissão óptica, na região do infravermelho, foi mostrado que houve diminuição da emissão do  $\text{Tb}^{3+}$  em amostras com prata. Neste caso, a adição de prata não ajudou na emissão do  $\text{Tb}^{3+}$ , que poderia ser utilizada de maneira mais adequada para a geração do par elétron-lacuna, pelas células solares. Nas análises de DSC foi mostrado que as temperaturas utilizadas para realizar os tratamentos térmicos, de aproximadamente  $360^\circ\text{C}$  foram adequadas para evitar a cristalização das amostras de BWT.

No sistema BWT dopado com  $\text{Er}^{3+}$  todos os espectros de absorção óptica mostraram as transições dos íons de  $\text{Er}^{3+}$ , o que comprova sua incorporação nas amostras vítreas. No espectro de emissão óptica, na região do visível, para excitação com laser de 1550 nm, as amostras dopadas com 2% em peso de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e 1% em peso de  $\text{Au}_2\text{O}_3$  apresentaram diminuição de emissão em relação à amostra sem  $\text{Au}_2\text{O}_3$ . Este resultado mostrou que a adição do ouro não contribuiu para o aumento das emissões do  $\text{Er}^{3+}$ , no entanto os processos de conversão ascendente dos íons de  $\text{Er}^{3+}$  ocorreram de forma apropriada. No espectro de emissão óptica, na região do infravermelho, para excitação com laser de 980 nm, foi mostrado que a emissão da amostra com 2% em peso de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e 1% em peso de  $\text{Au}_2\text{O}_3$  tratada por 12h aumentou, na região de 1530 nm, em aproximadamente 20% em comparação com a emissão da amostra sem  $\text{Au}_2\text{O}_3$ . Este resultado é importante apenas para a

área de Sistemas de Telecomunicações Ópticas e indica que as amostras com ouro possuem bom potencial para utilização como amplificador óptico na 3ª janela de telecomunicação, mas que está fora da proposta do presente trabalho. Para as amostras com diferentes concentrações de  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , o gráfico de emissão óptica, na região do visível, mostrou que para a concentração de 5% em peso de  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , as emissões do  $\text{Er}^{3+}$  são maiores, indicando que neste caso os processos de conversão ascendente de frequências podem ser bons para aplicações em células solares. Neste caso não foram feitos testes por ausência de arranjo experimental para o referido fim.

No sistema B1 dopado com  $\text{Eu}^{3+}$  o espectro de absorção óptica demonstrou que houve a incorporação dos íons de  $\text{Eu}^{3+}$  nas amostras vítreas. O espectro de emissão óptica, na região do visível, mostrou que a adição de prata melhorou a intensidade da luminescência dos íons de  $\text{Eu}^{3+}$ . Para tratamentos térmicos de 12h o aumento de luminescência na região de 610 nm foi de 88% em relação à amostra sem prata. Por outro lado o tratamento térmico de 24h fez a luminescência diminuir um pouco. Estes resultados mostraram que as amostras com 1% em peso de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e 2% em peso de  $\text{AgNO}_3$  apresentam bom potencial para aplicação em células solares. Com as análises de DSC se comprovou que o tratamento térmico das amostras do sistema B1 pode ser realizado a 325 °C, sem que ocorra a sua cristalização. Com as análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão na amostra tratada por 24h, foi comprovada a presença de nanopartículas de prata. Com as caracterizações elétricas utilizando células solares, foi mostrado que os vidros à base de telureto dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  e com nanopartículas de prata apresentam desempenho favorável para utilização em células solares plasmônicas.

## 6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Para prosseguir o trabalho é sugerido:

- Produzir amostras dopadas com diferentes concentrações de  $Tb^{3+}$  e  $Yb^{3+}$  para verificar se o processo de transferência de energia do  $Tb^{3+}$  para o  $Yb^{3+}$  ocorre de maneira mais eficiente.
- Produzir amostras do sistema vítreo BWT dopadas com  $Er^{3+}$  e com diferentes concentrações de nanopartículas de ouro.
- Produzir amostras do sistema vítreo B1 dopadas com  $Eu^{3+}$  e nanopartículas de ouro.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BRAGA, R. P. **Energia Solar Fotovoltaica: Fundamentos e Aplicações**. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.
- [2] VILLALVA, M. G.; GAZOLI, J. R. **Energia Solar Fotovoltaica – Conceitos e Aplicações. Sistemas Isolados e Conectados à Rede**. 1. ed. São Paulo: Érica, 2012.
- [3] CASARO, M. M.; MARTINS, D. C. **Processamento Eletrônico da Energia Solar Fotovoltaica em Sistemas Conectados à Rede Elétrica**. Revista Controle & Automação. Vol. 21, no. 2, 2010.
- [4] NASCIMENTO, C. A. **Princípio de Funcionamento da Célula Fotovoltaica**. Monografia de Pós-Graduação Lato-Sensu em Fontes alternativas de energia. Universidade Federal de Lavras, 2004.
- [5] CHOUBEY, P. C; OUDHIA, A.; DEWANGAN, R. **A Review: Solar Cell Current Scenario and Future Trends**. Recent Research in Science and Technology, v. 4, p. 99-101, 2012.
- [6] PAIVA, C. M. R. **Relatório de Fotônica**. Instituto Superior Técnico, 2008.
- [7] VALLE, P. S.; NALIN, M.. **Estudo das Propriedades Ópticas de Vidros Óxidos de Metais Pesados Contendo Nanopartículas e Terras Raras**. 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.
- [8] AMÂNCIO, C. T. et al. **Estudo do Mecanismo de Conversão Ascendente no Visível em Vidros de Telureto Codopados com Er<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>**. Boletim técnico. Faculdade de Tecnologia de São Paulo, 2007.
- [9] AZIZ, S.Hj. A. et al. **Optical Properties of Erbium Zinc Tellurite Glass System**. Advances in Materials Science and Engineering, 2015.

- [10] MAIA, S. B. **O vidro e sua fabricação**. Rio de Janeiro: Interciência, 2003. Cap. 1 e 2.
- [11] ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O. **Vidros**. Cadernos Temáticos – Química Nova na Escola. Edição Especial, 2011.
- [12] ASSUMPÇÃO, T. A. A. **Desenvolvimento de Técnica para Nucleação de Nanopartículas Metálicas em Vidros de Germanato Dopados com Íons de Túlio para Aplicações em Dispositivos Fotônicos**. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2010.
- [13] CALLISTER, W. D. Jr. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Tradução de Sérgio Murilo Stamile Soares. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2002, cap. 14, pág. 294.
- [14] SHELBY, J. E. **Introduction to Glass Science and Technology**. 2. Ed. Published by The Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House, Science Park, Milton Road, Cambridge CB4 0WF, UK. p. 2, 3.
- [15] RAO, K. J. **Structural Chemistry of Glasses**. 1. ed. Kidlington: Elsevier Science Ltd, 2002. cap. 2, p. 23.
- [16] SILVA, D. S. **Vidros de Germanato com Nanopartículas Metálicas e Semicondutoras Dopados com Terras-raras Para Aplicações em Fotônica**. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2010.
- [17] BURTAN, B. et al. **Influence of Rare Earth Ions on the Optical Properties of Tellurite Glass**. Acta Physica Polonica A. Vol. 120, No. 4, 579-581, 2011.
- [18] PINTO, R. A. **Síntese e Caracterização de Vidros de Telureto Dopados com Íons de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  com Nanopartículas Metálicas**. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2009.
- [19] IDALGO, E.; ARAÚJO, E. B. **Propriedades estruturais e térmicas de vidros teluretos  $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$** . Cerâmica, 53, 325-333, 2007.

- [20] WANG, J. S.; VOGEL, E. M.; SNITZER, E. **Tellurite Glass: A New Candidate for Fiber Devices**. *Optical Materials*, 3, 187-203, 1994.
- [21] KOBAYASHI, R. A. **Caracterização de Nanoestruturas de Prata em Vidros de Telureto para Aplicações em Fotônica**. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2008.
- [22] GOLIS, E. P.; REBEN, M.; WASYLAK, J.; FILIPECKI, J. **Investigations of Tellurite Glasses for Optoelectronics Devices**. *Optica Applicata*, Vol. XXXVIII, No. 1, 163-169, 2008.
- [23] UPENDER, G.; SATHE, Vasant G.; MOULI, V. C. **Raman Spectroscopic Characterization of Tellurite Glasses Containing Heavy Metal Oxides**. *Physica B*, 405, 1269–1273, 2010.
- [24] INTYUSHIN, E. B.; NOVIKOV, V. A. **Tungsten–Tellurite Glasses and Thin Films Doped With Rare-Earth Elements Produced by Radio Frequency Magnetron Deposition**. *Thin Solid Films*, 516, 4194–4200, 2008.
- [25] SHEN, X. et al. **Optical Transitions of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> Codoped TeO<sub>2</sub>–WO<sub>3</sub>–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Glass**. *Spectrochimica Acta Part A*, 61, 2827–2831, 2005.
- [26] AMÂNCIO, C. T. **Produção e Caracterização de Vidros de Telureto Tridopados com Íons de Terras Raras e Nanopartículas Metálicas para Uso em Displays Coloridos**. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2011.
- [27] BALDA, R. et al. **Spectroscopic Properties of the 1.4 μm Emission of Tm<sup>3+</sup> Ions in TeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>-PbO Glasses**. *Optics Express*, Vol. 16, No. 16, 2008.
- [28] SIMONE, G. B. C. **Estudo da Nucleação de Nanopartículas de Si em Vidros de Telureto Dopados com Íons re Er<sup>3+</sup>**. Trabalho de conclusão do Curso. Faculdade de Tecnologia de São Paulo, 2013.
- [29] JAKUTIS, J. N. et al. **Estudo de Vidros de Telureto Codopados com Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> para Aplicações como Amplificadores Ópticos**. *Boletim Técnico da Faculdade de Tecnologia de São Paulo - BT/28*, 34-37, 2010.

- [30] MEIRELLES, B. R. **Fabricação de Células Solares**. Relatório Final de Atividades. Instituto de Física Gleb Wataghin. Campinas, 2002. cap. 2.
- [31] BOYLESTAD, R.; LOUIS, N. **Dispositivos Eletrônicos e Teoria de Circuitos**. Tradução de Alberto Gaspar Guimarães e Luiz Alves de Oliveira. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, 1999.
- [32] GHENSEV, A. **Materiais e Processos de Fabricação de Células Fotovoltaicas**. Monografia do curso de Pós-graduação Latu Sensu em Fontes Alternativas de Energia. Universidade Federal de Lavras. Minas Gerais, 2006.
- [33] SARK, W. G. J. H. M. van; MEIJERINK, A.; SCHROPP, R. E. I. **Solar Spectrum Conversion for Photovoltaics Using Nanoparticles**. Third Generation Photovoltaics. Chapter 1, 2012.
- [34] YANG, F. et al. **Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> Co-Doped TeO<sub>2</sub>-PbF<sub>2</sub> Oxyhalide Tellurite Glasses for Amorphous Silicon Solar Cells**. Optical Materials, v. 36, p. 1040–1043, 2014.
- [35] LAU, M. K.; HAO, J. **Near-infrared Quantum Cutting in Eu<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> Co-Doped YAG Through Downconversion for Silicon Solar Cell**. Energy Procedia, v. 15, p. 129-134, 2012.
- [36] MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. **Terras Raras: Aplicações Industriais e Biológicas**. Quim. Nova, Vol. 28, No. 1, 111-117, 2005.
- [37] ROCIO, M. A. R. et al. **Terras-Raras: Situação Atual e Perspectivas**. Mineração. BNDES Setorial 35, pág. 371-372, 2012.
- [38] ABRÃO, A. **Química e Tecnologia das Terras-Raras**. Série Tecnologia Mineral, 66. Rio de Janeiro: CETEMICNPq, 1994.
- [39] SOUSA, P. C. F.; SERRA, O. A. **Terras Raras No Brasil: Histórico, Produção e Perspectivas**. Quim. Nova, Vol. 37, No. 4, 753-760, 2014.
- [40] HUMPHRIES, M. **Rare Earth Elements: The Global Supply Chain**. Congressional Research Service, pág. 2, 2013.

- [41] BALDA, R.; FERNÁNDEZ, J. **Preface: Photoluminescence in Rare Earths: Photonic Materials and Devices**. *Optical Materials*, 41, 1–2, 2015.
- [42] DOMINGUES, R. O. **Análise Térmica em Vidros Fluorogermanatos Contendo Íons Terras Raras**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal Rural de Pernambuco, pág. 20, 2013.
- [43] SILVA, D. M. **Produção e Caracterização de Materiais Vítreos de Germanato com Nanopartículas Metálicas e Íons de Érbio para Aplicações em Fotônica**. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2007.
- [44] BOMFIM, F. A. J. **Produção e Caracterização de Vidros de Óxidos de Metais Pesados Dopados com Terras-Raras e Nanopartículas Metálicas**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, 2008.
- [45] RÊGO, A. C. G. B. **Propriedade de Células Solares de Homojunção e Heterojunção do Sistema GaAs-GaAlAs**. Tese – Instituto de Física “Gleb Wataghin”, 1977.
- [46] WANG, H. et al. **Rare-Earth Ion Doped Up-Conversion Materials for Photovoltaic Applications**. *Advanced Materials*. 23, 2675–2680, 2011.
- [47] MACDOUGALL, S. K. W. et al. **Solar Energy Materials & Solar Cells**. Elsevier B.V. 128, 18–26, 2014.
- [48] TERRA, I. A. A. **Investigação Espectroscópica e Estudo dos Processos de Conversão de Energia em Vidros e Nano-Cristais Co-Dopados com Íons  $Tb^{3+}$  e  $Yb^{3+}$** . Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. Escola de Engenharia de São Carlos, 2013.
- [49] JAKUTIS, J. N. **Laser de Fibra Monocristalina de Fluoretos e Caracterização de Fibras Dopadas com Terras Raras**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, 2008.

- [50] TRUPKE, T.; GREEN, M. A.; WÜRFEL, P. **Improving Solar Cell Efficiencies by Down-Conversion of High-Energy Photons**. *Journal of Applied Physics*, 92, 1668-1674, 2002.
- [51] DUARTE, J. L.; CASTRO, J. C. N. **Processos de Transferência de Energia em Sólidos**. *Semina Ci. Exatas/Tecnol., Londrina*, v. 14/15, n. 4, p. 377-382, 1994.
- [52] LIU, X. et al. **Cooperative Downconversion and Near-Infrared Luminescence of Tb<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> Codoped Lanthanum Borogermanate Glasses**. *Appl Phys B*, 96, 51–55, 2009.
- [53] ZHOU, X. et al. **Cooperative Downconversion and Near-Infrared Luminescence of Tb<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> Co-Doped Tellurite Glass**. *Journal of Alloys and Compounds*, 579, 27–30, 2013.
- [54] UEDA, J.; TANABE, S. **Sensitization Mechanisms of 1µm Luminescence in Tb<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> Co-Doped Borate Glasses**. *Phys. Status Solidi A* 208, No. 8, 1827–1832, 2011.
- [55] GOGET, G. A. et al. **Tb<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> Co-Activated Silica-Hafnia Glass Ceramic Waveguides**. *Optical Materials*, 2010.
- [56] ZHOU, J. et al. **Enhanced Downconversion Luminescence By Co-Doping Ce<sup>3+</sup> in Tb<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> Doped Borate Glasses**. *Chemical Physics Letters*, 486, 116–118, 2010.
- [57] HUANG, F.; HU, L.; CHEN, D. **NIR to Visible Upconversion in Er<sup>3+</sup>-Doped Fluoride Glass Under 1550 and 980 nm Excitations**. *Ceramics International*, 2014.
- [58] RODRÍGUEZ, M. A. H. et al. **Experimental Enhancement of the Photocurrent in a Solar Cell Using Upconversion Process in Fluoroindate Glasses Exciting at 1480 nm**. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 116, 171–175, 2013.

- [59] PELLÉ, F.; IVANOVA, S.; GUILLEMOLES, J. F. **Upconversion of 1.54  $\mu\text{m}$  Radiation in  $\text{Er}^{3+}$  Doped Fluoride-Based Materials For c-Si Solar Cell with Improved Efficiency.** EPJ Photovoltaics, 2, 20601 – p1-p10, 2011.
- [60] FISCHER, S. et al. **Enhancement of Silicon Solar Cell Efficiency by Upconversion: Optical and Electrical Characterization.** Journal of Applied Physics, 108, 044912 – 1-11, 2010.
- [61] AWANG, N. J.; AZIZ, M.; YUSOFF, A. R. M. **Preparation and Characterization of Single and Binary Metal Oxide Based on Zinc Oxide for Solar Cell Application.** Solid State Science and Technology, Vol. 17, No 2, 103-115, 2009.
- [62] AMJAD, R. J. et al. **Silver Nanoparticles Enhanced Luminescence of  $\text{Eu}^{3+}$ -Doped Tellurite Glass.** Journal of Luminescence, 154, 316–321, 2014.
- [63] BABU, A. M. et al. **Optical Properties of  $\text{Eu}^{3+}$  Ions in Lead Tungstate Tellurite Glasses.** Solid State Sciences, 13, 574–578, 2011.
- [64] DOUSTI, M. R. et al. **Nano-Silver Enhanced Luminescence of  $\text{Eu}^{3+}$ -Doped Lead Tellurite Glass.** Journal of Molecular Structure, 1065-1066, 39–42, 2014.
- [65] WU, J. et al. **Dual Functions of  $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$  for Improving Photovoltaic Performance of Dye-Sensitized Solar Cells.** Scientific Reports, 2013.
- [66] QINGBEI, L. et al. **Preparation of  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  Downconversion Luminescent Material and its Application in Dye-Sensitized Solar Cells.** Chinese Science Bulletin, Vol. 56, No. 28-29, 3114–3118, 2011.
- [67] PRASAD, P. N. **Nanophotonics.** New Jersey: John Wiley & Sons, 2004.
- [68] SILVA, E. O. **Influência das Nanopartículas de Prata na Geração de Luz Branca em Amostras Vítreas de Germanato.** Trabalho de Conclusão de Curso. Faculdade de Tecnologia de São Paulo, 2014.

- [69] ORÉFICE, R. L.; PEREIRA, M. M.; MANSUR, H. S. **Biomateriais - Fundamentos & Aplicações**. 1ª Edição. Editora Guanabara Koogan. Capítulo 7 - Técnicas de Caracterização de Materiais. 2012.
- [70] CAMPOS, V. P. P. **Síntese e Caracterização de Compósitos Dielétrico-Metal a partir de Vidros de Telureto com Nanopartículas Metálicas**. Trabalho de Conclusão de Curso. Faculdade de Tecnologia de São Paulo, 2011.
- [71] IONASHIRO, M. **Giolito: Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo: Giz Editorial, 2004.
- [72] HATAKEYAMA T.; QUINN F. X. **Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science**. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 1999.
- [73] GONÇALVES, R. et al. **Compósito Metal Dielétrico com Nanopartículas e Tb<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> para Utilização em Células Fotovoltaicas**. Boletim Técnico da Faculdade de São Paulo. Resumo do 16º Simpósio de Iniciação Científica e Tecnológica da FATEC-SP, pág. 22, 2014.
- [74] SILVA, G. H. et al. **Effect of Ag Nanoparticles on the Radiative Properties of Tellurite Glasses Doped with Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> and Tm<sup>3+</sup> Ions**. *Optical Materials*, 37, 281–286, 2014.