

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS ALUMINATO DE  
CÁLCIO DOPADOS COM ITÉRBIO E CROMO

**CAMILA FERREIRA PENA**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE - UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

NOVEMBRO 2019

# SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS ALUMINATO DE CÁLCIO DOPADOS COM ITÉRBIO E CROMO

**CAMILA FERREIRA PENA**

Tese apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para obtenção do título de doutora em Ciências Naturais.

Orientador: Prof. Dr. Max Erik Soffner.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE - UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

NOVEMBRO 2019

*Aos meus pais, Luciane e Eder, pela oportunidade da vida.*

*Ao meu marido, Gustavo, pelo apoio incondicional e por me proporcionar o espaço necessário para realizar o que me propus a fazer, a nossa filha Elis, pelo amor ilimitado.*

*Vocês me inspiram a ser melhor a cada dia.*

## Agradecimentos

Meus agradecimentos a todos que me ajudaram a escrever esta tese. Primeiro agradeço ao meu orientador, Max, por seu compromisso e dedicação à tarefa de dar uma contribuição positiva à este trabalho.

Sou mais do que grata ao Prof. Juraci, não só pela pessoa que é e por seus vários dons, mas também porque dedicou tanto tempo e energia em me guiar nos meandros da síntese de materiais.

Toda minha gratidão ainda aos professores Edson e Roberto Franco, por seus permanentes auxílios e incentivos.

Obrigada às minhas colegas de laboratório, Geysa e Elaine, por compartilharem suas experiências. Agradeço especialmente aos meus colegas, Durval, Gian, Merici, Perpétua e David, pela amizade e permanente apoio. Sem dúvidas o Universo os colocou em minha vida porque me motivam, me fazem rir, me enaltecem positivamente e trazem luz e os talentos necessários para fazermos o nosso trabalho.

Finalmente eu sou profundamente grata aos meus colaboradores da Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul, professores Sandro e Luis Humberto, ao pessoal do grupo GEOFF e especialmente Ana Kelly, pela recepção e por compartilharem os seus conhecimentos.

*Não é o crítico que importa; nem aquele que aponta onde foi que o homem tropeçou ou como o autor das façanhas poderia ter feito melhor. O crédito pertence ao homem que está por inteiro na arena da vida, cujo rosto está manchado de poeira, suor e sangue; que luta bravamente; que erra, que decepciona, porque não há esforço sem erros e decepções; mas que na verdade, se empenha em seus feitos; que conhece o entusiasmo, as grandes paixões, que se entrega a uma causa digna; que, na melhor das hipóteses, conhece no final o triunfo da grande conquista e que, na pior, se fracassar, ao menos fracassa ousando grandemente.*

Trecho do discurso “Cidadania em uma República” ou “O Homem na Arena”, proferido na Sorbonne por Theodore Roosevelt, em 23 de abril de 1910.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Apresentação</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Considerações Gerais sobre Vidros Óxidos</b>	<b>10</b>
2.1	O que é um material vítreo? . . . . .	10
2.2	Estrutura . . . . .	11
2.3	Defeitos . . . . .	16
2.4	Centros Opticamente Ativos . . . . .	18
2.4.1	Centros de Cores . . . . .	18
2.4.2	Íons Terras-Raras . . . . .	21
2.4.3	Íons de Metais de Transição . . . . .	27
<b>3</b>	<b>Metodologia</b>	<b>36</b>
3.1	Produção das Amostras . . . . .	36
3.2	Técnicas Experimentais de Caracterização . . . . .	38
3.2.1	Absorção óptica no UV-VIS-NIR . . . . .	38
3.2.2	Espectroscopia de Luminescência . . . . .	38
3.2.2.1	CAMB: x Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	40
3.2.2.2	CAMB: x Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	44
<b>4</b>	<b>Resultados e discussões</b>	<b>45</b>
4.1	CAMB (Base) . . . . .	45
4.2	CAMB: x Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	53
4.3	CAMB: x Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	60
<b>5</b>	<b>Conclusões e perspectivas futuras</b>	<b>69</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>72</b>

# Lista de Figuras

1.1	Recordes de eficiência ao longo dos anos para diversos tipos de células fotovoltaicas. Reproduzido da referência [4]. . . . .	2
1.2	(a) Principais perdas em uma célula solar com uma única banda proibida. (b) Representação esquemática e imagem de uma célula solar equipada na parte traseira com material conversor ascendente de frequências. Adaptado da referência [14]. . . . .	3
1.3	Diagrama dos níveis de energia para vários os íons terras raras que podem gerar emissões pelo processo de conversão ascendente de frequências. Baseado na referência [25] . . . . .	5
1.4	Representação esquemática do processo de conversão ascendente de frequências por transferência de energia ressonante entre os íons de érbio e itérbio. Figura adaptada da referência [15]. . . . .	6
2.5	Efeito da temperatura sobre a entalpia de um fundido formador de vidro [65]. .	10
2.6	Espécimes que compõe a estrutura geral de um vidro óxido. . . . .	12
2.7	Espectro Raman normalizado para vidros do sistema aluminato de cálcio com razão molar $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ : $\text{CAB1} = 1,50$ ; $\text{CAB2} = 1,75$ ; $\text{CAB3} = 2,00$ ; $\text{CAB4} = 2,25$ e $\text{CAB5} = 2,50$ [72]. . . . .	13
2.8	Ilustração esquemática da microestrutura do vidro do sistema aluminato de cálcio para a composição $(\text{CaO})_{0,5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$ produzida a partir de simulações de dinâmica molecular [84]. . . . .	16
2.9	Diagrama de níveis de energia para absorção e emissão de diferentes centros luminescentes no cristal $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [97]. . . . .	20
2.10	Bandas de absorção óptica induzida por radiação ultravioleta no vidro aluminato de cálcio. A linha pontilhada corresponde a transmitância do vidro antes da iluminação, enquanto que as linhas pontilhada e contínua correspondem a absorção óptica do vidro durante a iluminação UV à $300\text{ K}$ e $77\text{ K}$ respectivamente [99].	21
2.11	Representação esquemática dos efeitos dos diferentes tipos de interação sobre a separação dos níveis do sistema íon-matriz. . . . .	22
2.12	Diagrama de níveis de energia para os íons $\text{TR}^{3+}$ na vítrea silicato, destacando suas principais emissões na região do ultravioleta e visível. Reproduzido da referência [107]. . . . .	23

2.13	(a) Espectros de emissão (PL) e excitação (PLE) para uma matriz vítrea precursora (PG) e vitrocerâmica (GC) de aluminossilicato dopada com európio. Curvas de decaimento do tempo de vida (b) $\text{Eu}^{2+}$ e (b) $\text{Eu}^{3+}$ . Reproduzido da referência [109]. . . . .	25
2.14	Diagrama de coordenadas configuracionais para o íon $\text{Yb}^{3+}$ . CTS é o estado de transferência de carga correspondente à formação de um íon $\text{Yb}^{2+}$ e um buraco ligado. CTS* representa o estado de transferência de carga excitado mais alto correspondente para a formação de um íon $\text{Yb}^{2+}$ e um buraco livre [113]. . . . .	26
2.15	Espectro de emissão do cristal YAG e do vidro silicato dopados com neodímio. Adaptado da referência [115]. . . . .	27
2.16	Desdobramento dos níveis de energia do íon livre na presença de campo cristalino com simetria octaédrica. . . . .	28
2.17	Desdobramentos dos termos espectroscópicos provenientes de uma configuração (a) $d^1$ e (b) $d^2$ . Modificada da referência [117]. . . . .	29
2.18	Diagrama de Tanabe-Sugano para a configuração eletrônica $3d^3$ ( $C/B = 4, 5$ ). As linhas verticais representam os valores de $Dq/B$ de crossover e para o rubi ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) [102]. . . . .	30
2.19	Espectro de absorção e emissão do rubi ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) [102]. . . . .	32
2.20	(a) Diagrama de Tanabe-Sugano para configuração $d^3$ , (b) Diagrama de níveis de energia para o Rubi, espectro de absorção e luminescência (c) do rubi e (d) da esmeralda [123]. . . . .	33
2.21	Espectros de absorção óptica de vidros (a) aluminossilicato e aluminato e (b) fosfato [122]. . . . .	34
2.22	(a) Medida do parâmetro do campo cristalino $Dq/B$ e (b) Intensidade de fluorescência de íons $\text{Cr}^{3+}$ em vidros fosfato, aluminossilicatos e aluminato dopado com $10^{19} \text{Cr}^{3+}/\text{cm}^3$ em função da basicidade óptica calculada [122]. . . . .	35
2.23	Amostras preparadas com $10^{19}$ íons de cromo por $\text{cm}^3$ [122]. . . . .	35
3.24	Fluxograma da sequência experimental para preparação das amostras. . . . .	37
3.25	Ilustração esquemática do Espectrômetro PerkinElmer LS 55 utilizado para as medidas de excitação-emissão para o conjunto de amostras dopadas com $\text{Yb}^{3+}$ observando a emissão no região espectral do ultravioleta e visível. Reproduzido da referência [124]. . . . .	40



---

3.26	Exemplo de arranjo experimental para experimentos de excitação e emissão óptica para o conjunto de amostras dopadas com $\text{Yb}^{3+}$ observando a emissão no infravermelho próximo. Reproduzido da referência [125]. . . . .	41
3.27	Ilustração esquemática da montagem utilizada para os experimentos de tempo de vida para o conjunto de amostras CAMB: x $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . . . . .	43
3.28	Ilustração esquemática da montagem utilizada para os experimentos de Luminescência no Estado Estacionário e Resolvida no Tempo da amostra base e conjunto de amostra CAMB: x $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Adaptado da referência [125]. . . . .	44
4.29	Amostras CAMB produzidas em condições oxidante e redutora. . . . .	45
4.30	Amostras CAMB produzidas em condições oxidante e redutora e seus respectivos espectros (a) transmitância e (b) absorção óptica. . . . .	45
4.31	(a) Ajuste do espectro de absorção do vidro soda-lime por nove funções gaussianas e (b) detalhe da figura para região espectral de 0,3 a 0,9 $\mu\text{m}$ [133]. . . . .	46
4.32	(a) Amostras CAMB e CAMB: 0,01 % mol $\text{Fe}_2\text{O}_3$ produzidas em condições oxidante e (b) seus respectivos espectros de absorção óptica. . . . .	48
4.33	Mapas de excitação e emissão da amostra CAMB com intervalo: (a) excitação de 230 a 310 $\text{nm}$ e observando a emissão em 300 a 600 $\text{nm}$ e (b) excitação de 290 a 390 $\text{nm}$ e observando a emissão em 400 a 670 $\text{nm}$ . . . . .	49
4.34	Mapas de excitação e emissão da amostra CAMB: 0,01 %mol $\text{Fe}_2\text{O}_3$ com intervalo: (a) excitação de 230 a 310 $\text{nm}$ e observando a emissão em 300 a 600 $\text{nm}$ e (b) excitação de 290 a 390 $\text{nm}$ e observando a emissão em 400 a 670 $\text{nm}$ . . . . .	49
4.35	Espectros de excitação com emissão em 450 $\text{nm}$ e de emissão excitando em 375 $\text{nm}$ em comparação ao espectro de absorção óptica para a amostra (a) CAMB e (b) CAMB: 0,01 %mol $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .	50
4.36	Espectros de luminescência resolvido no tempo para amostra CAMB excitando-a em 355 $\text{nm}$ e obtidos entre 0,01 a 1000 $\mu\text{s}$ . . . . .	51
4.37	(a) Comparação entre os espectros de luminescência resolvida no tempo para amostra CAMB, obtidos em 0,01 e 111,2 $\mu\text{s}$ . Curvas de decaimento temporal da luminescência em (b) 622 e 700 $\text{nm}$ e (c) em 477 $\text{nm}$ . . . . .	52
4.38	Amostra CAMB: (a) antes da exposição à radiação UV, (b) após exposição à radiação UV. . . . .	53
4.39	Amostras CAMB: x $\text{Yb}_2\text{O}_3$ produzidas em atmosfera oxidante. . . . .	53

4.40	(a) Espectros de absorção óptica para o conjunto de amostras CAMB: x Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e (b) dependência linear do coeficiente de absorção em 265 nm e 977 nm em função do número de íons de Yb <sup>2+</sup> e Yb <sup>3+</sup> respectivamente. . . . .	53
4.41	Espectros de excitação com emissão em 450 nm e de emissão excitando em 265 nm e em 375 nm em comparação ao espectro de absorção óptica para a amostra CAMB: 2,0 %mol Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	55
4.42	Mapas de excitação e emissão das amostras (a) e (b) CAMB:0,5 % mol Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e (c) e (d) CAMB:1,0 % mol Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com intervalo: (a) e (c) excitação de 230 a 310 nm e observando a emissão em 300 a 600 nm e (b) e (d) excitação de 290 a 390 nm e observando a emissão em 400 a 670 nm. . . . .	56
4.43	Mapas de excitação e emissão da amostras (a) e (b) CAMB:1,0 %mol Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (c) e (d) CAMB:1,5 %mol Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e (e) e (f) CAMB: 2,0 % mol Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com intervalo: (a), (c) e (e) excitação de 230 a 310 nm e observando a emissão em 300 a 600 nm e (b), (d) e (f) excitação de 290 a 390 nm e observando a emissão em 400 a 670 nm. Todos os mapas foram obtidos com fenda de emissão com abertura de 20 nm. . . . .	57
4.44	Mapas de excitação e emissão das amostras CAMB dopadas com itérbio com intervalo de excitação de 230 a 300 e observando a emissão em 800 a 1100 nm. . . . .	58
4.45	Mapas de excitação e emissão das amostras CAMB dopadas com itérbio com intervalo de excitação de 850 a 950 e observando a emissão em 960 a 1100 nm. . . . .	59
4.46	Curvas de decaimento temporal da luminescência a partir do nível <sup>2</sup> F <sub>5/2</sub> do Yb <sup>3+</sup> , em 980 nm para o conjunto de amostras com diferentes concentrações de Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	60
4.47	Tempo de vida da luminescência a partir do nível <sup>2</sup> F <sub>5/2</sub> do Yb <sup>3+</sup> , em 980 nm e estimativa de conteúdo de OH para o conjunto de amostras com diferentes concentrações de Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	60
4.48	Amostras produzidas CAMB: x Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em condições atmosféricas (a) oxidante e (b) redutora. . . . .	61
4.49	(a) Espectros de absorção óptica para o conjunto de amostras CAMB: x Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> produzidas em atmosfera oxidante e (b) dependência aproximadamente linear do coeficiente de absorção em ≈ 374 nm e ≈ 626 nm em função do número de íons de Cr <sup>6+</sup> e Cr <sup>4+</sup> respectivamente. . . . .	62

---

4.50	(a) Espectros de absorção óptica para o conjunto de amostras CAMB: $x \text{ Cr}_2\text{O}_3$ produzidas em atmosfera redutora e (b) dependência aproximadamente linear do coeficiente de absorção em $\approx 482 \text{ nm}$ e $\approx 617 \text{ nm}$ em função do número de íons de $\text{Cr}^{3+}$ e $\text{Cr}^{4+}$ respectivamente. . . . .	63
4.51	Espectros de emissão para as amostras CAMB: $x \text{ Cr}_2\text{O}_3$ ( $0,01 \geq x \leq 0,05$ ) produzidas em atmosfera oxidante, excitando as amostras em $355 \text{ nm}$ . . . . .	64
4.52	Espectros de luminescência resolvido no tempo para amostra CAMB: 0,01 % mol $\text{Cr}_2\text{O}_3$ produzida em atmosfera oxidante excitando em $355 \text{ nm}$ obtidos em 0,002 a $150 \mu\text{s}$ . . . . .	65
4.53	Curva de decaimento temporal da luminescência em $622 \text{ nm}$ para amostra CAMB: 0,01 % mol $\text{Cr}_2\text{O}_3$ produzida em atmosfera oxidante. . . . .	65
4.54	Espectros de luminescência para as amostras CAMB: $x \text{ Cr}_2\text{O}_3$ ( $0,01 \geq x \leq 0,05$ ) produzidas em atmosfera redutora. . . . .	66
4.55	Espectros de luminescência resolvido no tempo para amostra CAMB: 0,01 % mol $\text{Cr}_2\text{O}_3$ produzida em atmosfera redutora excitando em $355 \text{ nm}$ obtidos em 30 a $2600 \mu\text{s}$ . . . . .	67
4.56	Curva de decaimento temporal da luminescência em $477 \text{ nm}$ para amostra CAMB: 0,01 % mol $\text{Cr}_2\text{O}_3$ produzida em atmosfera redutora. . . . .	67
4.57	Espectros de luminescência resolvido no tempo para amostra CAMB: 0,01 % mol $\text{Cr}_2\text{O}_3$ produzida em atmosfera redutora excitando em $355 \text{ nm}$ obtidos em 0,002 a $150 \mu\text{s}$ . . . . .	68
4.58	Curva de decaimento temporal da luminescência em $732 \text{ nm}$ para amostra CAMB: 0,01 % mol $\text{Cr}_2\text{O}_3$ produzida em atmosfera redutora. . . . .	68

# Lista de Tabelas

1.1	Limite de absorção, fração de fótons transmitidos e fração de potência perdida devido às perdas por transmissão para diferentes tecnologias fotovoltaicas. Adaptado da referência [13]. . . . .	4
1.2	Exemplos de co-dopagem com mais de um íon ativador ou sensibilizador. . . . .	7
2.3	Força de Campo característica dos cátions [74]. NC representa número de coordenação mais frequente. . . . .	14
2.4	Bandas de excitação e emissão para cristais CaO crescidos pelo método de redução termoquímica e irradiados por elétrons (dose de $5 \times 10^{18}$ e/cm <sup>2</sup> ) e com nêutrons (dose de $2 \times 10^{16}$ n/cm <sup>2</sup> ) [95]. . . . .	19
2.5	Número de elétrons $4f$ em íons lantanídeos trivalentes e divalentes. . . . .	21
2.6	Principais íons de metais de transição e seu respectivo número de elétrons de valência. . . . .	27
2.7	Correlação de termos espectroscópicos para elétrons $d$ em simetria octaédrica ( $O_h$ ) [118]. . . . .	29
3.8	Reagentes de partida. . . . .	36
3.9	Composições dos vidros do sistema bário-aluminato de cálcio dopados com diferentes concentrações de itérbio, cromo e ferro e fundidos em condições atmosféricas oxidantes. . . . .	39
3.10	Composições dos vidros do sistema bário-aluminato de cálcio dopados com diferentes concentrações de cromo e fundidos em condições atmosféricas redutoras. . . . .	39
3.11	Especificações técnicas dos instrumentos ópticos utilizados para obtenção dos espectros de excitação/emissão das amostras CAMB dopadas com itérbio. . . . .	42
4.12	Identificação das bandas de absorção óptica após a deconvolução [133]. . . . .	47
4.13	Tempo de vida experimental da fluorescência da transição ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ para várias matrizes hospedeiras baseadas em óxidos cristalinos e vidros. . . . .	66

## Resumo

Neste trabalho apresentamos os estudos espectroscópicos de absorção, emissão e tempo de vida realizado na matriz vítrea aluminato de cálcio dopada com os íons terra-rara itérbio e metais de transição ferro e cromo. Os estudos foram realizados comparando amostras produzidas em diferentes condições atmosféricas, a saber, ambiente e parcialmente redutora, bem como analisando os efeitos da variação da concentração dos íons dopantes. A metodologia de síntese proporcionou amostras com excelente qualidade óptica para aplicação como matriz hospedeira de íons opticamente ativos e possibilitou a resolução de um problema recorrente na literatura que é a associação das propriedades espectroscópicas absorção (coloração) e luminescência à presença de impurezas não intencionais de íons de ferro em quantidades a nível traço. A coloração da amostra base foi explicada baseada na formação de centros de cores e o estudo por meio de mapas de excitação e emissão possibilitou a identificação das principais bandas e suas respectivas atribuições que caracterizam a absorção na região visível do espectro eletromagnético. Ainda para a amostra base, a análise resolvida no tempo permitiu calcular o tempo de vida médio de  $0,3 \text{ ms}$  da emissão em  $477 \text{ nm}$ , sendo esta escala de tempo característica de um processo de emissão de fosforescência. A dopagem com os íons itérbio e cromo resultaram na redução da intensidade de luminescência característica dos centros de cores identificados na amostra base, porém não foi observada a supressão da luminescência. O conjunto de amostras dopada com óxido de itérbio apresentaram tempo de vida reduzido em aproximadamente pela metade quando comparado com outras matrizes de vidros óxidos. Esta característica pode estar associada a presença de uma intensa banda de absorção na região do infravermelho próximo em torno de  $2900 \text{ nm}$  identificada em todas as amostras. Esta banda foi associada à presença do íon hidroxila  $\text{OH}^-$  substituindo uma vacância catiônica do metal alcalino-terroso magnésio.

Palavras-chave: aluminato de cálcio, centros de cor, espectroscopia, itérbio, cromo.

## Abstract

In this work we present the absorption, emission and lifetime spectroscopic studies of calcium aluminate glass matrix doped with the rare earth ytterbium ions and iron and chromium transition metals. Studies were carried out comparing samples produced under different atmospheric conditions, namely, regular and partially reducing atmosphere, as well as analyzing the effects of the variation of the concentration of doping ions. The synthesis methodology provided samples with excellent optical quality for application as a host matrix of optically active ions and enabled the resolution of a recurring problem in the literature, which is the association of spectroscopic absorption (coloring) and luminescence properties with the presence of unintentional impurities of ions of iron in trace amounts. The coloring of the dopant-free sample was explained based on the formation of color centers and the study by excitation and emission maps allowed the identification of the main bands and their respective attributions that characterize the absorption in the visible region of the electromagnetic spectrum. Still for the dopant-free sample, the time-resolved analysis allowed to calculate the average lifetime of 0.3 *ms* of emission at 477 *nm*, this time scale being characteristic of a phosphorescence emission process. Doping with the ytterbium and chromium ions resulted in a reduction in the luminescence intensity characteristic of the color centers identified in the base sample, but no suppression of luminescence was observed. The ytterbium oxide-doped sample set had a lifetime reduced of approximately half when compared to other oxide glass matrices. This characteristic may be associated with the presence of an intense absorption band in the near infrared region around 2900 *nm* identified in all samples. This band was associated with the presence of the OH<sup>-</sup> hydroxyl ion replacing a cationic vacancy of the alkaline earth metal magnesium.

Keywords: calcium aluminate, color centers, spectroscopy, ytterbium, chromium.

# 1 Apresentação

Os crescentes problemas relacionados com uma matriz energética concentrada no consumo de combustíveis fósseis impulsionam o desenvolvimento de soluções tecnológicas limpas, que visam tanto a atender à crescente demanda por energia quanto a minimizar os danos causados ao meio ambiente [1]. Uma alternativa de produção sustentável de energia são as células fotovoltaicas, que se apresentam como uma composição de materiais semicondutores capazes de absorver os fótons emitidos pelo Sol e transformá-los diretamente em eletricidade de forma limpa [2].

A principal barreira para a utilização generalizada desse tipo de energia renovável na geração de eletricidade é o custo mais elevado em comparação com as fontes de energia convencionais. Uma das estratégias investigadas, que se demonstra bastante promissora para reduzir o custo da energia solar, é aumentar a eficiência das células fotovoltaicas [1, 3]. A figura 1, produzida pelo Laboratório Nacional e Energias Renováveis dos Estados Unidos (NREL), mostra a evolução dos diferentes tipos de células fotovoltaicas ao longo dos anos, bem como dos recordes de eficiência obtidos [4].

As células baseadas em silício cristalino, multicristalino (m-Si) e monocristalino (c-Si), representam a primeira geração de dispositivos fotovoltaicos. São constituídas por junções p-n, ou seja, por camadas do mesmo material dopadas com cargas opostas, sendo por isso denominadas de homojunção. Este tipo de tecnologia representa 90% do mercado fotovoltaico mundial e atualmente apresenta eficiência máxima de fotoconversão de 22% para m-Si e 25% para c-Si [4, 5]. Apesar de apresentarem alta eficiência e estabilidade, seu custo de produção é bastante dispendioso devido à necessidade de filmes consideravelmente espessos e ao elevado gasto de energia na purificação do silício [6].

A segunda geração surgiu como tentativa de solucionar os problemas inerentes da primeira. São constituídas por heterojunção (células p-i-n ou n-i-p) de filmes finos inorgânicos que absorvem a luz melhor do que o silício e sua fabricação requer menos matéria prima e consome menos energia. No entanto, as células contidas nessa geração possuem limitações e, por isso, representam apenas a pequena parcela de 10% em termos de produção comercial [6, 7].

Na figura 1, estão destacadas dessa categoria as células de silício amorfo (a-Si) que apresentam eficiência de 14% e estabilidade de operação limitada pelas condições climáticas. No caso das células de telureto de cádmio (CdTe) e disseleneto de cobre, índio e

gálio (CIGS), apesar de apresentarem alta eficiência de 23%, a disponibilidade da matéria prima utilizada em sua fabricação é limitada. O mesmo ocorre com as células de arseneto de gálio (GaAs), com eficiência de 29%, que não são comercializadas em grande escala devido a seu alto custo [4, 6, 7].

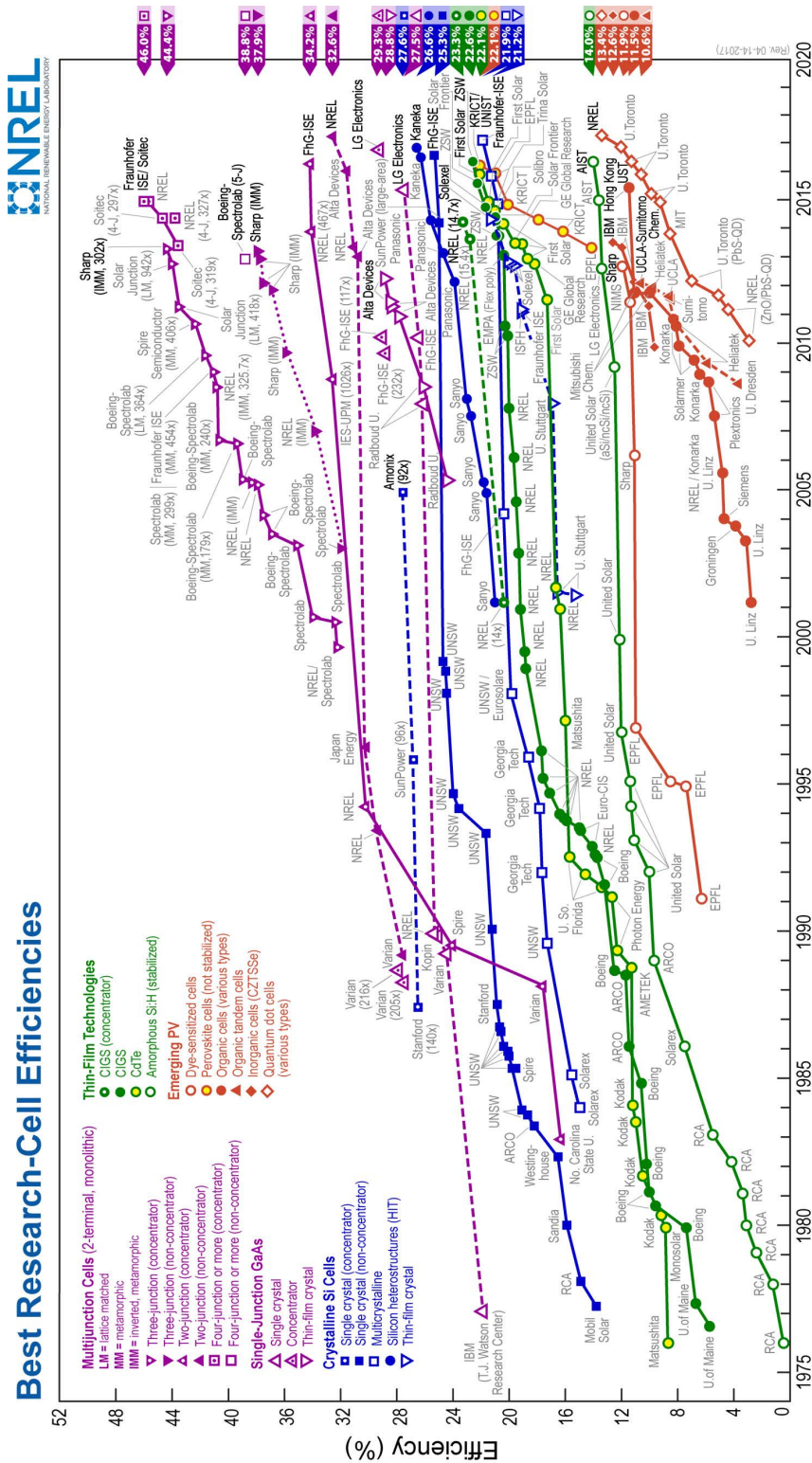


Figura 1.1: Recordes de eficiência ao longo dos anos para diversos tipos de células fotovoltaicas. Reproduzido da referência [4].

O próximo estágio de melhoria da eficiência dos dispositivos fotovoltaicos encontra-



se em estudo. A terceira geração abrange as tecnologias emergentes e as células solares de multi-junção. Apresentam uma classe relativamente ampla de células que se baseiam em polímeros orgânicos, pontos quânticos, corantes (células de Grätzel ou DSSC) e/ou semicondutores orgânicos-inorgânicos (células solares de perovskitas) [8–10].

Recentemente, células solares de perovskita (CSP) se destacaram por apresentar eficiência de fotoconversão de 22% [4], excedendo a eficiência da atual líder do mercado, silício policristalino, enquanto usa 1000 vezes menos material absorvedor e técnicas de manufatura mais simples e baratas. Estima-se que que um painel de CSP apresente a metade do valor de um painel de silício, portanto, consiste em uma possibilidade de geração de energia elétrica em escala de preço competitiva [11].

Uma das principais limitações dos dispositivos fotovoltaicos, que implicam a sua eficiência de fotoconversão, está relacionado com a estrutura intrínseca de bandas discretas. Em outras palavras, os materiais semicondutores absorvem somente os fótons que apresentam energia igual ou maior que a sua energia da banda proibida (*band gap*) [12]. Os fótons de maior energia que o *band gap* são absorvidos, mas não são completamente utilizados pela célula solar e o excesso de energia é liberado na forma de calor (perdas por termalização). Conforme mostra a figura 1.2 (a), para uma célula de silício ( $E_g = 1,12$  eV; 1110 nm), as perdas por termalização correspondem a cerca de 35% da radiação solar incidente. Já os fótons com energia menor que o band gap não são absorvidos, sendo estes transmitidos, correspondendo a aproximadamente 20% da radiação incidente [13].

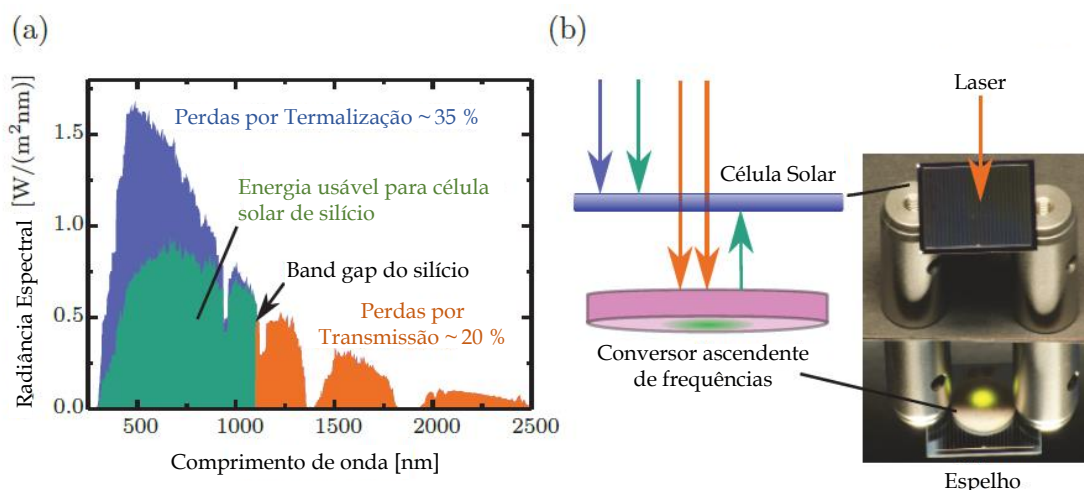


Figura 1.2: (a) Principais perdas em uma célula solar com uma única banda proibida. (b) Representação esquemática e imagem de uma célula solar equipada na parte traseira com material conversor ascendente de frequências. Adaptado da referência [14].

Para tecnologias emergentes, como são os casos das células solares de perovskitas,

das sensibilizadas por corantes e das orgânicas, as perdas por transmissão excedem 30%, podendo chegar a até 50%, por apresentarem maior largura de banda proibida [13]. Na tabela 1.1, é apresentado um resumo de diferentes tecnologias de células fotovoltaicas com seus respectivos limites de absorção, frações de fótons transmitidos e frações de potência de radiação solar perdida.

Tabela 1.1: Limite de absorção, fração de fótons transmitidos e fração de potência perdida devido às perdas por transmissão para diferentes tecnologias fotovoltaicas. Adaptado da referência [13].

Tipo de célula solar	Limite de absorção		Fração de fótons transmitidos	Fração de potência de radiação solar perdida
	Eg [eV]	$\lambda$ [nm]	[%]	[%]
Silício cristalino	1,12	1110	36,3	19
Arseneto de Gálio	1,42	873	53,5	34
Perovskita	1,5	827	58	39
Sensibilizadas por corantes	$\approx 1,65$	$\approx 750$	$\approx 65$	46
Silício amorfo	$\approx 1,7$	$\approx 730$	$\approx 68$	$\approx 49$
Orgânica	1,77-1,91	650-750	70-76	52-59

As perdas inerentes aos fótons não absorvidos pela célula podem ser minimizadas usando materiais conversores ascendentes de frequências (comumente composto por uma matriz inorgânica dopada com íons terras raras) que absorvem fótons em um determinado comprimento de onda e emitem em outro, realizando a modificação do espectro incidente em um novo com mesma densidade de potência, porém com banda mais estreita e próximo ao band gap do dispositivo fotovoltaico [15]. Nesse caso, este material poderia ser colocado na parte traseira da célula solar e converter os fótons transmitidos em fótons com maior energia. Assim, estes fótons com energia maior poderiam ser absorvidos pela célula solar proporcionando um prolongamento de sua resposta espectral na região do espectro do infravermelho (figura 1.2 (b)).

O processo de conversão ascendente de frequência pode ser descrito simplificada-mente como um processo de absorção de dois ou mais fótons com uma emissão subsequente de um fóton com energia maior que a energia de cada um dos fótons previamente absorvidos. A conversão ascendente pode ocorrer por diferentes mecanismos, como absorção do estado excitado, transferência de energia por conversão ascendente de energia, dentre outros [15]. Estima-se, teoricamente, que um material conversor ascendente adequado tenha o potencial de aumentar a eficiência da célula solar de silício de 26% para 33% a 40% [16, 17].

Um importante aspecto desta tecnologia é que os conversores espectrais são uma abordagem puramente óptica e não interferem nas propriedades elétricas da célula solar. Assim, as células solares bifaciais e o conversor espectral podem ser otimizados individualmente [18].

Diferentes íons terras raras podem gerar emissões por conversão ascendente de energia, como o érbio ( $Er^{3+}$ ) [19, 20], o hólmio ( $Ho^{3+}$ ) [21, 22], o túlio ( $Tm^{3+}$ ) [23] e o neodímio ( $Nd^{3+}$ ) [24]. Na figura 1.3, são apresentados os diagramas de níveis de energia de alguns íons terras raras, em seus estados fundamentais e alguns estados excitados, assim como o comprimento de onda envolvido nas transições eletrônicas. Observa-se que as transições ocorrem na região do infravermelho próximo (NIR, sigla do inglês para *Near InfraRed*) e visível do espectro eletromagnético.

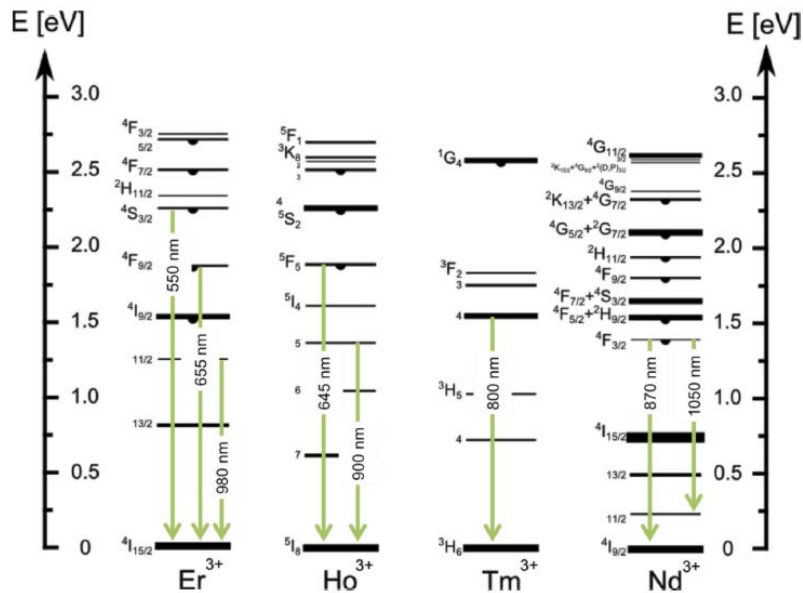


Figura 1.3: Diagrama dos níveis de energia para vários os íons terras raras que podem gerar emissões pelo processo de conversão ascendente de frequências. Baseado na referência [25]

O íon Érbio apresenta-se como o íon mais promissor, uma vez que possui níveis de energia com valores apropriados e de interesse para aplicação em células solares de silício. A transição do estado fundamental para o primeiro estado excitado ( $4I_{15/2} \rightarrow 6H_{13/2}$ ) corresponde a uma absorção de comprimento de onda  $\approx 1500 \text{ nm}$ . Além disso, o espaçamento entre seus níveis de energia  $4I_{13/2}$ ,  $4I_{9/2}$ ,  $2H_{11/2}$ ,  $4S_{3/2}$  e  $2H_{9/2}$  são quase iguais ao comprimento de excitação do seu estado fundamental, o que gera bandas de emissão que correspondem à faixa de absorção da célula solar de silício.

Apesar destes íons terras raras apresentarem emissão em comprimentos de onda

adequados para aplicação em células solares, sofrem baixa absorção. Para aumentar a absorção, sensibilizadores são utilizados de modo que um íon com boas propriedades de absorção (sensibilizador) absorve e transfere a energia para um segundo íon (ativador), no qual a emissão ocorre [26].

Diversos trabalhos têm investigado a combinação de itérbio e érbio, tal como as referências [21,27–43]. O  $\text{Yb}^{3+}$  tem apenas um nível de energia em torno de  $980 \text{ nm}$  ( $k = 10200 \text{ cm}^{-1}$ ) com um tempo de vida de  $\approx 2 \text{ ms}$ , tornando-se um sensibilizador ideal para o processo de conversão ascendente de frequências do infravermelho para o visível. Já o  $\text{Er}^{3+}$  tem um nível de energia em torno de  $980 \text{ nm}$  e  $490 \text{ nm}$  ( $k = 20400 \text{ cm}^{-1}$ ), que permite uma transferência de energia ressonante em duas etapas do  $\text{Yb}^{3+}$  para o  $\text{Er}^{3+}$ . Este processo é ilustrado na figura 1.4, onde os íons de  $\text{Yb}^{3+}$  absorvem em torno de  $980 \text{ nm}$  e transfere a energia do nível  $^2\text{F}_{5/2}$  para o nível  $^4\text{I}_{11/2}$  do íon érbio. Subsequentemente, há transferência de energia de um segundo  $\text{Yb}^{3+}$  excitado para  $\text{Er}^{3+}$  excitado ( $^4\text{I}_{11/2}$ ) de modo a popular o estado excitado mais alto  $^4\text{F}_{7/2}$ . Após relaxação multifônon desse estado, é observada a emissão do nível  $^2\text{H}_{11/2}$  e  $^4\text{S}_{3/2}$  (verde) e do nível  $^4\text{F}_{9/2}$  (vermelho) [15].

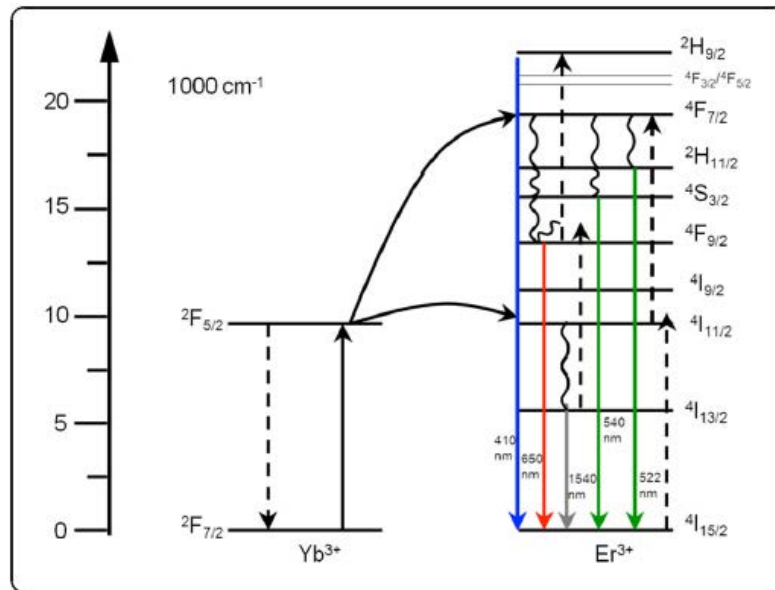


Figura 1.4: Representação esquemática do processo de conversão ascendente de frequências por transferência de energia ressonante entre os íons de érbio e itérbio. Figura adaptada da referência [15].

Outra estratégia também utilizada é a introdução de níveis de energia desemparelhados por meio da codopagem com dois íons ativadores, com terras-raras ou com íon terra-rara e um metal de transição (MT), de modo a proporcionar novas rotas de transferência de

energia. Para citar alguns exemplos, na tabela 1.2 listamos diferentes combinações de ativadores para diferentes tipos de matrizes hospedeiras.

Tabela 1.2: Exemplos de co-dopagem com mais de um íon ativador ou sensibilizador.

<b>Matriz</b>	<b>Dopantes</b>			<b>Referências</b>
<i>YAB</i>	<i>Cr</i> <sup>3+</sup>	<i>Nd</i> <sup>3+</sup>	<i>Yb</i> <sup>3+</sup>	[44]
<i>NaYF<sub>4</sub></i>	<i>Mn</i> <i>Cr</i> <sup>3+</sup>	<i>Er</i> <sup>3+</sup> <i>Er</i> <sup>3+</sup>	<i>Yb</i> <sup>3+</sup> <i>Yb</i> <sup>3+</sup>	[45]
<i>La<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>GeO<sub>14</sub></i>	<i>Cr</i> <sup>3+</sup>	<i>Er</i> <sup>3+</sup>	<i>Yb</i> <sup>3+</sup>	[46, 47]
<i>Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub></i>	<i>Cr</i> <sup>3+</sup>	<i>Tm</i> <sup>3+</sup>	<i>Ho</i> <sup>3+</sup>	[48]
<i>BaTiO<sub>3</sub></i>	<i>Tm</i> <sup>3+</sup>	<i>Er</i> <sup>3+</sup>	<i>Yb</i> <sup>3+</sup>	[49]
<i>Ca<sub>14</sub>Zn<sub>6</sub>Al<sub>10</sub>O<sub>35</sub></i>	<i>Er</i> <sup>3+</sup>	<i>Mn</i> <sup>4+</sup>		[50]
<i>CaGdAlO<sub>4</sub></i>	<i>Ho</i> <sup>3+</sup>	<i>Tm</i> <sup>3+</sup>		[51]
Vitrocerâmica de sílica	<i>Mn</i> <sup>2+</sup>	<i>Tm</i> <sup>3+</sup>	<i>Yb</i> <sup>3+</sup>	[52]
	<i>Mn</i> <sup>2+</sup>	<i>Er</i> <sup>3+</sup>	<i>Yb</i> <sup>3+</sup>	[53]
	<i>Tm</i> <sup>3+</sup>	<i>Tb</i> <sup>3+</sup>	<i>Yb</i> <sup>3+</sup>	[54]
	<i>Er</i> <sup>3+</sup>	<i>Tb</i> <sup>3+</sup>	<i>Yb</i> <sup>3+</sup>	[55]
	<i>Er</i> <sup>3+</sup>	<i>Nd</i> <sup>3+</sup>		[56]
Vidro fluoreto	<i>Nd</i> <sup>3+</sup>	<i>Tb</i> <sup>3+</sup>	<i>Yb</i> <sup>3+</sup>	[57]
Vidro telureto	<i>Tm</i> <sup>3+</sup>	<i>Ho</i> <sup>3+</sup>	<i>Yb</i> <sup>3+</sup>	[58]
	<i>Er</i> <sup>3+</sup>	<i>Nd</i> <sup>3+</sup>		[59]
Vidro fosfato	<i>Er</i> <sup>3+</sup>	<i>Cu</i> <sup>+</sup>		[60]
Vidro germanato	<i>Er</i> <sup>3+</sup>	<i>Ho</i> <sup>3+</sup>		[61]

A matriz hospedeira pode influenciar nos processos luminescentes basicamente de duas formas. Em primeiro lugar, determina a estrutura fina dos níveis de energia, isso afeta a largura da banda de excitação e emissão (que por sua vez afeta o possível benefício de um conversor espectral, ao definir a quantidade de fótons que contribuem) e a probabilidade de certos processos de transferência de energia que dependem do grau de sobreposição dos níveis de energia envolvidos. Esta última afeta diretamente a eficiência quântica do processo de conversão ascendente de frequências. A segunda influência é observada nas propriedades vibracionais da matriz hospedeira (energia de fônon), que determinam a ocorrência de processos de relaxação não-radiativa e suporte aos desejados mecanismos de transferência de energia assistido por fônons, mecanismos estes benéficos para os processos de conversão ascendente baseados em transferência de energia [13, 15, 18].

As matrizes vítreas em geral, apresentam maior transparência quando comparadas a uma matriz de um material fósforo cristalino e além disso podem ser moldadas facilitando a sua aplicação em uma célula solar [62]. A matriz aluminato de cálcio, por exemplo, exibe alta transparência na região do infravermelho próximo, de modo a permitir a migração livre de fótons na estrutura, suporta alta concentração de íons dopantes resultando em distâncias curtas que levam a altas taxas de transferência de energia; possui uma energia de fônon relativamente baixa comparada a outros vidros óxidos; não possui natureza higroscópica em comparação com outros sistemas de baixo fônon como cloretos, brometos e iodetos (energia de fônon menor que  $300 \text{ cm}^{-1}$ ); melhores propriedades mecânicas e durabilidade química em comparação com os vidros fluoretos [63].

Nesse contexto, nesta tese apresentaremos um estudo de síntese e caracterização espectroscópica de absorção, emissão e tempo de vida da matriz vítrea bário aluminato de cálcio dopada com íons itérbio e cromo objetivando sua aplicação como conversor espectral em células solares. A estrutura e propriedades espectroscópicas foram investigadas e discutidas a partir do ponto de vista da sua mudança de composição variando concentração de dopagem e atmosfera de fusão.

É conhecido que materiais vítreos sofrem perdas ópticas na região do ultravioleta e visível devido a formação de centros de cores. Apesar dos mecanismos responsáveis pela formação de centros de cores em vidros aluminatos de cálcio serem conhecidos, ainda não é completamente conhecido a sua influência nas propriedades luminescentes de vidros dopados com terras-raras e metais de transição. Entretanto, uma clara relação é observada quando o vidro é exposto a radiação ressonante com as transições  $f-f$  do íon terra-rara ou  $f-d$  do metal de transição. Em relação a trabalhos anteriores na área, além das diferentes características físicas, de composição e de dopagem das amostras utilizadas, a análise experimental procurou uma correlação entre características estruturais do vidro aluminato de cálcio (defeitos pontuais) e propriedades ópticas observadas.

Nesse sentido, o Capítulo 2 apresenta a fundamentação teórica, a saber: a teoria sobre formação e estrutura de vidros óxidos, defeitos pontuais e centro de cores, as características espectroscópicas de íons terras-raras e metais de transição para devida compreensão dos resultados apresentados. No Capítulo 3 é descrita a metodologia de produção das amostras

e os procedimentos adotados no trabalho experimental para a obtenção das características espectroscópicas das amostras produzidas. A análise e os resultados experimentais obtidos serão apresentados e discutidos no Capítulo 5. Finalizando, o Capítulo 6 descreve as conclusões desse trabalho e as propostas para trabalhos futuros.

## 2 Considerações Gerais sobre Vidros Óxidos

### 2.1 O que é um material vítreo?

O vidro é um sólido não cristalino que exibe o fenômeno de “transição vítrea”. Comparado aos materiais cristalinos, os materiais vítreos não apresentam arranjo atômico periódico de longo alcance, assim como também não apresentam uma temperatura de fusão precisa ( $T_f$ ) [64–66]. Para entender a natureza do estado vítreo frequentemente é utilizado um diagrama relacionando a propriedade física entalpia versus temperatura, considerando o intervalo de temperatura acima do ponto de fusão ( $T_m$ , do inglês *melting*) até o zero absoluto (figura 2.5). Na figura 2.5 podem ser definidas três regiões distintas [65, 66]:

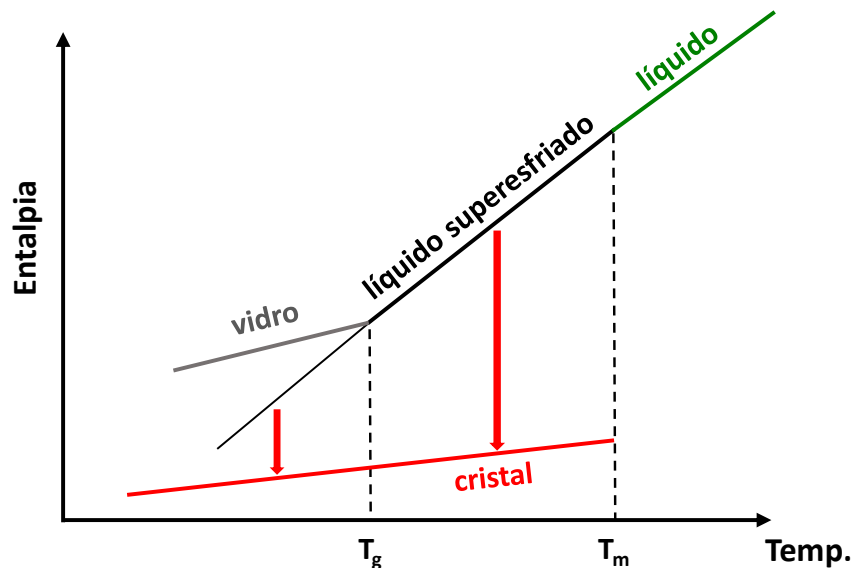


Figura 2.5: Efeito da temperatura sobre a entalpia de um fundido formador de vidro [65].

1. No equilíbrio, o estado líquido somente existe acima da temperatura de fusão. Sendo termodinamicamente estável, nunca irá se cristalizar.
2. Os líquidos super-resfriados existem entre a temperatura de fusão e a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Eles são metaestáveis e por exemplo, seria necessário ser superado uma barreira termodinâmica para que ocorresse a nucleação dos cristais e eventualmente se cristalizar (seta vermelha) após um certo tempo.



3. Os vidros existem abaixo da temperatura de transição vítrea,  $T_g$ . Eles são termodinamicamente instáveis e relaxam espontaneamente ao estado líquido super-resfriado a qualquer temperatura diferente de zero (seta cinza na figura 2.5). O fenômeno da transição vítrea ocorre quando o tempo experimental ou de observação é semelhante ao tempo de relaxação estrutural. Assim como o aquecimento acima da  $T_g$  um vidro altera-se para o estado líquido super-resfriado. Em qualquer temperatura, acima ou abaixo de  $T_g$ , por certos longos períodos de tempo, qualquer vidro ou líquido super-resfriado relaxa e depois se cristaliza (setas vermelhas na Fig. 2.5).
4. Os cristais são sólidos verdadeiros, com estruturas atômicas bem organizadas em curto, médio e longo alcance e termodinamicamente estáveis abaixo da temperatura de fusão.

Para descrever esquematicamente a estrutura dos vidros, Zachariasen introduziu a “Teoria da Rede Aleatória” em 1932 com noções sobre cátions formadores e modificadores de rede [67]. Esse modelo foi posteriormente modificado em 1985 por Greaves que introduziu o modelo de “Rede Aleatória Modificada” que abrange a organização estrutural de alcance intermediário de um vidro multicomponente [68]. Este modelo foi desenvolvido a partir de resultados experimentais por técnicas de espectroscopia mais sofisticadas e simulações de dinâmica molecular que demonstram a existência de diferentes números de coordenação do oxigênio. Greaves descreveu a microestrutura como sendo microsegregada em uma rede aleatória contínua formada por ligações covalentes intercalada por uma subrede que incorpora cátions modificadores por meio de ligações iônicas chamados de canais de percolação<sup>1</sup>.

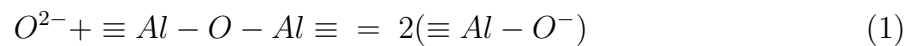
## 2.2 Estrutura

A estrutura dos vidros óxidos é descrita como composta por poliedros de cátions de óxidos formadores, tais como Si, P, Ge, Te, etc. conectados por pontes de oxigênio formando uma rede tridimensional contínua não periódica [69].

---

<sup>1</sup> Conceito matemático que descreve a formação de conectividade de longo alcance em sistemas aleatórios.

A introdução de cátions de óxidos modificadores, tais como metais alcalinos e alcalinos terrosos, resultam na especiação do oxigênio podendo ocupar três possíveis números de coordenação (sítios): aqueles ligados a dois átomos formadores de rede (por exemplo,  $\equiv Al - O - Al \equiv$ ) e denominados de oxigênio ponte, aqueles ligado a um formador de rede e associado a um íon metálico (por exemplo,  $\equiv Al - O^- - 1/2 Ca^{2+}$ ), chamados de oxigênio não-ponte, e aqueles independentes do cátion formador de rede e associados com o cátion metálico (por exemplo,  $O^{2-} - Ca^{2+}$ ). A proporção entre as diferentes espécies dependerá, presumivelmente, da proporção entre o cátion formador de rede e óxido metálico no fundido e será controlada por um equilíbrio do tipo:



Quando o equilíbrio da reação se desloca para a direita na equação 1, o oxigênio não-ponte é produzido e o vidro fundido torna-se progressivamente despolimerizado, enquanto que, quando a reação se desloca para a esquerda, o fundido torna-se mais polimerizado [70]. A figura 2.6 descreve os diferentes espécimes que compõe a estrutura geral de um vidro óxido.

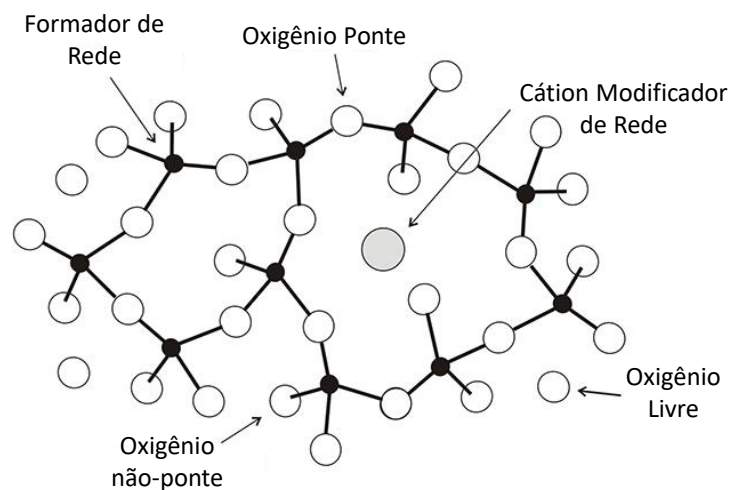


Figura 2.6: Espécimes que compõe a estrutura geral de um vidro óxido.

Em particular, vidros do sistema aluminato de cálcio demonstram que o íon cálcio atua como compensador de carga, próximo do tetraedro de alumínio conectado ao oxigênio não-ponte. No entanto, em composições em que a concentração de CaO é maior que a de

$\text{Al}_2\text{O}_3$ , os íons de cálcio em excesso desempenham a função de modificador de rede [71]. Esta característica pode ser observada na figura 2.7 para os espectros Raman de vidros desse sistema em que se observa-se uma notável mudança na intensidade relativa entre a banda associada às vibrações de estiramento de oxigênios não-ponte em  $760\text{ cm}^{-1}$  e comparada a banda associada a movimentos transversais de oxigênios ligantes em  $540\text{ cm}^{-1}$  com o aumento da razão molar  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , indicando um aumento no grau de despolimerização da rede [72].

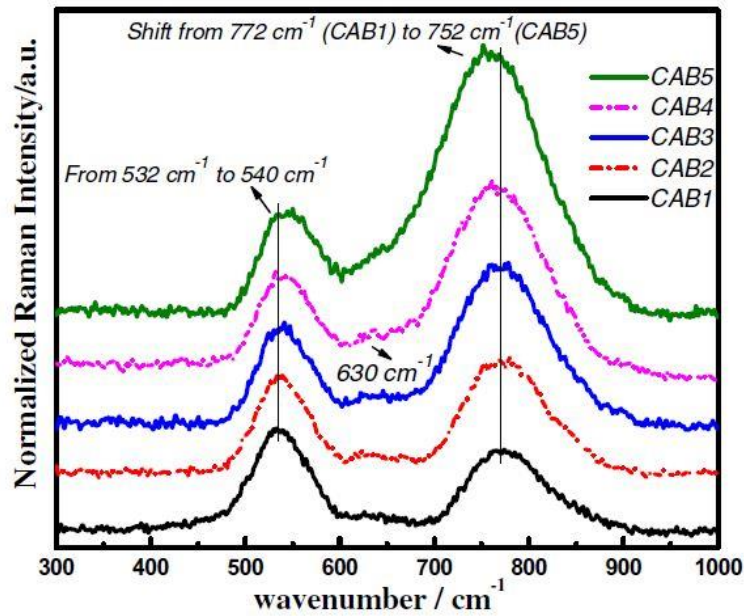


Figura 2.7: Espectro Raman normalizado para vidros do sistema aluminato de cálcio com razão molar  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ : CAB1 = 1,50; CAB2 = 1,75; CAB3 = 2,00; CAB4 = 2,25 e CAB5 = 2,50 [72].

O critério Força de Campo é frequentemente utilizado para discernir a função estrutural de determinado cátion baseando-se em sua magnitude  $\gamma$  que, em termos físicos representa a Força de Coulomb entre um único cátion e o ânion oxigênio sendo expressa pela seguinte relação:

$$\gamma = \frac{Z}{a^2} \quad (2)$$

onde  $Z$  é a valência do cátion e  $a$  representa o raio iônico do cátion somado ao raio iônico do ânion oxigênio em Å [73]. Na tabela 2.3 são apresentados os valores para os principais cátions e suas respectivas funções estruturais.

Tabela 2.3: Força de Campo característica dos cátions [74]. NC representa número de coordenação mais frequente.

Força de Campo dos principais cátions.						
Elemento	Valência	Raio iônico	NC	Distância Iônica (a)	Força de Campo	Função Estrutural
	Z	NC = 6, Å		Å	$Z/a^2$	
K	1	1,33	8	2,77	0,13	Modificador $Z/a^2 \approx 0,1 - 0,4$
Na	1	0,98	6	2,30	0,19	
Li	1	0,78	6	2,86	0,23	
Ba	2	1,43	8	2,74	0,24	
Sr	2	1,23	8	2,69	0,28	
Ca	2	1,06	8	2,48	0,33	
Mn	2	0,91	6	2,23	0,40	
Fe	2	0,83	6	2,15	0,43	
Mn	2	0,83	4	2,03	0,49	Intermediário $Z/a^2 \approx 0,1 - 1,0$
Mg	2	0,76	6	2,10	0,45	
			4	1,96	0,53	
Fe	3	0,67	6	1,99	0,76	
			4	1,88	0,85	
Al	3	0,57	6	1,89	0,84	
			4	1,77	0,96	Formador $Z/a^2 \approx 1,5 - 2,0$
Ti	4	0,54	6	1,96	1,04	
B	3	0,2	4	1,50	1,34	
Ge	4	0,44	4	1,66	1,45	
Si	4	0,39	4	1,60	1,57	
P	5	0,34	4	1,55	2,10	
B	3	0,20	3	1,36	1,63	

O desenvolvimento desse conceito foi importante para compreensão da formação do vidro aluminato de cálcio. Segundo a teoria estrutural de Zachariasen [67], o  $\text{Al}^{3+}$  não é considerado um cátion formador de rede e a sua função estrutural conhecida era de modificador em vidros silicatos, pois proporcionava um aumento na viscosidade do fundido. Considerando que a magnitude da força de campo é intermediária, o cátion  $\text{Al}^{3+}$  pode também desempenhar a função de cátion formador de rede em coordenação tetraédrica, na presença de um cátion compensador de carga alcalino ou alcalino terroso [75, 76].

A aplicação desse conceito também permite o discernimento da função estrutural de um cátion modificador em um vidro multicomponente como, por exemplo, um vidro do sistema aluminossilicato contendo os cátions  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  [71, 77, 78]. Verifica-se experimentalmente que os cátions  $\text{Al}^{3+}$  estabilizam-se em coordenação tetraédrica de forma mais favorável quando a sua carga negativa é compensada por cátion de maior tamanho e uma carga positiva, quando comparado a um cátion de menor tamanho e duplamente carregado. Considerando a magnitude da força de campo de cada um dos cátions, entende-se que o  $\text{Ca}^{2+}$  seria utilizado para compensação de carga das unidades estruturais  $[\text{AlO}_4]^-$  apenas em regimes composicionais com déficit de cátions compensadores de carga [79, 80]. Na literatura encontra-se grande variedade de estudos comparativos considerando diferentes cátions que confirmam a validade desse critério [73, 81, 82].

A ocorrência de uma distribuição não uniforme de cátions alcalinos na microestrutura dos vidros ocasiona em um aumento no número de espécies de oxigênio-ponte [70]. Nesse sentido, os cátions  $\text{Al}^{3+}$  poderiam estabilizar-se em coordenação tetraédrica quando associados por oxigênio ponte triplamente ligado [76, 82, 83]. A figura 2.8 apresenta uma ilustração esquemática da microestrutura do vidro do sistema binário aluminato de cálcio para a composição  $(\text{CaO})_{0,5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  proposta por simulações de dinâmica molecular em que se destacam a formação de anéis resultantes de átomos de oxigênio triplamente ligados às unidades estruturais  $[\text{AlO}_4]^-$  [84]. Assim como em vidros silicatos, também identificam-se espécies de oxigênio ponte coordenadas ao cátion modificador.

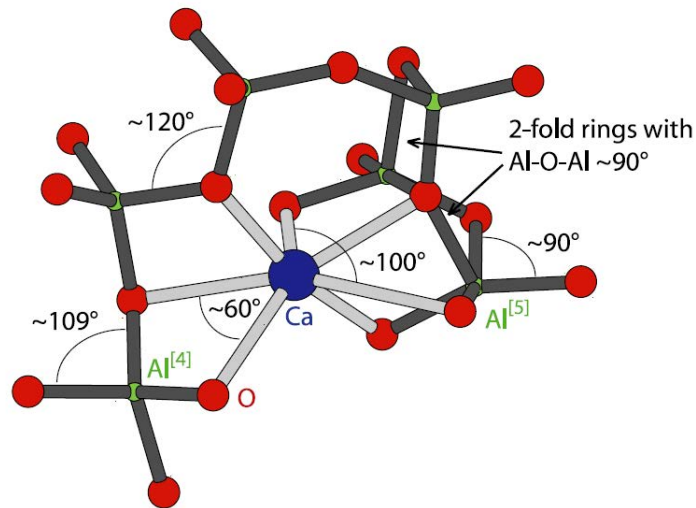


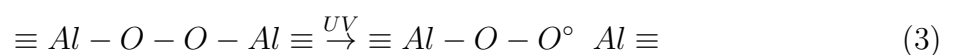
Figura 2.8: Ilustração esquemática da microestrutura do vidro do sistema aluminato de cálcio para a composição  $(\text{CaO})_{0,5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}$  produzida a partir de simulações de dinâmica molecular [84].

## 2.3 Defeitos

Os vidros óxidos apresentam defeitos estruturais intrínsecos da sua composição ou do método de produção que se distinguem em defeitos pontuais e em larga escala (bolhas e colóides) [85]. De acordo com o objetivo da tese, que abrange características espectroscópicas relacionadas com a estrutura local do cátion opticamente ativo, neste tópico iremos abordar uma breve revisão restrita aos defeitos pontuais relacionados aos vidros do sistema aluminato de cálcio.

Os defeitos pontuais podem ser descritos em termos de seu mecanismo de produção, estrutura atômica e eletrônica. Na literatura, a investigação de defeitos pontuais em vidros óxidos têm sido discutido a partir do ponto de vista da mudança na sua composição e/ou método de preparo.

Em vidros óxidos, o excesso de oxigênio livre ( $\text{O}^{2-}$ ) pode ser incorporado à rede polimérica vítrea associando-se aos oxigênios ponte e formando ligações de peróxido [86, 87]. Quando expostos à radiação ultravioleta pode ocorrer a clivagem dessa ligação resultando na formação do radical superóxido:

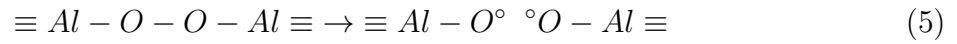


ou a captura de um radical íon oxigênio livre por um cátion  $Al^{3+}$  [87]:

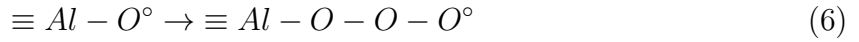


onde o símbolo  $^\circ$  representa um oxigênio com um elétron desemparelhado.

A interação da radiação com defeitos intrínsecos da composição pode também resultar no aprisionamento de portadores de cargas livres e, por consequência, a formação de outros defeitos com características espectroscópicas específicas como, por exemplo, a clivagem da ligação de peróxido resultando em em duas unidades equivalentes [88]:

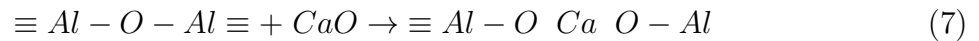


Uma vez que a carga geral de um oxigênio não-ponte é negativa, este sítio pode atuar como uma armadilha para portadores de carga positiva (buraco) induzidos pela radiação, sendo representado pelo acrônimo Al-OHC, do inglês *aluminium-oxygen hole center* [88]. Assim, uma molécula de oxigênio próxima poderia se ligar a uma dessas unidades e formar o íon ozoneto ( $O_3^-$ ):



A formação do íon ozoneto assegura que não exista interação entre as duas espécies equivalentes de Al-OHC. Esse modelo é consistente com a observação da redução da concentração desse defeito em vidros produzidos em atmosfera redutora, uma vez que durante o processo de redução ocorre desprendimento de oxigênio e, conseqüentemente, diminuição da disponibilidade do precursor para formação desse defeito [88].

A presença em excesso de óxidos modificadores na matriz vítrea, por exemplo cálcio, também resulta na formação que oxigênios não-ponte associados às unidades estruturais formadoras de rede:



O oxigênio não-ponte poderia ser um segundo precursor do defeito Al-OHC, uma vez

---

que o oxigênio não-ponte também poderia aprisionar carga positiva. De modo equivalente, a fusão do vidro em atmosfera redutora promove a remoção do oxigênio não-ponte e, por consequência, reduz a concentração desse defeito resultando na formação de um oxigênio ponte e um átomo de cálcio neutro [88].

## 2.4 Centros Opticamente Ativos

Os centros opticamente ativos se caracterizam por apresentarem elétrons desemparelhados que quando expostos à radiação eletromagnética podem absorvê-la e posteriormente decair para o estado fundamental emitindo luminescência [89].

Os óxidos, de forma geral, apresentam defeitos na rede, a saber, vacâncias de oxigênio. Em vidros, estas vacâncias podem armazenar elétrons resultantes de processos de oxirredução durante a fusão e, por consequência, podem participar dos processos luminescentes como centro emissor ou transferindo energia para outro centro emissor, por exemplo, cátions de óxidos terras-raras e/ou metais de transição introduzidos na matriz vítrea [90].

Os centros opticamente ativos se distinguem por apresentarem diferentes características espectroscópicas de absorção, emissão e tempo de vida. As vacâncias de oxigênio que armazenam elétrons mudam as propriedades de absorção do material e, por isso, são denominadas por centros de cor [91].

Nessa seção abordaremos as características espectroscópicas gerais e específicas dos centros opticamente ativos abordados nesta tese, a saber, os centros de cores e cátions do óxido terras-rara itérbio e do metal de transição cromo.

### 2.4.1 Centros de Cores

As vacâncias estão presentes em materiais cristalinos e vítreos, sendo que as propriedades ópticas desses centros luminescentes em óxidos cristalinos são conhecidas [89]. Esta característica nos permite realizar uma análise comparativa dos resultados desta tese com os resultados da literatura já conhecidos para os óxidos cristalinos de alumínio e cálcio. Considerando que amostras vítreas sejam sistemas mais complexos em termos da análise de suas propriedades espectroscópicas, uma vez que apresentam dificuldades para



identificação da presença de diferentes bandas de absorção/emissão devido o alargamento não-homogêneo da forma de linha e também porque alguns centros opticamente ativos possuem absorção mascaradas pela borda de absorção do vidro [92].

As vacâncias são consideradas como defeitos intrínsecos da composição e sua concentração relaciona-se com o método de preparo. Citamos como exemplo o processo de redução termoquímica, o qual produz vacâncias aniônicas devido a um excesso estequiométrico de cátions e/ou a exposição do material à processos de irradiação com partículas energéticas, como elétrons e nêutrons, que podem alterar a condição de eletroneutralidade da rede e influenciar a concentração desses defeitos [93, 94].

Em óxidos, as vacâncias assumem dois estados de carga: o centro  $F^+$  que corresponde a uma vacância de oxigênio com um elétron, sendo, portanto, positivamente carregado em relação à rede e o centro  $F$  que apresenta dois elétrons e eletricamente neutro em relação à rede. As características espectroscópicas dos centros  $F^+$  e  $F$  também são fortemente influenciadas pelo método de produção de vacâncias, por exemplo, a tabela 2.4.1 mostra resumidamente as propriedades de absorção e emissão dos centros  $F$  e  $F^+$  para o óxido de cálcio, que se diferem entre os cristais termicamente reduzidos, irradiados por elétrons e/ou nêutrons [93–95].

Tabela 2.4: Bandas de excitação e emissão para cristais CaO crescidos pelo método de redução termoquímica e irradiados por elétrons (dose de  $5 \times 10^{18}$  e/cm<sup>2</sup>) e com nêutrons (dose de  $2 \times 10^{16}$  n/cm<sup>2</sup>) [95].

	Banda de Excitação (nm)	Banda de Emissão (nm)
	267	463
CaO	345 ( $F^+$ )	370 ( $F^+$ )
Redução Termoquímica	400 ( $F$ )	620 ( $F$ )
	430	530
	267	463
	345 ( $F^+$ )	370 ( $F^+$ )
CaO	430	530
Irradiado por Elétrons	310	463
	355	585
		410
	267	463
CaO	345 ( $F^+$ )	370 ( $F^+$ )
Irradiado por Neutrôns	430	530
	310	463
	355	585

Da mesma forma, a vizinhança do sítio que o elétron aprisionado ocupa interfere nas propriedades espectroscópicas. Diferentemente do óxido de cálcio, as propriedades de absorção dos centros F e F<sup>+</sup> em cristais de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se concentram na faixa do espectro eletromagnético que compreende a região do ultravioleta. As bandas de absorção e emissão dos centros F e F<sup>+</sup> em cristais de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são sumarizadas nos diagramas de energia apresentados na figura 2.9. O centro F absorve em 6,1 eV (203 nm) e emite em 3,0 eV (415 nm). O centro F<sup>+</sup> é caracterizado por três bandas de absorção em 6,0 eV (210 nm), 5,0 (250 nm) e 4,8 eV (260 nm) e emissão em 3,8 eV (330 nm) [96,97].

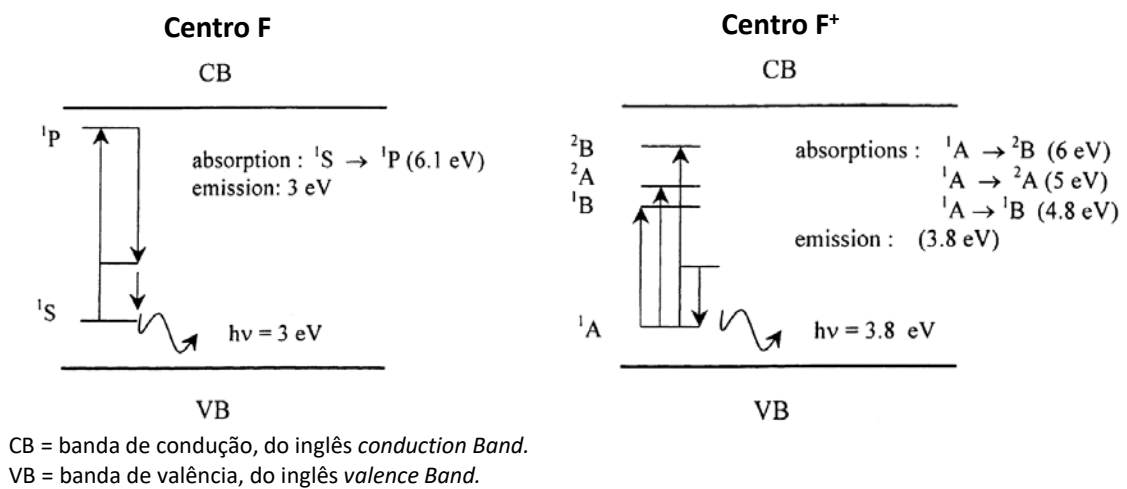


Figura 2.9: Diagrama de níveis de energia para absorção e emissão de diferentes centros luminescentes no cristal  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [97].

Em vidros aluminato de cálcio produzidos em atmosfera fortemente redutora, o centro F<sup>+</sup> (uma vacância de oxigênio contendo um elétron armadilhado cercado por íons de cálcio) é atribuído à propriedade de fotocromismo, isto é, quando expostos à radiação ultravioleta, observa-se mudança de coloração da amostra de amarelo claro para azul ou cinza, em consequência da indução de uma larga banda de absorção na região do visível em torno de 619 nm (2,0 eV) e um ombro em 354 nm (3,5 eV). Após a interrupção da exposição à radiação, ambas as bandas induzidas se extinguem (figura 2.10) [98–101].

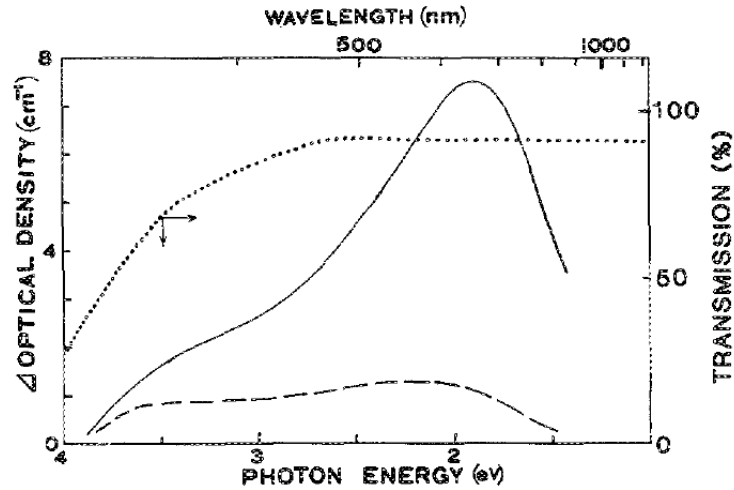


Figura 2.10: Bandas de absorção óptica induzida por radiação ultravioleta no vidro aluminato de cálcio. A linha pontilhada corresponde a transmitância do vidro antes da iluminação, enquanto que as linhas pontilhada e contínua correspondem a absorção óptica do vidro durante a iluminação UV à 300 K e 77 K respectivamente [99].

### 2.4.2 Íons Terras-Raras

Os íons terras-raras opticamente ativos pertencem ao grupo dos lantanídeos. Estes elementos geralmente são incorporados em materiais sólidos como cátions divalentes ( $\text{TR}^{2+}$ ) e trivalentes ( $\text{TR}^{3+}$ ) e caracterizados pela configuração eletrônica  $4f^n$ , onde  $n$  representa os elétrons de valência responsáveis pelas transições ópticas, e aumenta gradativamente de 1 ( $\text{Ce}^{3+}$ ) a 14 ( $\text{Yb}^{2+}$ ) (tabela 2.5) [102, 103].

Tabela 2.5: Número de elétrons  $4f$  em íons lantanídeos trivalentes e divalentes.

Íon	n
$\text{Ce}^{3+}$	1
$\text{Pr}^{3+}$	2
$\text{Nd}^{3+}$	3
$\text{Pm}^{3+}$	4
$\text{Sm}^{3+}$	5
$\text{Sm}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$	6
$\text{Eu}^{2+}, \text{Gd}^{3+}$	7
$\text{Tb}^{3+}$	8
$\text{Dy}^{3+}$	9
$\text{Ho}^{3+}$	10
$\text{Er}^{3+}$	11
$\text{Tm}^{3+}$	12
$\text{Tm}^{2+}, \text{Yb}^{3+}$	13
$\text{Yb}^{2+}$	14

Devido à blindagem dos elétrons  $4f$  pelos elétrons das camadas eletrônicas completamente preenchidas,  $5s^2$  e  $5p^6$ , o efeito dos campos elétricos externos dos íons ligantes sobre os elétrons de valência dos íons terras-raras é fraco. Deste modo, sua estrutura eletrônica é pouco afetada pelo ambiente químico e se assemelha àquela encontrada em um íon em seu estado livre [102, 103].

O efeito do campo ligante é produzir uma pequena mudança na energia desses estados e causar uma quebra adicional de degenerescência (subníveis Stark). Os desdobramentos dos níveis de energia resultantes estão ilustrados na figura 2.11. As interações eletrostáticas (interação de Coulomb), resultam nos níveis  $2S+1L$ , de acordo com a multiplicidade de spin e o momento angular total  $L$  e com separações de energia da ordem de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Já a interação spin-órbita (entre dipolos magnéticos) separa estes termos em  $J$  estados com desdobramentos da ordem de  $10^3 \text{ cm}^{-1}$  [25, 104]. O campo ligante  $H_{CC}$ , por sua vez, desdobra cada nível  $J$  em  $2J+1$  subníveis Stark, geralmente na ordem de  $10^2 \text{ cm}^{-1}$ , muito menor quando comparados às configurações  $3d$  ( $\approx 15000 \text{ cm}^{-1}$ ),  $4d$  ( $20000 \text{ cm}^{-1}$ ) e  $5d$  ( $25000 \text{ cm}^{-1}$ ) [105].

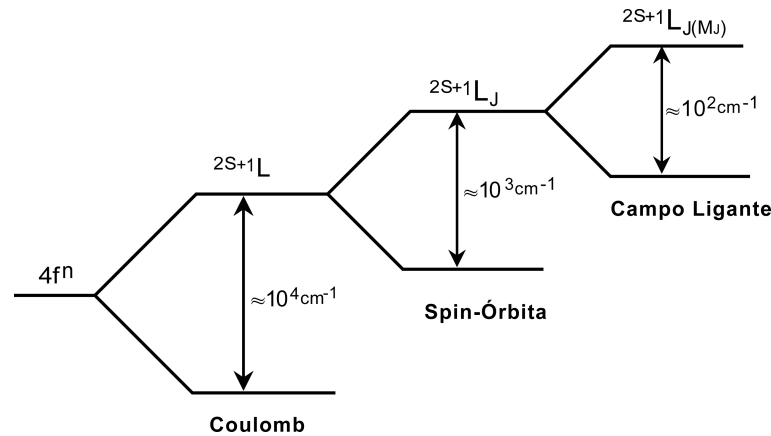


Figura 2.11: Representação esquemática dos efeitos dos diferentes tipos de interação sobre a separação dos níveis do sistema íon-matriz.

A interação dos íons terras-raras inseridos em uma matriz hospedeira com a radiação eletromagnética pode dar origem às transições eletrônicas entre os níveis de energia apresentando transições intraconfiguracionais ( $f-f$ ), interconfiguracionais ( $f-d$ ) e por transferência de carga.

Os íons  $TR^{3+}$  apresentam predominantemente transições dentro da configuração  $4f$  (intraconfiguracionais). Estas transições ocorrem na região espectral que abrange o

infravermelho próximo ao ultravioleta próximo, sendo a maior parte delas na região do visível. As principais transições dos íons lantanídeos trivalentes em uma matriz vítrea silicato estão destacadas na figura 2.4.2.

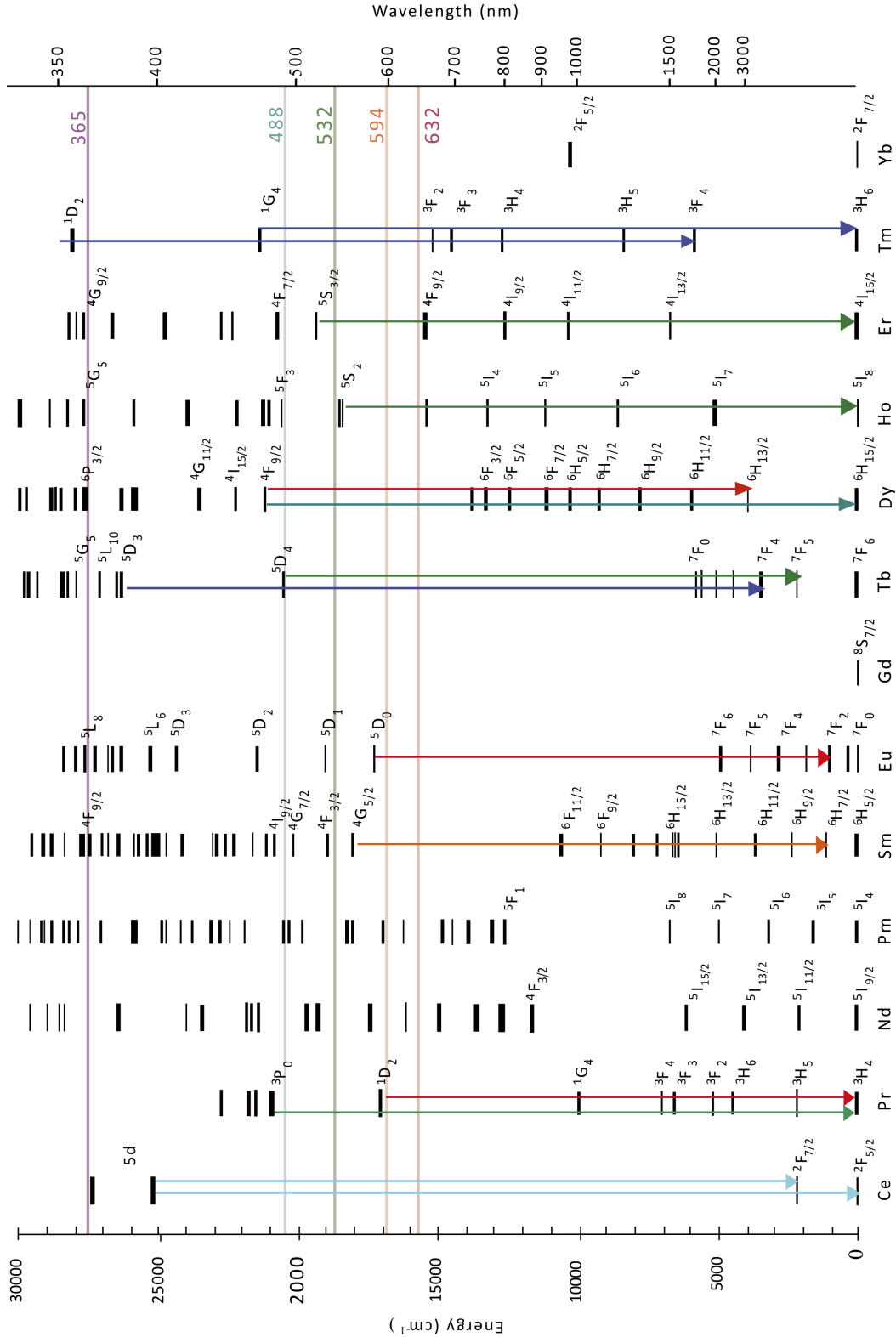


Figura 2.12: Diagrama de níveis de energia para os íons TR<sup>3+</sup> na vítrea silicato, destacando suas principais emissões na região do ultravioleta e visível. Reproduzido da referência [107].

As transições intraconfiguracionais são proibidas pela Regra de Laporte, que permite

transições por dipolo elétrico apenas entre estados de paridade diferente ( $\Delta l = \pm 1$ ). No entanto, esta regra pode ser violada quando o íon se encontra na presença de um campo ligante cuja simetria não apresenta centro de inversão. Neste caso ocorre uma mistura de configurações eletrônicas de paridades opostas, sendo as transições  $4f-4f$  permitidas pelo mecanismo de dipolo elétrico forçado [103, 106]. Como consequência, os espectros eletrônicos dos íons  $TR^{3+}$  apresentam baixa intensidade de absorção e emissão, apesar de apresentarem tempos de vida considerados longos (da ordem de  $ms$ ) [103]. Ademais, apresentam menor influência do campo ligante e, conseqüentemente, largura de linha de absorção/emissão estreita, sendo pouco dependente da matriz. Dependendo da temperatura e das características do ambiente químico (cristalino ou amorfo), as larguras de linha a meia altura têm valores típicos entre 10 e 20  $nm$ , enquanto que as transições d-d têm valores típicos da ordem de 100  $nm$  [107].

Os íons  $Ce^{3+}$  e  $TR^{2+}$  ( $Sm^{2+}$ ,  $Eu^{2+}$ ,  $Tm^{2+}$  e  $Yb^{2+}$ ) apresentam transições ópticas interconfiguracionais  $f-d$  permitidas por paridade e por isso possuem alta intensidade de absorção e emissão, com tempos de vida curtos (da ordem de  $ns$  e  $\mu s$ ), sendo observadas na região do ultravioleta e visível [103, 106]. Uma vez que os orbitais  $5d$  são mais externos aos orbitais  $4f$ , sofrem maior desdobramento por influência do campo ligante e seus espectros apresentam bandas mais largas [108, 109].

A referência [109] apresenta os espectros de emissão (PL) e excitação (PLE) obtidos para uma matriz vítrea precursora e para vitrocerâmica aluminossilicato dopadas com íons de  $Eu^{2+}$  e  $Eu^{3+}$  (figura 2.13). Observam-se linhas de emissão largas e intensas para as transições  $4f \leftrightarrow 5d$  permitidas por dipolo-elétrico dos íons  $Eu^{2+}$  e linhas estreitas e menos intensas para transições proibidas  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$  ( $J = 1, 2, 3, 4$ ) dos íons  $Eu^{3+}$  (figura 2.13a). Conforme esperado, as curvas de decaimento do tempo de vida apresentam escala de tempo de  $ns$  para  $Eu^{2+}$  (figura 2.13b) e  $ms$  para os íons  $Eu^{3+}$  (figura 2.13c).

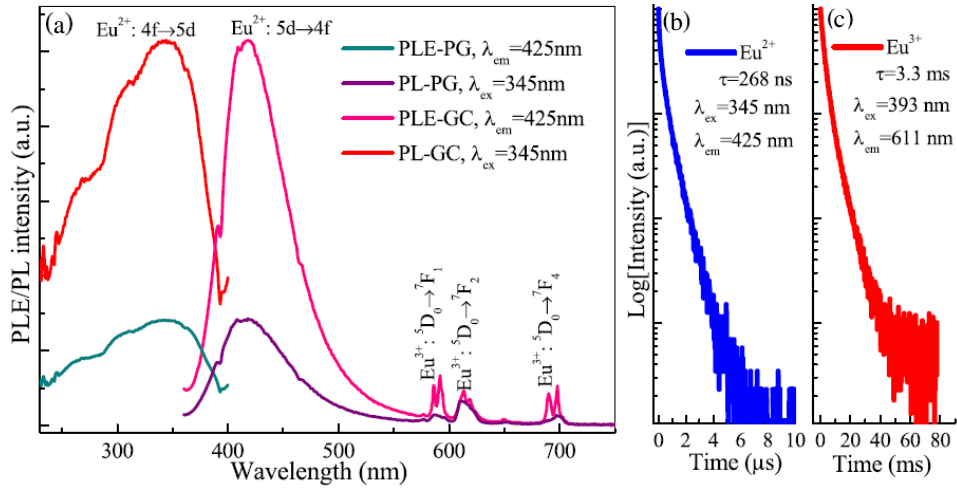


Figura 2.13: (a) Espectros de emissão (PL) e excitação (PLE) para uma matriz vítrea precursora (PG) e vitrocerâmica (GC) de aluminossilicato dopada com európio. Curvas de decaimento do tempo de vida (b)  $\text{Eu}^{2+}$  e (c)  $\text{Eu}^{3+}$ . Reproduzido da referência [109].

As transições por transferência de carga ligante-metal também são permitidas por paridade, apresentando altas intensidades de absorção. A energia para estas transições encontra-se na região do ultravioleta e visível e são observadas para os íons  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  [108]. Um processo de absorção por transferência de carga envolve a transferência de um elétron de um ligante próximo para o íon metálico central. No caso de matrizes hospedeiras baseadas em oxigênio, corresponde à transferência de um elétron do orbital  $2p$  do oxigênio para um íon metálico, por exemplo  $\text{Yb}^{3+}$ , representada no diagrama da figura 2.14 como uma transferência do estado fundamental para um estado excitado mais alto, então chamado de estado de transferência de carga (CTS, do inglês *charge-transfer state*). O estado de transferência de carga é deslocado para um maior valor de  $R$  devido à reorganização da carga na vizinhança do íon  $\text{Yb}^{3+}$  e corresponde à formação temporal do íon  $\text{Yb}^{2+}$  e um buraco deslocalizado no ânion, ainda ligado ao íon  $\text{Yb}$ .

Estas transições são observadas como bandas de absorções intensas e largas na região do ultravioleta, visto que uma transição de transferência de carga não apresenta nenhuma restrição a qualquer regra de seleção. O tempo de vida de uma transição de transferência de carga é tipicamente alguns nanosegundos em temperatura ambiente [110]. Após recombinação, transições radiativas ou não-radiativas o íon  $\text{Yb}^{3+}$  irá relaxar para o estado fundamental. Transições radiativas a partir do estado de transferência de carga têm sido reportadas na literatura para várias matrizes cristalinas dopadas com itérbio, por

exemplo em vidros aluminossilicatos [111]. Isto é, são observadas duas largas bandas de emissão no ultravioleta e visível separadas por  $\approx 10000 \text{ cm}^{-1}$ , correspondendo à diferença de energia entre o desdobramento spin-órbita entre os níveis de energia  ${}^2F_{7/2}$  e  ${}^2F_{5/2}$  e o íon  $\text{Yb}^{3+}$  (veja as linhas tracejadas na figura 2.14). A luminescência por meio do processo de transferência de carga é usualmente observada apenas em baixas temperaturas, enquanto que a relaxação não-radiativa do estado de transferência de carga do estado excitado  ${}^2F_{5/2}$  é seguido pela emissão característica do íon  $\text{Yb}^{3+}$  próximo a  $1 \mu\text{m}$  e observada em temperatura ambiente (veja seta curvada na figura 2.14) [112, 113].

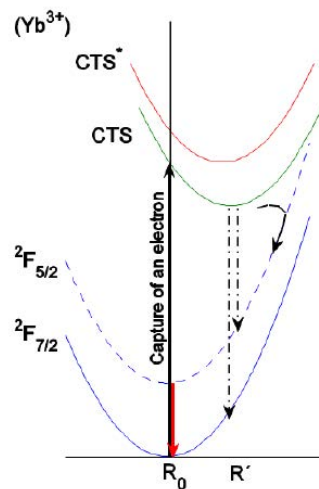


Figura 2.14: Diagrama de coordenadas configuracionais para o íon  $\text{Yb}^{3+}$ . CTS é o estado de transferência de carga correspondente à formação de um íon  $\text{Yb}^{2+}$  e um buraco ligado. CTS\* representa o estado de transferência de carga excitado mais alto correspondente para a formação de um íon  $\text{Yb}^{2+}$  e um buraco livre [113].

Por fim, a largura de linha das transições dos íons lantanídeos pode ser fortemente afetada por perturbações estáticas da matriz hospedeira, como tensão estrutural e defeitos pontuais [114]. Em matrizes vítreas, devido a sua estrutura amorfa, cada área em torno do íon opticamente ativo é ligeiramente diferente resultando em um alargamento não-homogêneo das linhas espectrais de absorção e emissão. A figura 2.15 compara a emissão do íon  $\text{Nd}^{3+}$  em uma matriz cristalina de granada de ítrio e alumínio ( $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ ) e na matriz vítrea de silicato. Para o cristal, as transições de absorção e emissão entre os componentes Stark de diferentes multipletos  $J$  são observadas à temperatura ambiente como linhas discretas, em contraste às da matriz vítrea, cujas transições não são resolvidas, exceto à temperaturas próximas do zero absoluto [115].



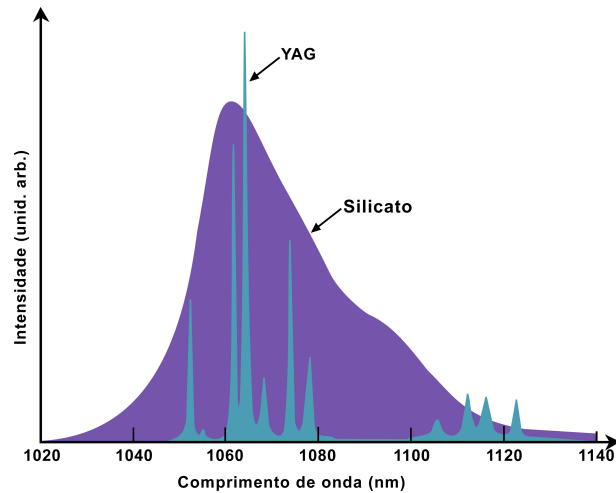


Figura 2.15: Espectro de emissão do cristal YAG e do vidro silicato dopados com neodímio. Adaptado da referência [115].

### 2.4.3 Íons de Metais de Transição

Os metais de transição são elementos pertencentes aos grupos 3 a 12 da tabela periódica (bloco d) caracterizados pelo preenchimento incompleto dos orbitais d. Estes elementos apresentam configuração eletrônica fundamental  $nd$ , sendo  $n$  o número quântico principal igual a 3 para metais de transição do grupo do ferro, 4 para o grupo do paládio e 5 para o grupo da platina [106].

Os principais íons estudados em espectroscopia óptica pertencem ao grupo do ferro e estão destacados na tabela 2.6. Apresentam configuração eletrônica  $[\text{Kr}]3d^n$ , onde  $n$  representa o número de elétrons de valência [102].

Tabela 2.6: Principais íons de metais de transição e seu respectivo número de elétrons de valência.

Íon	$n$
$\text{Ti}^{3+}$ , $\text{V}^{4+}$	1
$\text{V}^{3+}$ , $\text{Cr}^{4+}$ , $\text{Mn}^{5+}$	2
$\text{V}^{2+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Mn}^{4+}$	3
$\text{Cr}^{2+}$ , $\text{Mn}^{3+}$	4
$\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$	5
$\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Co}^{3+}$	6
$\text{Fe}^{+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{3+}$	7
$\text{Co}^{+}$ , $\text{Ni}^{2+}$	8
$\text{Ni}^{+}$ , $\text{Cu}^{2+}$	9

A maioria desses íons ocorrem em sítios octaédricos com ocasional ocorrência em sítios tetraédricos. Quando introduzidos na rede vítrea, os níveis de energia dos íons livres são divididos e deslocados pelo campo eletrostático dos ânions vizinhos mais próximos, tipicamente oxigênicos [116].

Para simetria octaédrica os orbitais d são desdobrados em dois subníveis: um triplamente degenerado ( $t_{2g}$ ) ocupado pelos orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  e  $d_{xz}$  e outro duplamente degenerado ( $e_g$ ) contendo os orbitais  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{z^2}$  (figura 2.16). A diferença de energia entre eles pode ser representada por  $\Delta_{oct}$  ou  $10Dq$ , em que D está relacionado com a geometria do sistema e  $q$  a carga do ligante responsável pelo desdobramento dos orbitais  $3d^n$  [117, 118].

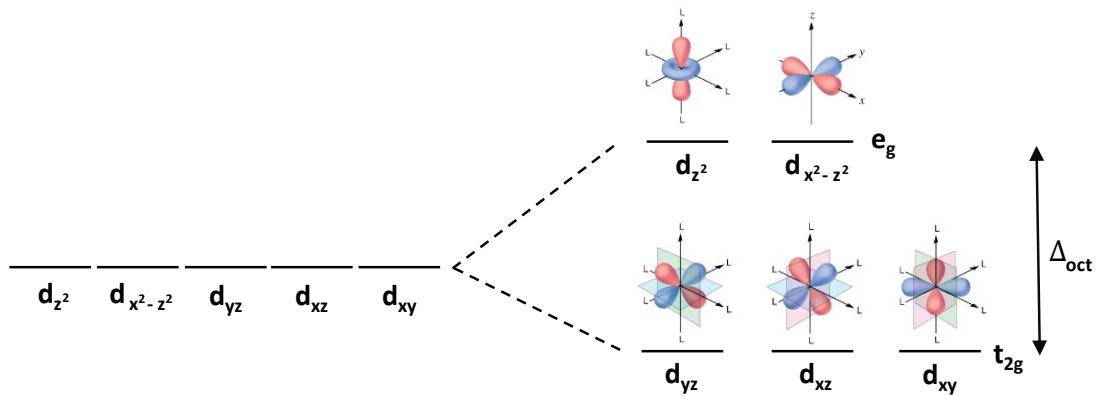


Figura 2.16: Desdobramento dos níveis de energia do íon livre na presença de campo cristalino com simetria octaédrica.

No caso de um íon com configuração  $d^1$  (figura 2.17a), por exemplo, o íon  $Ti^{3+}$  e  $Vn^{4+}$ , o nível  $t_{2g}$  situa-se a  $4 Dq$  abaixo do baricentro e o nível  $e_g$  a  $6 Dq$  acima do baricentro. O estado fundamental do íon é um estado  ${}^2D$ , e os níveis energéticos  $t_{2g}$  e  $e_g$  são representados por termos espectroscópicos moleculares  ${}^2E_g$  e  ${}^2T_{2g}$ . Já para um íon com configuração  $d^2$  (figura 2.17b) como, por exemplo, o  $Cr^{4+}$ , seu estado fundamental é  ${}^3F$ . Este é desdobrado por um campo octaédrico em três níveis: um triplamente degenerado ( ${}^3T_{1g}$ ) situado a  $6 Dq$  do baricentro, outro estado triplamente degenerado ( ${}^3T_{2g}$ ) situado a  $6 Dq$  acima do baricentro e um estado não degenerado ( ${}^3A_g$ ) situado a  $12 Dq$  acima do baricentro [117]. Na tabela 2.7 é apresentada a correlação entre os termos espectroscópicos de um íon livre e os termos espectroscópicos moleculares em uma simetria octaédrica [118].

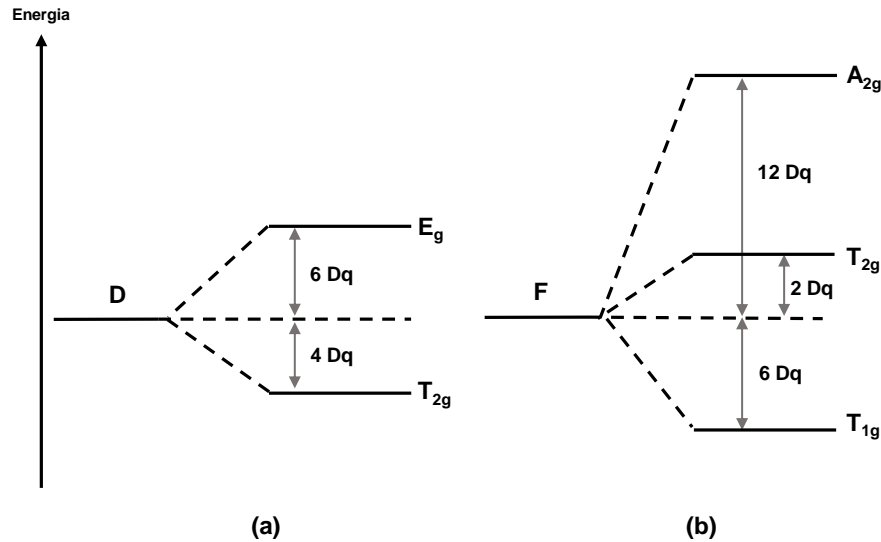


Figura 2.17: Desdobramentos dos termos espectroscópicos provenientes de uma configuração (a)  $d^1$  e (b)  $d^2$ . Modificada da referência [117].

Tabela 2.7: Correlação de termos espectroscópicos para elétrons  $d$  em simetria octaédrica ( $O_h$ ) [118].

Termo espectroscópico	Termo em simetria octaédrica
<b>S</b>	$A_{1g}$
<b>P</b>	$T_{1g}$
<b>D</b>	$E_g + T_{2g}$
<b>F</b>	$A_{2g} + T_{1g} + T_{2g}$
<b>G</b>	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$

Em um artigo teórico, Tanabe e Sugano calcularam como os níveis de energia de um íon livre se desdobram em função do campo ligante em uma simetria octaédrica para as configurações  $d^1$  a  $d^8$  [119,120]. Estes cálculos estão representados nos chamados diagramas de Tanabe-Sugano, que são extremamente úteis na interpretação dos espectros eletrônicos de íons de metais de transição em uma variedade de materiais hospedeiros [121].

Neste diagrama, o eixo horizontal é coincidente em energia com o termo espectroscópico do estado fundamental e as energias dos demais estados são relativas a este estado. As linhas representam os desdobramentos dos níveis de energia, as que são representadas pelo mesmo termo espectroscópico são curvas, pois existe uma “regra de não-cruzamento” [117].

Na figura 2.18 é apresentado o diagrama de Tanabe-Sugano para um íon com configuração  $d^3$  em simetria octaédrica, por exemplo, o íon  $Cr^{3+}$  [102]. Os diagramas foram

construídos para sejam utilizados para diferentes íons com a mesma configuração eletrônica, por isso os termos de energia são apresentados em razão do parâmetro de Racah  $B$  e  $C$ . O parâmetro  $B$  é utilizado para mensurar a covalência da ligação e o parâmetro  $C$  caracteriza a repulsão eletrônica entre os elétrons dos orbitais  $d$  [122]. No diagrama apresentado é dado que a razão entre  $C$  e  $B$  é 4,5 [102].

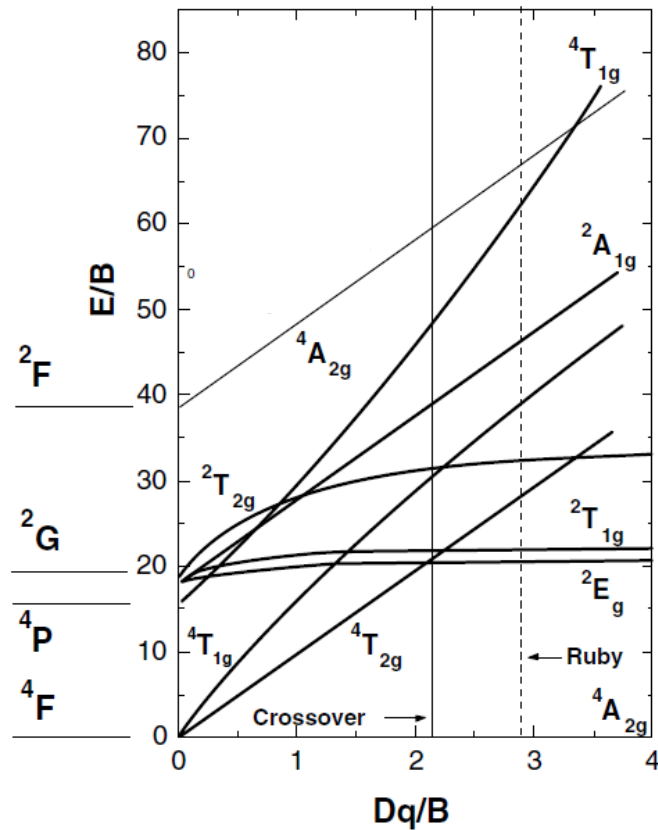


Figura 2.18: Diagrama de Tanabe-Sugano para a configuração eletrônica  $3d^3$  ( $C/B = 4,5$ ). As linhas verticais representam os valores de  $Dq/B$  de crossover e para o rubi ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) [102].

Os níveis de energia do íon livre são apresentados do lado esquerdo, sendo o estado fundamental  $^4F$  e os termos  $^4P$ ,  $^2G$  e  $^2F$  medidos em unidade de energia  $E/B$ . Os desdobramentos de cada componente do íon livre (tabela 2.7) com o aumento do campo ligante octaédrico é indicado com sua respectiva linha. O estado fundamental do íon livre ( $^4F$ ) se desdobra em três estados, o estado fundamental  $^4A_2(F)$  e os dois estados excitados  $^4T_2(F)$  e  $^4T_1(F)$ . Já o estado excitado do íon livre  $^2G$  se desdobra nos estados  $^2A_1(G)$ ,  $^2E(G)$ ,  $^2T_1(G)$ ,  $^2T_2(G)$ . Os estados excitados  $^4P$  e  $^2F$  não se desdobram, apenas se transformam em  $^4T_1(P)$  e  $^2A_2(F)$  respectivamente [102, 106].

No diagrama verificamos que existem três níveis com energia quase que independen-

tes do campo ligante, a saber  ${}^2E_g$ ,  ${}^2T_{1g}$  e o estado  ${}^2T_{2g}$  é quase constante para  $Dq/B > 1$ . Dessa forma, são esperadas que as posições espectrais das transições entre o estado fundamental  ${}^4A_{2g}$  e os níveis  ${}^2E_g$ ,  ${}^2T_{1g}$  e  ${}^2T_{2g}$  sejam também quase que independentes da intensidade do campo ligante dando origem a bandas ópticas estreitas. Enquanto que, as curvas relacionadas com os níveis  ${}^4T_{1g}$ ,  ${}^4T_{2g}$ ,  ${}^2A_{1g}$  e  ${}^4A_{2g}(F)$ , apresentam uma grande inclinação no diagrama, o que significa que a energia de separação destes níveis e o estado fundamental,  ${}^4A_{2g}(F)$ , são fortemente dependentes da intensidade do campo ligante ( $10Dq$ ) [102, 106].

As transições do nível do estado fundamental  ${}^4A_{2g}$  até estes estados excitados apresentam alta sensibilidade para pequenos deslocamentos do ambiente químico (pequenas mudanças em  $10Dq$ ) e, assim, as bandas ópticas correspondentes podem aparecer em posições bastante diferentes em diferentes ambientes químicos com a mesma simetria octaédrica. Em outras palavras, isso significa que, para um determinado íon  $3d^3$ , essas bandas ópticas mudam fortemente de uma matriz hospedeira para outra, assim como são esperadas amplas bandas de absorção e emissão [102].

Na figura 2.19 são apresentados os espectros de absorção e emissão de  $Cr^{3+}$  em uma matriz de  $Al_2O_3$  (cristal do laser de rubi), assim como os níveis de energia relacionado com os espectros de absorção e luminescência. As energias dos diferentes níveis de campo cristalino dependem dos parâmetros  $Dq$ ,  $C$  e  $B$ . Esses parâmetros são obtidos comparando níveis de energia experimentais com as energias calculadas (apresentada no diagrama de Tanabe-Sugano). Para o rubi,  $Dq/B = 2,8$  e  $B = 918 \text{ cm}^{-1}$  [102]. Assim, a linha vertical tracejada mostrada no diagrama de Tanabe-Sugano  $3d^3$ , representa as posições dos níveis de energia do rubi.

Conforme discutido anteriormente, as transições de energia mais baixas são proibidas por spin  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ ,  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{1g}$  dão origem a duas bandas de absorção estreitas, sendo que a absorção de  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{1g}$  é muito fraca. Por outro lado, as transições permitidas por spin de  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  e  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$  produzem bandas de absorção intensas e amplas, representadas com grande inclinação das linhas no diagrama de Tanabe-Sugano (ver figura 2.18). As duas amplas bandas de absorção no amarelo-verde ( ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ ) e no azul ( ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ ) são responsáveis pela cor vermelha do rubi [102].

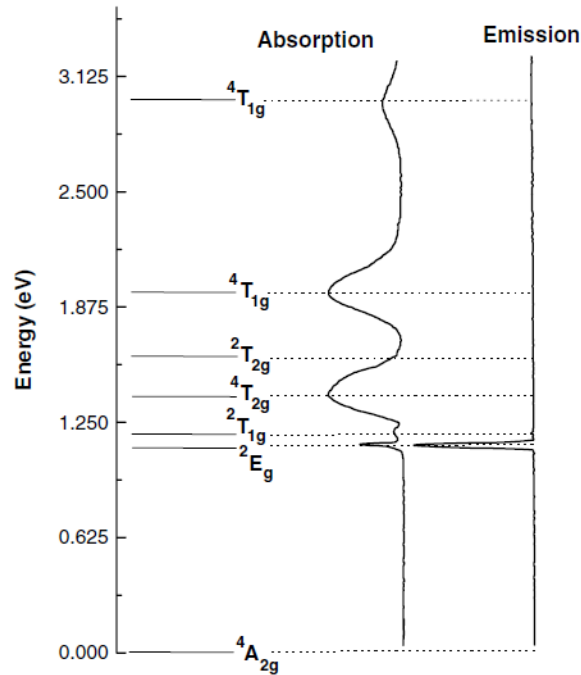


Figura 2.19: Espectro de absorção e emissão do rubi ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) [102].

Uma característica relevante dos espectros apresentados na figura 2.19 para o rubi é que embora o espectro de absorção apresente várias bandas largas, o espectro de luminescência é muito mais simples, pois ele consiste em apenas uma emissão estreita associada à transição de menor energia  ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ . Esta geração de emissão radiativa a partir do primeiro nível excitado é uma característica dos metais de transição, que está relacionada com a interação íon-rede. A excitação de qualquer outro estado de um íon  $d^n$  é seguida por um processo de relaxação multifônons até o estado excitado mais baixo, a partir do qual se origina a emissão. Esta interação íon-rede proporciona aos metais de transição  $d^n$  transições radiativas acompanhadas com relaxação de fônons mais eficientes que emissões radiativas para o mesmo intervalo de energia [102].

No diagrama de Tanabe-Sugano é também destacado o valor de  $Dq/B$  por uma linha vertical contínua, para o qual ocorre o cruzamento entre duas linhas (*crossover*). Esta linha vertical representa que materiais dopados com íons de metais de transição  $3d^3$  que apresentem valor de  $Dq/B$  menor que o valor de *crossover* ( $Dq/B = 2, 2$ ) são considerados materiais de campo cristalino fraco e o menor nível de energia que eles apresentam é o  ${}^4T_{2g}$ , conseqüentemente apresentando uma ampla e intensa emissão associada com a transição  ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$  permitida por spin. Em contrapartida, materiais que apresentam valor  $Dq/B$

maior que o valor de *crossover* são considerados materiais de campo cristalino forte, como o exemplo apresentado acima para o cristal de rubi ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ), onde seu menor nível de energia é o  ${}^2E_g$  e, por consequência, seu espectro é caracterizada pelas linhas de zero fônon (R1 e R2), resultantes da transição proibida de spin  ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ , acompanhada por bandas vibrônicas [102, 106].

A Figura 2.20 mostra os espectros de absorção do íon  $\text{Cr}^{3+}$  em diferentes cristais hospedeiros [123]. A energia do campo cristalino é 2,23 eV para o rubi ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) e 2,05 eV para a esmeralda ( $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}:\text{Cr}^{3+}$ ). Esta pequena diferença causa uma diminuição dos níveis  ${}^4T_{1g}$  (de 3,0 para 2,8 eV) e  ${}^4T_{2g}$  (de 2,23 para 2,02 eV), por consequência mudando sua forma da banda de absorção. Dessa forma, a absorção verde-amarela no rubi muda para amarela-vermelha na esmeralda. Assim como, a transmissão vermelha do rubi desaparece, enquanto que a azul é alargada, dando origem a coloração verde típica da esmeralda. Observa-se também que o estado excitado  ${}^2E_g$  praticamente não sofre alteração significativa com a mudança da energia do campo cristalino, de modo que a mesma fluorescência vermelha é observada tanto no rubi vermelho (fortemente) quanto na esmeralda verde (fracamente) [123].

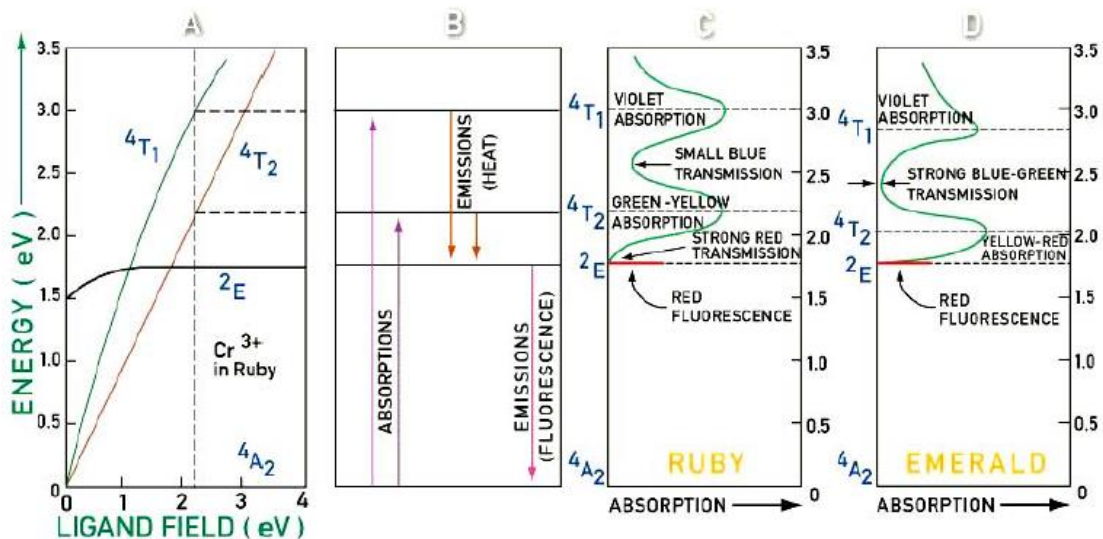


Figura 2.20: (a) Diagrama de Tanabe-Sugano para configuração  $d^3$ , (b) Diagrama de níveis de energia para o Rubi, espectro de absorção e luminescência (c) do rubi e (d) da esmeralda [123].

As amostras contendo cromo como dopante, apresentam proporções de íons  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{4+}$  e  $\text{Cr}^{6+}$ , determinadas pelas condições da atmosfera de fusão (oxidantes ou redutoras) e

basicidade óptica dos vidros. O parâmetro basicidade é utilizado para expressar “atividade” do íon oxigênio em uma determinada matriz vítrea. A referência [122] traz um estudo das propriedades de absorção e luminescência de diferentes matrizes de vidros óxidos, aluminossilicatos, aluminatos e fosfatos, dopadas com a mesma concentração de íons de cromo ( $10^{19}$  íons/cm<sup>3</sup>).

As amostras vítreas de aluminossilicatos e aluminatos (figura 2.21a) apresentam duas bandas largas e intensas, características de transições de transferência de carga do íon  $\text{Cr}^{6+}$  em aproximadamente  $200\text{ nm}$  ( $50000\text{ cm}^{-1}$ ) e  $370\text{ nm}$  ( $27027\text{ cm}^{-1}$ ), e uma banda de baixa intensidade em  $650\text{ nm}$  ( $15384\text{ cm}^{-1}$ ) associada à sobreposição de transições do íon  $\text{Cr}^{3+}$  em simetria octaédrica, a transição permitida por spin  ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_2$  e as transições proibidas por spin  ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^2\text{E}_g$  e  ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_1$ . Na região entre  $500\text{ nm}$  ( $20000\text{ cm}^{-1}$ ) e  $1400\text{ nm}$  ( $7143\text{ cm}^{-1}$ ) o autor cita a ocorrência de pequenas quantidades de íons  $\text{Cr}^{4+}$  e a sobreposição das bandas de absorção óptica com bandas descritas para o íon  $\text{Cr}^{3+}$ , mas não identifica essas transições. Para os vidros fosfatos (figura 2.21b) foram observadas absorções relacionadas apenas ao íon  $\text{Cr}^{3+}$ , com uma banda em  $450\text{ nm}$  ( $22222\text{ cm}^{-1}$ ) e outra em  $300\text{ nm}$  ( $33333\text{ cm}^{-1}$ ), correspondentes às transições  ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{F})$  e  ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$ , e uma terceira banda larga centrada em aproximadamente  $650\text{ nm}$  ( $15385\text{ cm}^{-1}$ ) que apresenta dois “dips” que podem ser observados em todas as amostras, um em torno de  $680\text{ nm}$  ( $14706\text{ cm}^{-1}$ ) e outro  $650\text{ nm}$  ( $15385\text{ cm}^{-1}$ ), referentes às transições  ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^2\text{E}_g$  e  ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_1$  e que aparecem como mínimos devido a uma anti-ressonância Fano.

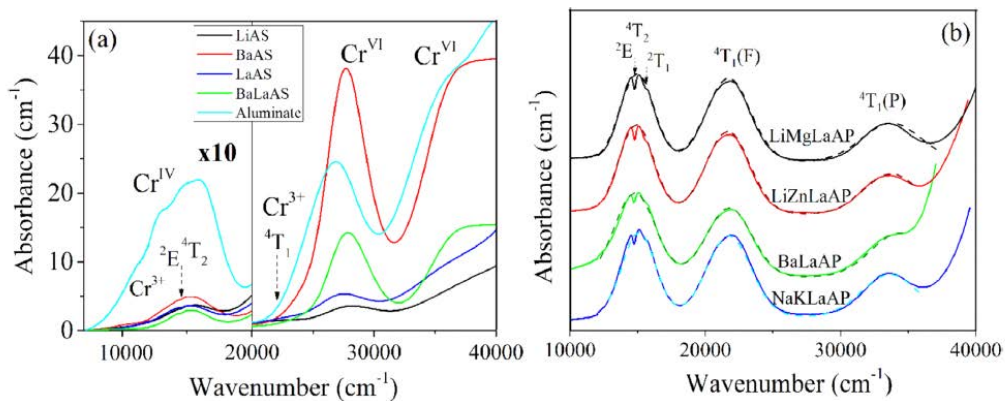


Figura 2.21: Espectros de absorção óptica de vidros (a) aluminossilicato e aluminato e (b) fosfato [122].



Ainda no mesmo trabalho, os autores relacionaram as alterações nos perfis de absorção óptica à força do campo ligante e basicidade óptica dos vidros. Os vidros aluminossilicatos e aluminatos apresentaram maior basicidade óptica e menor valor  $Dq/B$  (1,78) em contrapartida aos vidros fosfatos, que possuem uma menor basicidade e maior  $Dq/B$  (2,16) (figura 2.22a). Todas as amostras apresentaram emissão entre 700 e 800 nm quando excitadas em 640 nm, sendo observada a diminuição da intensidade de emissão nos vidros aluminatos que apresentam maior basicidade e íons de cromo em outros estados de oxidação (figura 2.22b).

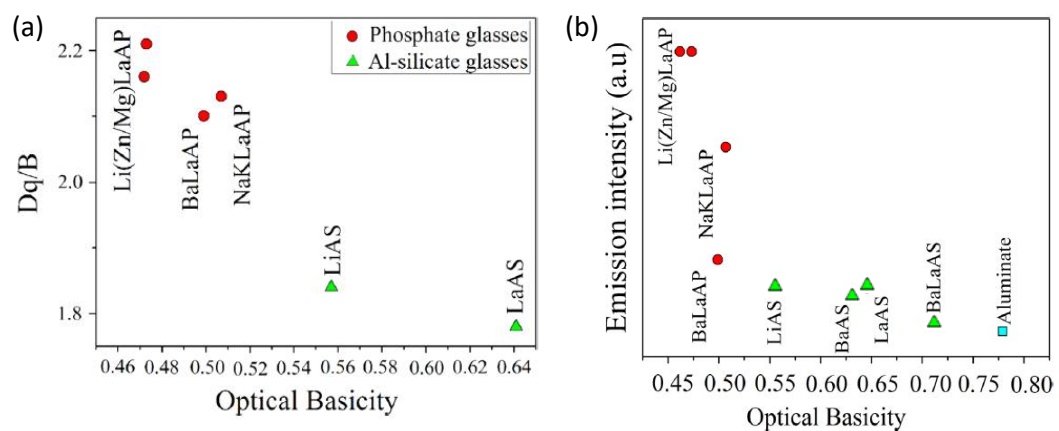


Figura 2.22: (a) Medida do parâmetro do campo cristalino  $Dq/B$  e (b) Intensidade de fluorescência de íons  $\text{Cr}^{3+}$  em vidros fosfato, aluminossilicatos e aluminato dopado com  $10^{19} \text{Cr}^{3+/VI}/\text{cm}^3$  em função da basicidade óptica calculada [122].

Por fim, a coloração observada para as amostras (figura 2.23) pode ser atribuída à absorção dos íons  $\text{Cr}^{3+}$ , assim como podemos relacionar a intensidade da coloração mais forte em vidros aluminossilicatos e aluminatos devido à ausência da banda de absorção em 450 nm ( $22222 \text{ cm}^{-1}$ ) presente em vidros fosfatos.

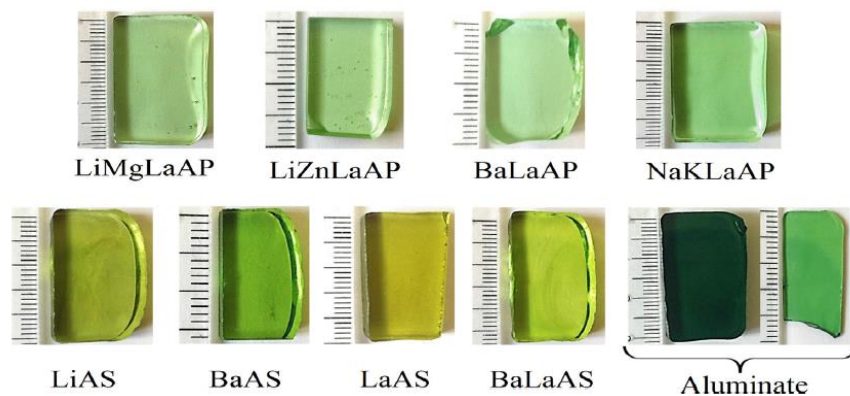


Figura 2.23: Amostras preparadas com  $10^{19}$  íons de cromo por  $\text{cm}^3$  [122].

## 3 Metodologia

### 3.1 Produção das Amostras

O processo de produção das amostras parte de óxidos de alta pureza de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e magnésio ( $\text{MgO}$ ), carbonatos dos elementos alcalino-terrosos cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) e bário ( $\text{BaCO}_3$ ), além dos óxidos do terra-rara itérbio ( $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) e dos metais de transição cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) e ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Na tabela 3.8 são apresentadas as especificações destes reagentes de partida utilizados.

Tabela 3.8: Reagentes de partida.

Reagente	Fabricante	Pureza (%)
$\text{CaCO}_3$	Alfa Aesar	99,997
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Alfa Aesar	99,997
$\text{MgO}$	Alfa Aesar	99,998
$\text{BaCO}_3$	Sigma Aldrich	99,999
$\text{Yb}_2\text{O}_3$	Alfa Aesar	99,998
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	Alfa Aesar	99,000
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Alfa Aesar	99,990

Os materiais foram pesados em uma balança analítica (Ohaus, modelo Adventurer Pro) em proporções estequiométricas para obter aproximadamente 15 g de cada composição descrita nas tabelas 3.9 e 3.10. Os reagentes foram misturados e homogeneizados manualmente por aproximadamente 30 *min* e, em seguida, transferidos para um cadinho de platina-ródio para então serem fundidos em um forno resistivo (Sentro Tech Corp, modelo ST-1700C-445). Todas as amostras foram fundidas a uma taxa de aquecimento constante de aproximadamente 6°/min, com um partamar de duas horas em 1000 °C para completa dissociação de  $\text{CO}_2$  dos reagentes de partida (carbonato de cálcio e carbonato de bário) e seguindo o aquecimento até a temperatura de 1500 °C, onde permaneceu por uma hora para obter homogeneidade do fundido e após derramadas rapidamente sobre uma placa de grafite pré-aquecida a aproximadamente 350 °C para ocorrência do processo de vitrificação.

As amostras descritas na tabela 3.9 foram fundidas em condições atmosféricas oxidantes, ou seja, ao ar. Já o segundo conjunto, descrito na tabela 3.10, foi fundido em condições atmosféricas redutoras realizado por meio do processo de combustão do grafite.

O processo de fusão foi realizado por mais de uma vez visando melhorar a distribuição dos íons dopantes na matriz vítrea e reduzir a formação de bolhas e estrias. Para as amostras dopadas com itérbio e ferro, este processo foi realizado duas vezes e três vezes para as amostras dopadas com cromo. Além disso, para as composições descritas na tabela 3.10, a terceira fusão foi realizada adicionando-se aproximadamente 3 g de grafite a um cadinho de alumina com volume maior e acomodando-se em seu interior o cadinho de platina contendo o material vítreo triturado. Para assegurar um processo de fusão em condições redutoras o cadinho de alumina foi coberto com uma placa de alumina.

Ao final de todo o processo, o material vítreo foi submetido a um recozimento por 6 horas a 780 °C em um forno mufla (EDG, modelo F-1800), sendo resfriado lentamente desse ponto até a temperatura ambiente de acordo com o tempo de inércia do forno. Para a análise espectroscópica, as amostras foram cortadas em lâminas com espessura de aproximadamente 1 mm, lixadas (800, 1000, 1500 e 2000 mesh) e polidas em ambos os lados utilizando alumina líquida com granulometria de 4  $\mu\text{m}$  e 2  $\mu\text{m}$ . A seqüência experimental para preparação das amostras é ilustrada resumidamente na figura 3.24.

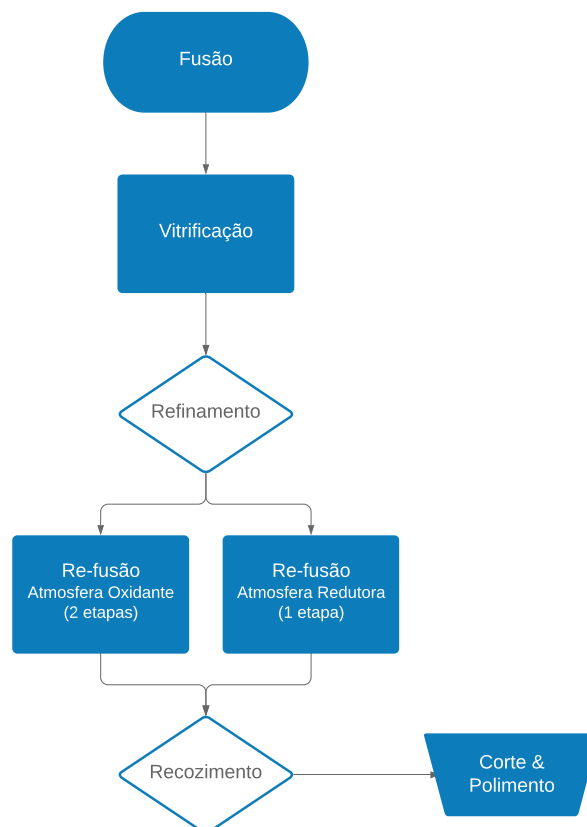


Figura 3.24: Fluxograma da sequência experimental para preparação das amostras.

## 3.2 Técnicas Experimentais de Caracterização

### 3.2.1 Absorção óptica no UV-VIS-NIR

Os experimentos de absorção óptica no UV-VIS-NIR foram realizados em um espectroscópio PerkinElmer, modelo Lambda 1050, que permite obter espectros no intervalo de 175 a 3300 *nm*. Nessa região espectral, os fótons possuem energia suficiente para ocasionar transições eletrônicas sendo possível realizar a identificação dos centros absorvedores.

O sistema de medida é composto basicamente por duas fontes de excitação (uma lâmpada de deutério e outra de tungstênio), um monocromador e detectores fotomultiplicadora, InGaAs e PbS. A técnica se baseia na Lei de Beer que descreve a atenuação da luz passando através de um material. As medidas foram realizadas no modo transmitância e o coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) foi obtido a partir da seguinte relação - Lei de Beer:

$$\alpha = -\frac{\ln(I/I_0)}{L} \quad (8)$$

onde  $I/I_0$  é razão entre a intensidade luminosa transmitida e incidente na amostra (transmitância) e  $L$  é a espessura da amostra.

### 3.2.2 Espectroscopia de Luminescência

Nos estudos de fotoluminescência são comumente realizados experimentos de emissão e/ou de excitação. No primeiro, a amostra é excitada com uma radiação monocromática, ou seja, com comprimento de onda fixo e são monitoradas as diferentes bandas de emissão correspondentes aos diferentes níveis de energia intermediários. No segundo, escolhe-se uma banda de emissão, cuja intensidade é monitorada em função do comprimento de onda da radiação incidente, sendo possível, assim estudar o conjunto de níveis de energia do centro opticamente ativo. Foram realizadas medidas de luminescência no estado estacionário (fonte de excitação contínua) e resolvida no tempo (fonte de excitação pulsada). Abaixo estão descritas as diferentes montagens experimentais utilizadas.

## H

Tabela 3.9: Composições dos vidros do sistema bário-aluminato de cálcio dopados com diferentes concentrações de itérbio, cromo e ferro e fundidos em condições atmosféricas oxidantes.

Vidro	CaO % <i>massa</i>	% <i>mol</i>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % <i>massa</i>	% <i>mol</i>	MgO % <i>massa</i>	% <i>mol</i>	BaO % <i>massa</i>	% <i>mol</i>	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % <i>massa</i>	% <i>mol</i>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % <i>massa</i>	% <i>mol</i>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % <i>massa</i>	% <i>mol</i>
CAMB01	39.9000	50,500	45.000	33,900	4.700	8,900	13.400	6,700						
CAMB02	39.9000	50,500	43.546	33,400	4.700	8,900	13.400	6,700	2.520	0,500				
CAMB03	39.9000	50,500	42.107	32,900	4.700	8,900	13.400	6,700	4.947	1,000				
CAMB04	39.9000	50,500	40.720	32,400	4.700	8,900	13.400	6,700	7.286	1,500				
CAMB05	39.9000	50,500	39.383	31,900	4.700	8,900	13.400	6,700	9.543	2,000				
CAMB06	39.9000	50,500	44.975	33,850	4.700	8,900	13.400	6,700			0.025	0,010		
CAMB07	39.9000	50,500	44.950	33,830	4.700	8,900	13.400	6,700			0.050	0,030		
CAMB08	39.9000	50,500	44.925	33,810	4.700	8,900	13.400	6,700			0.075	0,040		
CAMB09	39.9000	50,500	44.900	33,790	4.700	8,900	13.400	6,700			0.100	0,050		
CAMB10	39.9000	50,500	44.795	33,850	4.700	8,900	13.400	6,700						0,01

Tabela 3.10: Composições dos vidros do sistema bário-aluminato de cálcio dopados com diferentes concentrações de cromo e fundidos em condições atmosféricas redutoras.

Vidro	CaO % <i>massa</i>	% <i>mol</i>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % <i>massa</i>	% <i>mol</i>	MgO % <i>massa</i>	% <i>mol</i>	BaO % <i>massa</i>	% <i>mol</i>	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % <i>massa</i>	% <i>mol</i>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % <i>massa</i>	% <i>mol</i>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % <i>massa</i>	% <i>mol</i>
CAMB11	39.9000	50,500	45.000	33,900	4.700	8,900	13.400	6,700						
CAMB12	39.9000	50,500	44.975	33,850	4.700	8,900	13.400	6,700			0.025	0,010		
CAMB13	39.9000	50,500	44.950	33,830	4.700	8,900	13.400	6,700			0.050	0,030		
CAMB14	39.9000	50,500	44.925	33,810	4.700	8,900	13.400	6,700			0.075	0,040		
CAMB15	39.9000	50,500	44.900	33,790	4.700	8,900	13.400	6,700			0.100	0,050		

### 3.2.2.1 CAMB: x Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Os experimentos de excitação e emissão das amostras dopadas com itérbio foram realizados em duas montagens complementares que permitem observar a emissão na faixa espectral do visível e infravermelho próximo.

A faixa do visível foi investigada utilizando um espectrômetro de fluorescência comercial PerkinElmer, modelo LS 55 (figura 3.25), equipado com uma lâmpada de xenônio pulsada, monocromadores de excitação e emissão que abrangem respectivamente a faixa de 200 a 800 *nm* e 200 a 900 *nm* e possuem fendas com larguras ajustáveis permitindo resolução entre 2,5 *nm* a 15 *nm* para o monocromador de excitação e entre 2,5 *nm* e 20 *nm* para o de emissão. Os espectros foram obtidos individualmente ou escaneados em sincronia, permitindo a construção de mapas. Os parâmetros de aquisição dos espectros foram:

#### Configuração 1:

- Emissão: 300-600 *nm*, 290 *nm* cut-off e fenda de emissão 4 *nm*.
- Excitação: 230-310 *nm*, filtro UG-5 e fenda de excitação 6 *nm*.

#### Configuração 2:

- Excitação: 290-390 *nm*, filtro UG-5 e fenda de excitação 8 *nm*.
- Emissão: 400-670 *nm*, 290 *nm* cut-off e fenda de emissão 8 *nm*.

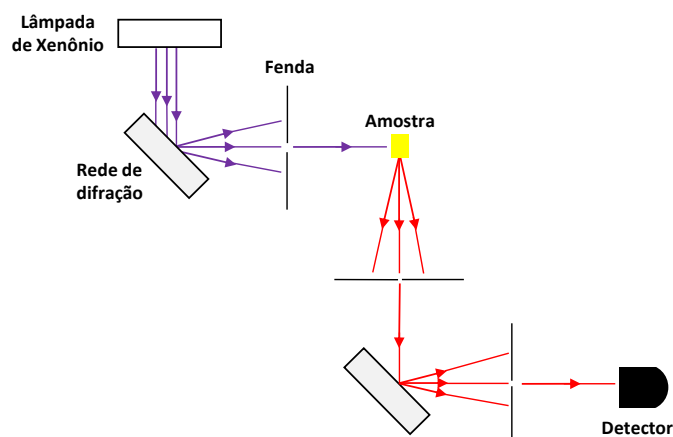


Figura 3.25: Ilustração esquemática do Espectrômetro PerkinElmer LS 55 utilizado para as medidas de excitação-emissão para o conjunto de amostras dopadas com Yb<sup>3+</sup> observando a emissão no região espectral do ultravioleta e visível. Reproduzido da referência [124].

A luminescência na região do infravermelho próximo foi investigada utilizando uma segunda montagem experimental que envolve um conjunto de instrumentos ópticos que consiste basicamente em uma fonte de emissão de luz, nesse caso uma lâmpada de xenônio, cujo o comprimento de onda é ajustado por um monocromador dotado de uma grade de difração como elemento dispersivo da luz e um dispositivo detector. Adicionalmente foram introduzidas duas lentes esféricas convergentes para posicionar o foco do feixe de excitação na amostra.

A luminescência da amostra foi coletada utilizando uma fibra ótica posicionada perpendicularmente à fonte de excitação, de modo a minimizar a radiação espúria que acompanha a linha de excitação, e acoplada a um espectrômetro da marca Ocean Optics. O espectrômetro recebe a radiação eletromagnética emitida pela amostra e a dispersa por meio de uma grade de difração, sendo a luminescência detectada por um sensor CCD. Uma interface computacional lê os dados obtidos pelo CCD e possibilita a análise gráfica e computacional dos mesmos. A figura 3.26 mostra uma representação esquemática do arranjo experimental utilizado e o quadro 3.11 apresenta um resumo das especificações técnicas dos instrumentos utilizados na obtenção dos espectros de excitação-emissão das amostras dopadas com itérbio observando a emissão na faixa espectral do infravermelho próximo.

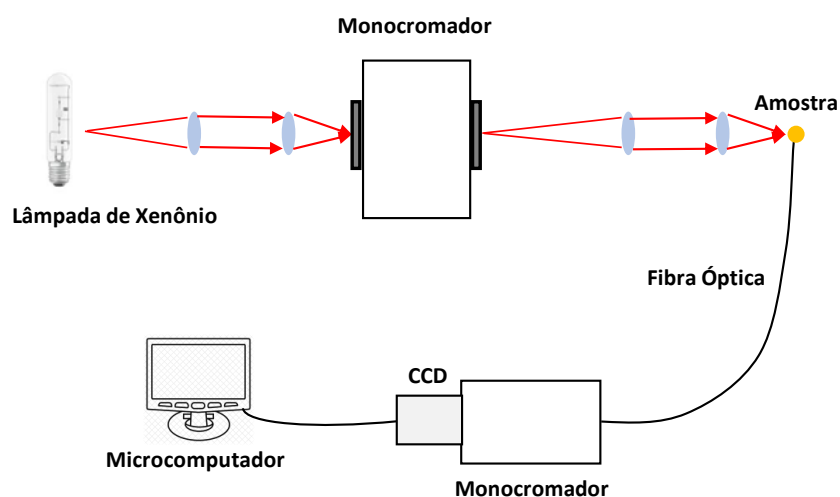


Figura 3.26: Exemplo de arranjo experimental para experimentos de excitação e emissão óptica para o conjunto de amostras dopadas com  $\text{Yb}^{3+}$  observando a emissão no infravermelho próximo. Reproduzido da referência [125].

Tabela 3.11: Especificações técnicas dos instrumentos ópticos utilizados para obtenção dos espectros de excitação/emissão das amostras CAMB dopadas com itérbio.

Lâmpada de Xenônio: Oriel (150 watts)
Monocromador: Cornertone 260 <sup>TM</sup> , Newport
Lente biconvexa: distância focal de 15 <i>cm</i>
Lente plano-convexa: distância focal 10 <i>cm</i>
Espectrômetro de fibra ótica: Maya 2000 Pro, Ocean Optics

Os parâmetros para aquisição dos espectros foram: tempo de integração de 250 *ms*; *boxcar width* 4 *mm* e realizado uma média de 10 espectros. Além disso, utilizamos a rede de difração que possui 245 linhas/*mm* e blaze em 226 *nm* para excitar as amostras na faixa espectral que corresponde ao ultravioleta (230 a 300 *nm*) e a rede de difração que possui 600 linhas/*mm* e blaze em 1000 *nm* para excitar as amostras na faixa espectral que corresponde ao infravermelho próximo (850 a 950 *nm*), visando maximizar a intensidade da fonte de excitação.

A partir do conjunto de espectros de excitação-emissão pode-se construir imagens que trazem um mapeamento mais amplo e geral do comportamento do material em estudo (em termos de luminescência) sob dadas condições experimentais. A cada intervalo de valores desta intensidade é associado uma cor. Foi atribuído a cor azul ao zero de luminescência e o vermelho ao máximo. Desta forma, os mapas de excitação-emissão nos fornecem uma análise qualitativa dos comportamentos da luminescência quando comparadas amostras com diferentes composições.

### Tempo de Vida

Para se obter o tempo de vida médio, os íons  $\text{Yb}^{3+}$  foram excitados por um feixe laser de comprimento de onda igual a 920 *nm*. A relaxação do íon para o estado fundamental se dá por processos não-radiativos (gerando calor) e radiativos (emitindo luz), sendo que esse segundo processo corresponde, nesse caso, a emissão de fótons com um comprimento de onda maior (com menor energia) do que os fótons incidentes. A variação da intensidade dessa emissão em função do tempo caracteriza uma curva de decaimento da fluorescência. Quando não há interação do íon com a vizinhança, essa curva é do tipo exponencial:

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau} \quad (9)$$



onde  $\tau$  é o tempo de vida do estado excitado.

As curvas de decaimento foram então obtidas medindo a fluorescência em torno de  $980 \text{ nm}$ . Um osciloscópio digital Tektronic, modelo TDS 2022B, foi utilizado para se visualizar diretamente o sinal e registrar as curvas. Na Figura 3.27 está representado o arranjo experimental utilizado nas medidas do tempo de vida do nível  ${}^2F_{5/2}$  do  $\text{Yb}^{3+}$  para as amostras  $\text{CAMB: x Yb}_2\text{O}_3$ . Quando o laser dispara, o osciloscópio é acionado para receber informações detectadas pelo fotosensor. O feixe de bombeio oriundo do laser Nd:YAG, passa pelo cristal OPO, obtendo  $\lambda = 920 \text{ nm}$ . Parte do feixe é refletido pelo prisma e direcionado pelo espelho a um fotodiodo ligado ao osciloscópio, gerando a referência, enquanto a outra parte do feixe é transmitida. O feixe monocromático é refletido pelos espelhos para uma lente convergente, que é responsável por focar o feixe de luz próximo à borda da amostra. A luz emitida pela borda da amostra é então colimada e focalizada no monocromador por um conjunto de lentes convergentes. A luz na saída do monocromador é detectada por um fotosensor. O sinal detectado é amplificado e então é registrado pelo osciloscópio, permitindo a visualização do tempo de decaimento temporal da luminescência. O valor do tempo de vida médio foi obtido ajustando essas curvas por uma função exponencial.

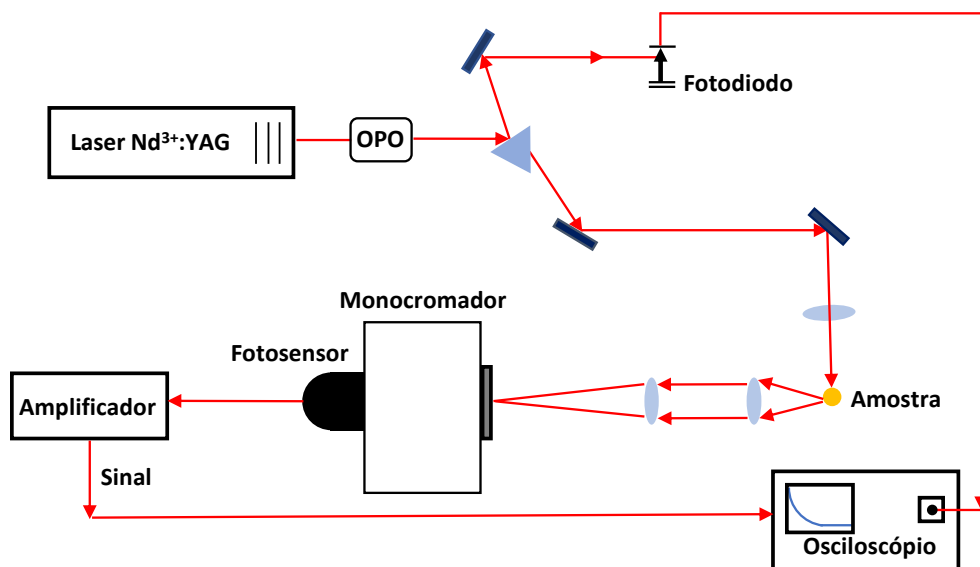


Figura 3.27: Ilustração esquemática da montagem utilizada para os experimentos de tempo de vida para o conjunto de amostras  $\text{CAMB: x Yb}_2\text{O}_3$ .

### 3.2.2.2 CAMB: x Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Uma quarta montagem experimental foi utilizada para obter os espectros de emissão da amostra base e para as amostras dopadas com cromo, em condições atmosféricas oxidantes e redutoras. Para excitação das amostras, foi utilizado um laser OPO (Opotek Inc., Vibrant) operando em 355 nm. O feixe foi incidido normalmente à superfície da amostra e a emissão foi coletada lateralmente a 90°, sendo direcionada por duas lentes a um monocromador (Horiba Jobin Yvon, iHR-550) e detectada por uma ICCD (Horiba Jobin Yvon, SII-1LS-1024-17). Nessa montagem (figura 3.28), foram realizados experimentos de Luminescência no Estado Estacionário e Resolvida no Tempo.

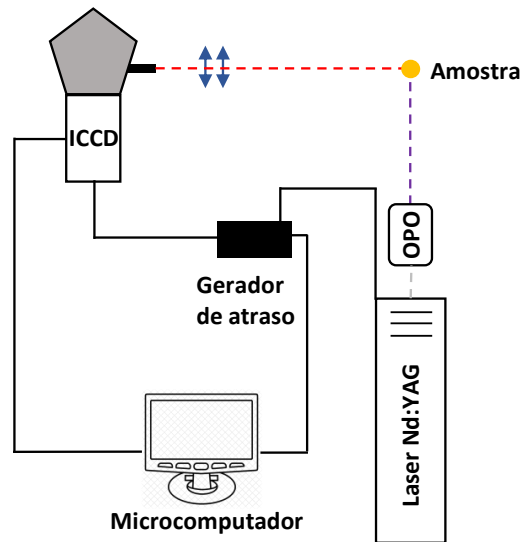


Figura 3.28: Ilustração esquemática da montagem utilizada para os experimentos de Luminescência no Estado Estacionário e Resolvida no Tempo da amostra base e conjunto de amostra CAMB: x Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Adaptado da referência [125].

Devido à presença de centros opticamente ativos em diferentes sítios o sinal não apresenta comportamento de uma única função exponencial, assim sendo, o tempo de vida médio foi determinado usando a expressão [122]:

$$\langle \tau \rangle = \frac{\int_0^{\infty} t \times I(t) dt}{\int_0^{\infty} I(t) dt} \quad (10)$$

onde  $I(t)$  é a intensidade da luminescência no tempo  $t$ .

## 4 Resultados e discussões

### 4.1 CAMB (Base)

Na figura 4.29 são apresentadas as amostras base produzidas ao ar (atmosfera oxidante) e em atmosfera de monóxido de carbono (parcialmente redutora). Nota-se mudança na coloração à observação visível e na qualidade óptica das amostras produzidas em função da atmosfera de fusão. A amostra base produzida em atmosfera oxidante (CAMB-OXI) apresenta coloração amarelo âmbar e transparência nas regiões do espectro visível e infravermelho próximo (figura 4.30(a)), e a priori não possui defeitos de larga escala, como bolhas e estrias. Para a amostra base produzida em atmosfera parcialmente redutora (CAMB-RED) exibe coloração azul e redução significativa na transparência nas regiões do espectro visível e infravermelho próximo. Também não apresentar defeitos de larga escala como CAMB (OXI), porém não exibe a mesma homogeneidade.



Figura 4.29: Amostras CAMB produzidas em condições oxidante e redutora.

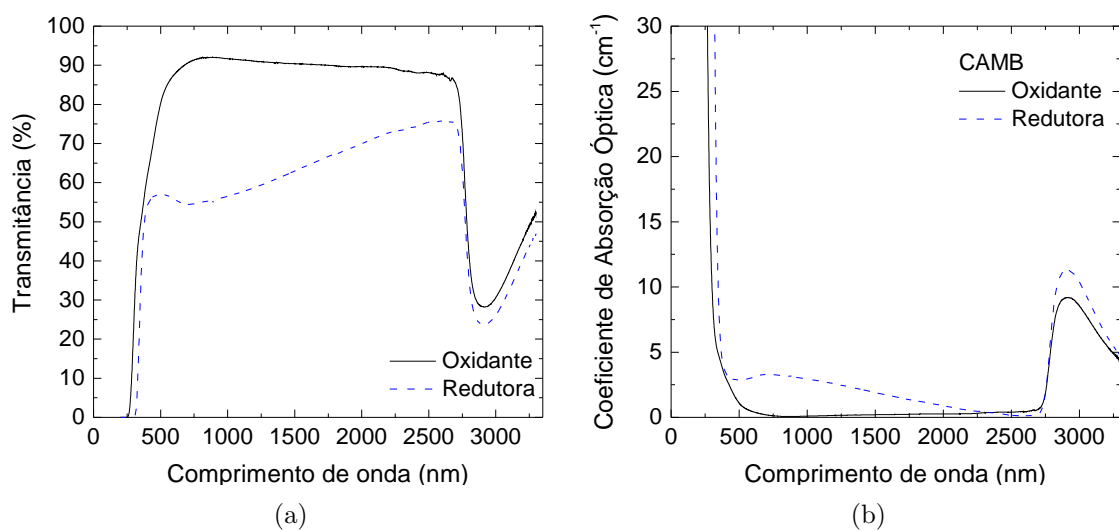


Figura 4.30: Amostras CAMB produzidas em condições oxidante e redutora e seus respectivos espectros (a) transmitância e (b) absorção óptica.

Os espectros de absorção (figura 4.30(b)) evidenciam que a coloração observada

está relacionada com centros absorvedores na região do ultravioleta e visível. Em geral, os vidros exibem forte absorção na região do ultravioleta característica das transições eletrônicas a partir da banda de valência para a banda de condução (Borda de Urbach). Em vidros óxidos, a borda de Urbach (borda de absorção) apresenta comprimento de onda de corte entre as regiões do ultravioleta próximo e visível podendo “mascarar” bandas de absorção de centros opticamente ativos.

Nota-se ainda uma intensa banda de absorção na região do infravermelho próximo em aproximadamente 2910 nm. Esta banda coincide com a absorção do íon hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) quando substituindo uma vacância catiônica de magnésio. É esperado que vidros óxidos com maiores concentrações de cátions modificadores contenham significantes quantidades de íons  $\text{OH}^-$  na forma de precipitados  $-\text{OH}_2^-$  ou íons  $\text{OH}^-$  substituindo vacâncias catiônicas de metais alcalinos terrosos como  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Sr}^{2+}$  [126–128].

Na literatura [129–132], frequentemente relaciona-se esta coloração observada em vidros aluminato de cálcio à presença de íons de ferro em quantidades de traços como uma impureza proveniente dos reagentes de partida, uma vez que amostras dopadas com óxido de ferro produzidas em atmosfera oxidante apresentam apenas o estado de oxidação 3+ e coloração amarela e amostras fundidas em atmosfera redutora apresentam também o estados de oxidação reduzido 2+ e coloração azulada. Ambos os íons podem coexistir em sítios com simetria local tetraédrica e/ou octaédrica. Cada estado de oxidação e coordenação apresenta um conjunto de bandas de absorção óptica características destacadas na figura 4.31 e descritas resumidamente na tabela 4.12 [133].

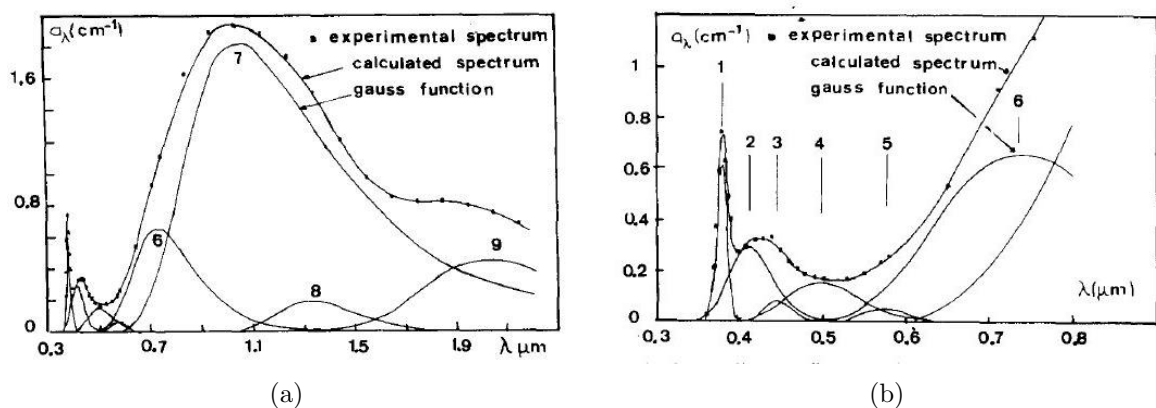


Figura 4.31: (a) Ajuste do espectro de absorção do vidro soda-lime por nove funções gaussianas e (b) detalhe da figura para região espectral de 0,3 a 0,9  $\mu\text{m}$  [133].

Tabela 4.12: Identificação das bandas de absorção óptica após a deconvolução [133].

Banda	Íon	Transições	Simetria	Posição $\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )
1	$\text{Fe}^{3+}$	${}^6\Gamma_1(S) \rightarrow {}^4\Gamma_5(D)$	Octaédrica	0,3801
2	—	$— \rightarrow {}^4\Gamma_5(G)$	Octaédrica	0,4125
2	—	$— \rightarrow {}^4\Gamma_3(G)$		
3	—	$— \rightarrow {}^4\Gamma_5(G)$	Tetraédrica	0,4432
4	—	$— \rightarrow {}^4\Gamma_4(G)$	—	0,4966
5	—	$— \rightarrow {}^4\Gamma_5(G)$	Octaédrica	0,574
6	—	$— \rightarrow {}^4\Gamma_4(G)$	—	0,7372
7	$\text{Fe}^{2+}$	${}^5\Gamma_5(D) \rightarrow {}^5\Gamma_3(D)$	Octaédrica	1,064
9	—	${}^5\Gamma_3(D) \rightarrow {}^5\Gamma_5(D)$	Tetraédrica	2,04

A banda identificada na figura 4.31 como número 8 não está descrita na tabela 4.12, pois foi atribuída a uma transição vibracional do grupo  $\text{Fe}^{2+}\text{-OH}$ . Embora nota-se certa semelhança entre o perfil da banda de absorção da amostra CAMB(RED) e o perfil observado na figura 4.31 para vidros silicatos dopados com  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  apresentando maior proporção de íons de ferro em seu estado reduzido [134] constata-se que o coeficiente de absorção obtido para a principal banda de absorção no visível em aproximadamente 700  $\text{nm}$  se difere em intensidade mais que o dobro para CAMB(RED).

Nesse sentido, afim de investigar esta semelhança entre o perfil das bandas de absorção da amostra base e de outras matrizes vítreas dopados com óxido de ferro foi produzida também uma amostra dopada com ferro em atmosfera oxidante e comparado suas características espectroscópicas com a matriz aluminato de cálcio produzida nesta tese.

Verificou-se a mesma coloração observada na amostra base fundida em atmosfera oxidante (figura 4.32(a)) e semelhança entre o perfil do espectro de absorção óptica (figura 4.32(b)), observando uma pequena redução na região do visível entre 250 e 600  $\text{nm}$  e redução de aproximadamente 1/4 da banda de absorção óptica relacionada à presença de íons hidroxilas em vacâncias de  $\text{Mg}^{2+}$ .

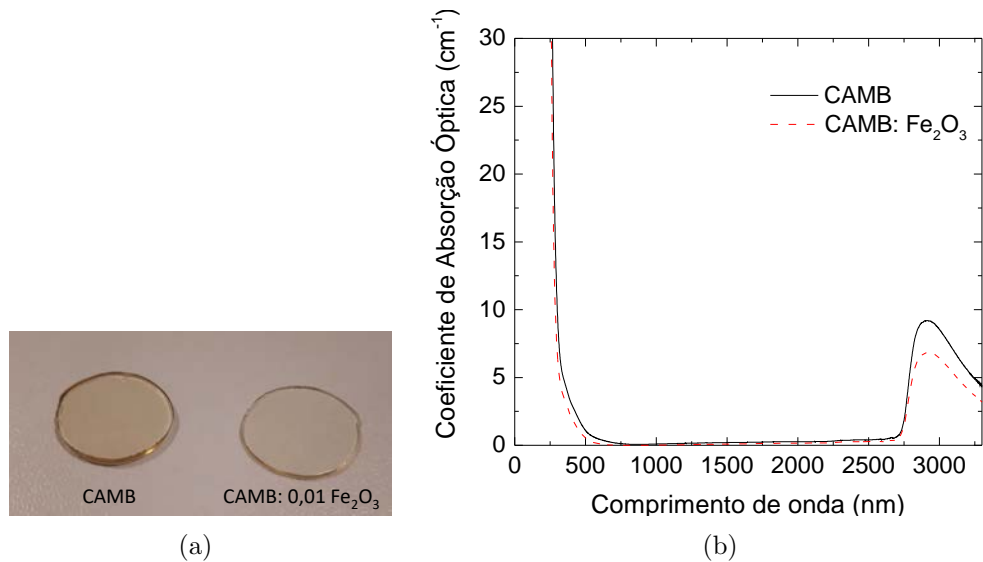


Figura 4.32: (a) Amostras CAMB e CAMB: 0,01 % mol  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  produzidas em condições oxidante e (b) seus respectivos espectros de absorção óptica.

Outra linha de investigação baseia-se na possibilidade da coloração estar relacionada com defeitos intrínsecos da composição, como as vacâncias de oxigênio que podem armazenar diferentes estados de carga e apresentar bandas de absorção óptica nas regiões do ultravioleta e visível. Neste caso, devido ao fato das amostras produzidas não terem sido expostas a nenhum tipo de radiação ionizante, podemos inferir que a origem dos elétrons aprisionados poderia estar relacionada com os processos de oxidação-redução que ocorrem na matriz vítrea durante o processo de fusão, tendo inclusive como principal espécie doadora de elétrons o próprio oxigênio molecular, por meio do seu processo de redução, resultando na produção de íon oxigênio livre conforme descrito pela reação 11 [90, 135]:



A região do espectro de absorção que corresponde a faixa de energia do ultravioleta (200 a 380 nm) pode apresentar estados excitados que se encontram mascarados pela borda de absorção do vidro. Dessa forma, foram obtidos mapas de excitação e emissão das amostras CAMB pura e CAMB dopada com  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , figuras 4.33(a) e 4.34(a) respectivamente. Os mapas 4.33(a) e 4.34(a) correspondem à faixa de absorção dos elétrons aprisionados em vacâncias de oxigênio localizadas na vizinhança dos cátions  $\text{Al}^{3+}$ , enquanto que os mapas apresentados nas figuras 4.33(b) e 4.34(b), à faixa de absorção dos elétrons aprisionados

em vacâncias de oxigênio localizada na vizinhança do cátion  $\text{Ca}^{2+}$ .

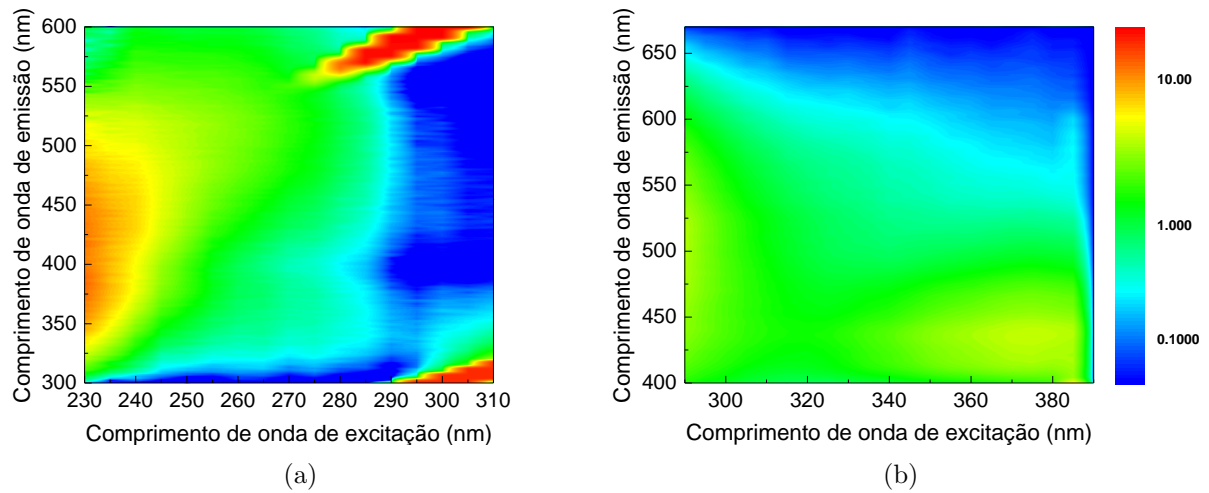


Figura 4.33: Mapas de excitação e emissão da amostra CAMB com intervalo: (a) excitação de 230 a 310  $nm$  e observando a emissão em 300 a 600  $nm$  e (b) excitação de 290 a 390  $nm$  e observando a emissão em 400 a 670  $nm$ .

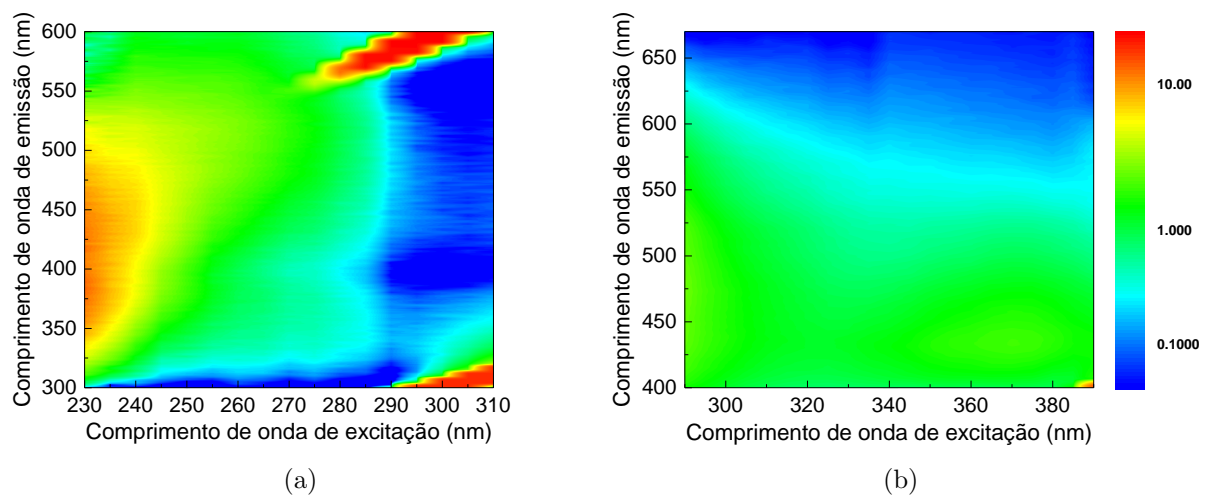


Figura 4.34: Mapas de excitação e emissão da amostra CAMB: 0,01 %mol  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  com intervalo: (a) excitação de 230 a 310  $nm$  e observando a emissão em 300 a 600  $nm$  e (b) excitação de 290 a 390  $nm$  e observando a emissão em 400 a 670  $nm$ .

Da análise comparativa observa-se maior intensidade de luminescência nos mapas obtidos excitando as amostras entre 230 a 310  $nm$  do que os obtidos excitando as amostras entre 290 a 390  $nm$ . Este resultado é consistente com a expectativa de que existam maior concentração de vacâncias de oxigênio próximo ao cátion de menor raio iônico e maior valência e, portanto seja observado maior intensidade de luminescência relacionada a elétrons aprisionados em vacâncias de oxigênio próximo ao cátion  $\text{Al}^{3+}$ . Nota-se também uma pequena redução na intensidade da luminescência comparando-se os mapas obtidos para a amostra CAMB: 0,01 % mol  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Considerando que os vidros produzidos em

atmosfera oxidante apresentam apenas o estado de oxidação 3+, baseando-se no critério força de cátion, o íon  $\text{Fe}^{3+}$  possui capacidade de atuar como formador de rede estabilizando-se em unidades estruturais tetraédricas que se copolimerizam com as unidades estruturais  $([\text{AlO}_4^-/\text{M}^+]^0, \text{M} = \text{metal alcalino})$  e, conseqüentemente, reduzindo o número de oxigênio não-ponte. Assim, estima-se que a dopagem com o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  influencie na condição de eletroneutralidade da rede e, portanto, influencie no equilíbrio de defeitos resultando na redução do defeito precursor (vacâncias) da luminescência observada.

Nas figuras 4.35(a) e 4.35(b) são apresentados com mais detalhes os espectros de excitação e emissão como uma deconvolução do espectro de absorção óptica destacando que a absorção na região do visível corresponde à faixa de excitação dos elétrons aprisionados em vacâncias localizadas próximas à vizinhança do íon cálcio para ambas as amostras. Observa-se que os espectros de ambas as amostras apresentam semelhança quanto os parâmetros espectroscópicos posição e largura de linha a meia-altura e que o centro opticamente ativo da amostra dopada com ferro é o mesmo da amostra base. As propriedades ópticas desses centros luminescentes são conhecidas em óxidos cristalinos, porém ainda não foram identificadas e discutidas na literatura a sua presença em vidro aluminato de cálcio preparado em atmosfera oxidante.

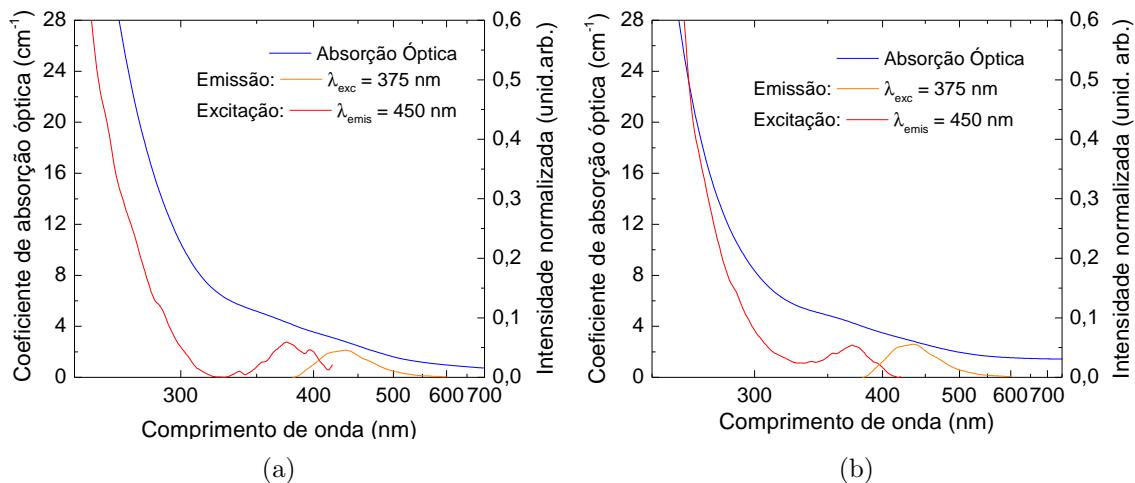


Figura 4.35: Espectros de excitação com emissão em 450 nm e de emissão excitando em 375 nm em comparação ao espectro de absorção óptica para a amostra (a) CAMB e (b) CAMB: 0,01 %mol  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Nota-se diferentes bandas de excitação originárias de diferentes estados de carga de vacâncias de oxigênio semelhante aos espectros encontrados na literatura referentes



à presença de centros F e F<sup>+</sup> em óxidos cristalinos de CaO puro e dopado com Mg<sup>2+</sup>. As bandas em 340 nm e 390 nm são atribuídas a um elétron (centro F<sup>+</sup>) e dois elétrons (centro F) respectivamente em vacâncias localizadas próxima ao íon Ca<sup>2+</sup>. A banda de absorção em 390 nm apresenta linha zero-fônon em 356 nm. A principal banda em 374 nm é associada a um centro F<sub>a</sub><sup>+</sup>. O centro F<sub>a</sub><sup>+</sup> possui estrutura eletrônica equivalente a um centro F<sup>+</sup>, tendo um dos seis íons de cálcio vizinhos substituído por um íon de magnésio. A interação do estado eletrônico do centro F<sub>a</sub><sup>+</sup> com o estado vibracional da rede resulta na linha zero-fônon em 384 nm [93, 94, 136–138].

A presença da banda F inibe a luminescência do centro F<sup>+</sup>, uma vez que a banda de absorção do centro F sobrepõe a banda de emissão do centro F<sup>+</sup> e, portanto, servindo para suprimir a luminescência. Assim sendo, excitando a amostra em 375 nm resulta em uma banda de emissão centrada em 435 nm cuja forma de linha aproxima-se da imagem especular da correspondente banda de excitação [136].

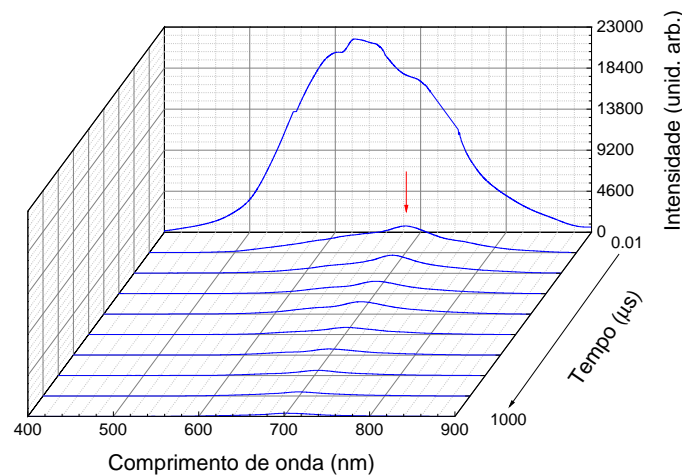


Figura 4.36: Espectros de luminescência resolvida no tempo para amostra CAMB excitando-a em 355 nm e obtidos entre 0,01 a 1000 μs.

Espectros de luminescência resolvida no tempo para a amostra CAMB são apresentados na figura 4.36, excitando a amostra em 355 nm. Observa-se uma larga banda de emissão na região do visível. A evolução temporal da banda de emissão permite distinguir a influência de dois centros opticamente ativos. Identificam-se duas componentes: uma com taxa de decaimento rápido apresentando máximo em 622 nm e tempo de vida médio de 0,06 μs, relacionada associada ao centro F, e outra com máximo em 700 nm (destacado na figura 4.37(a)) e taxa de decaimento menor, apresentando tempo de decaimento longo

de  $0,1 \mu\text{s}$  atribuída ao centro  $F_a^+$  (figura 4.37(b)). O tempo de vida médio da emissão em  $477 \text{ nm}$  é de  $0,3 \text{ ms}$  (figura 4.37(c)).

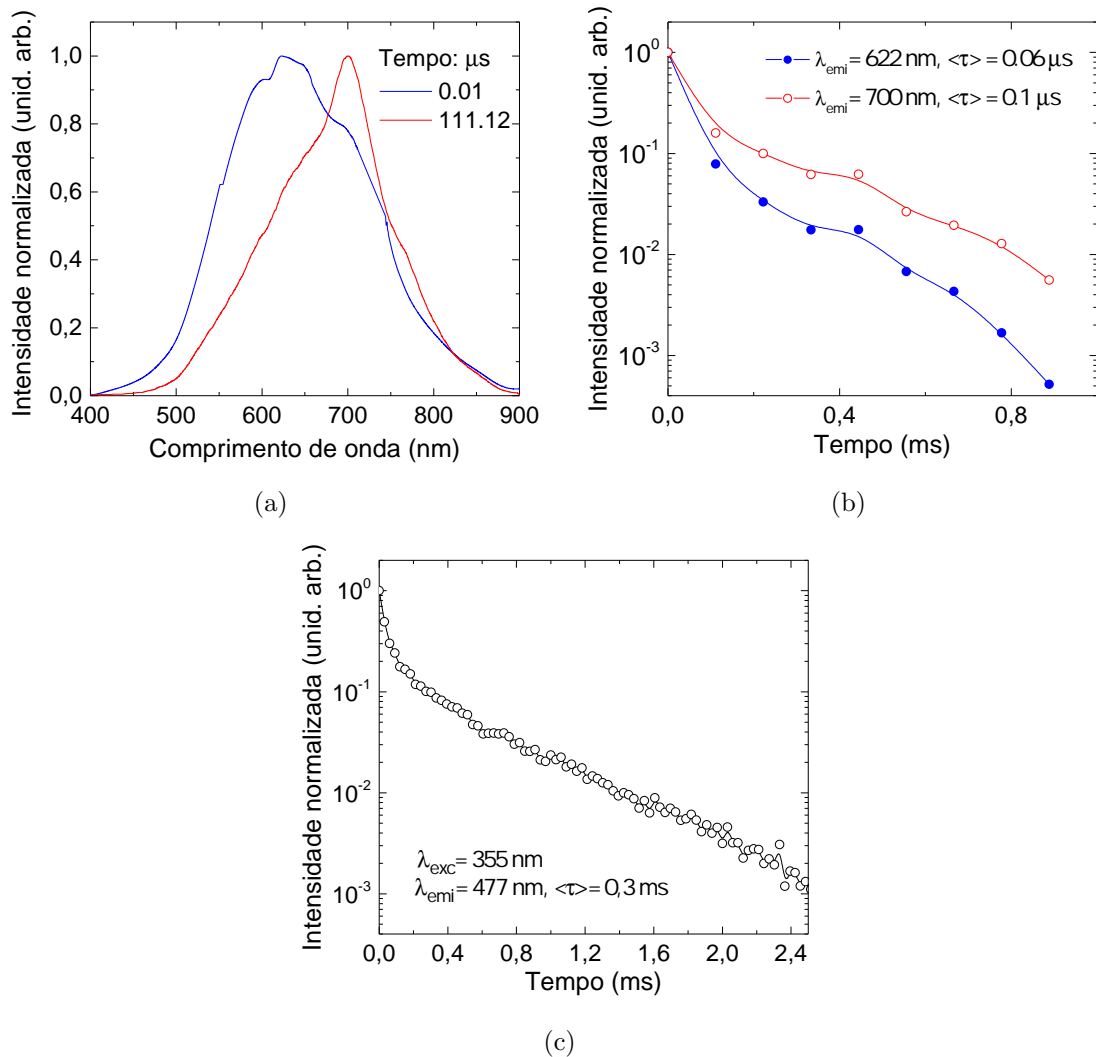


Figura 4.37: (a) Comparação entre os espectros de luminescência resolvida no tempo para amostra CAMB, obtidos em 0,01 e 111,2  $\mu\text{s}$ . Curvas de decaimento temporal da luminescência em (b) 622 e 700  $\text{nm}$  e (c) em 477  $\text{nm}$ .

Observou-se mudança de coloração da amostra CAMB de amarelo claro para marrom após sua exposição ao comprimento de onda que corresponde ao terceiro harmônico do laser  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$  (355  $\text{nm}$ ). Conforme mostrado na figura 4.38, a mudança na coloração relaciona-se a quebra de ligações de peróxido e formação dos defeitos centro de buraco oxigênio-alumínio e íon ozoneto. Estes defeitos são estáveis a temperatura ambiente e reversíveis quando submetidos a tratamento térmico a 200  $^{\circ}\text{C}$  por duas horas [139–146].

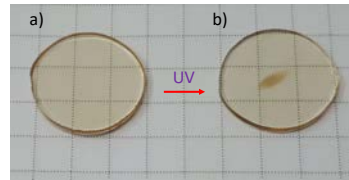


Figura 4.38: Amostra CAMB: (a) antes da exposição à radiação UV, (b) após exposição à radiação UV.

## 4.2 CAMB: $x$ $\text{Yb}_2\text{O}_3$

As amostras produzidas dopadas com  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  apresentam coloração amarela âmbar, semelhante à observada para amostra base CAMB (OXI) (fig. 4.39). Da mesma forma, apresentam excelente qualidade óptica, ausência de defeitos de larga escala e transparência nas regiões do espectro visível e infravermelho próximo. Os espectros de absorção óptica nas regiões do UV-VIS e NIR para a amostra base CAMB dopada com diferentes concentrações de óxido de itérbio são mostrados na figura 4.40(a). Os espectros de absorção revelam a presença dos íons  $\text{Yb}^{2+}$  na região do ultravioleta próximo e  $\text{Yb}^{3+}$  na região do infravermelho próximo.

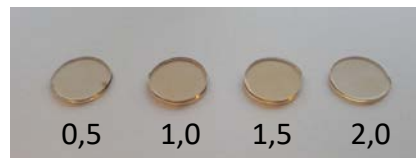


Figura 4.39: Amostras CAMB:  $x$   $\text{Yb}_2\text{O}_3$  produzidas em atmosfera oxidante.

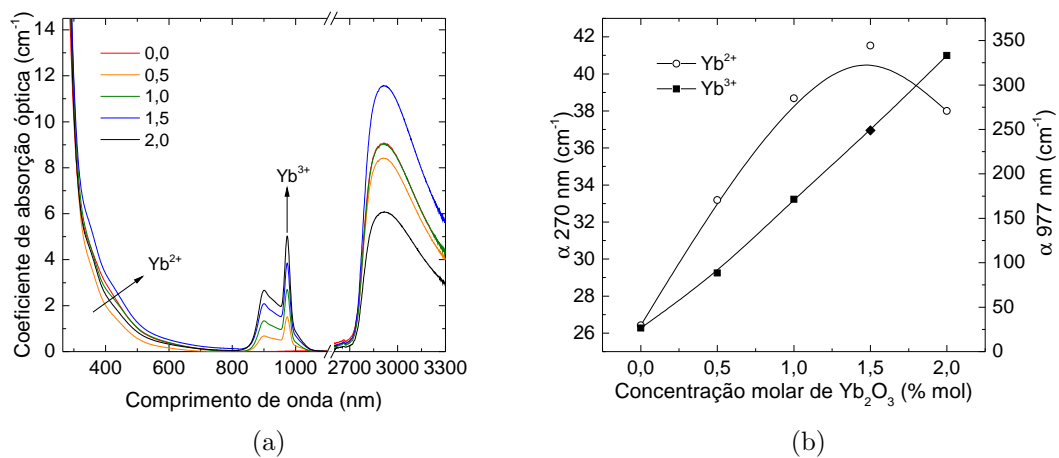


Figura 4.40: (a) Espectros de absorção óptica para o conjunto de amostras CAMB:  $x$   $\text{Yb}_2\text{O}_3$  e (b) dependência linear do coeficiente de absorção em  $265 \text{ nm}$  e  $977 \text{ nm}$  em função do número de íons de  $\text{Yb}^{2+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  respectivamente.

A banda de absorção referente ao íon  $\text{Yb}^{3+}$  é similar às obtidas em outras matrizes vítreas [147, 148], apresentando um perfil largo devido à transição permitida por spin do estado fundamental  ${}^2F_{7/2}$  para o estado excitado  ${}^2F_{5/2}$ . A estrutura da banda do  $\text{Yb}^{3+}$  é devido ao desdobramento do campo ligante, que se divide em três subníveis Stark em decorrência da presença do íon em sítios com diferentes simetrias, geradas por diferentes compensadores de carga. Para o  $\text{Yb}^{3+}$ , foi observado uma banda principal centrada em  $\approx 977 \text{ nm}$  e duas bandas secundárias centradas em  $\approx 900 \text{ nm}$  e  $\approx 944 \text{ nm}$ . Todas as amostras apresentaram bandas de absorção similares e um aumento linear do coeficiente de absorção em  $977 \text{ nm}$  em função do aumento da concentração molar de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  conforme pode ser observado na figura 4.40(b), sugerindo uma boa incorporação do íon na rede vítrea.

As bandas de absorção referente ao íon  $\text{Yb}^{2+}$  encontram-se mascaradas pela borda de absorção do vidro, o deslocamento do comprimento de onda de corte é mostrada na inserção da figura 4.40(b), indicando o aumento da concentração de íons de  $\text{Yb}^{2+}$  em função da concentração molar de dopagem com  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . A figura 4.41, apresenta o espectro de excitação e emissão para a amostra CAMB: 2,0 % mol  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  como uma deconvolução do espectro de absorção, onde são identificadas a presença de quatro bandas apresentando o máximo em  $A_1 = 255 \text{ nm}$ ,  $A_2 = 265 \text{ nm}$ ,  $A_3 = 275 \text{ nm}$  e  $A_4 = 375 \text{ nm}$ . Estas bandas são consistentes com outras reportadas na literatura e são associadas à transição  $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}5d$  do íon  $\text{Yb}^{2+}$  [111–113, 147].

Quando íons  $\text{Yb}^{3+}$  são incorporados na matriz vítrea são requeridos cátions compensadores de carga para manter a neutralidade elétrica do sistema, podendo substituir isoquimicamente os cátions formadores de rede  $\text{Al}^{3+}$ . Em contraste, os íons  $\text{Yb}^{2+}$  não precisam de compensação de carga, são esperados que ocupem o mesmo sítio que íons de  $\text{Ca}^{2+}$  devido à proximidade de seu raio iônico [147]. A excitação da amostra na banda  $A_2$  resulta na emissão visível centrada em  $493 \text{ nm}$  (linha contínua verde na fig. 4.41), a qual é atribuída à típica transição  $4f^{13}5d^1 \rightarrow 4f^{14}$  do íon  $\text{Yb}^{2+}$  [111–113, 147, 149], enquanto que a excitação na banda  $A_4$  resulta na emissão observada para a amostra base CAMB, evidenciando também a presença do centro de cor  $F_a^+$ , já descrito, como centro emissor da luminescência observada [136]. Podemos portanto relacionar a absorção na região do visível à presença dos centros de cores e de íons de  $\text{Yb}^{2+}$ .

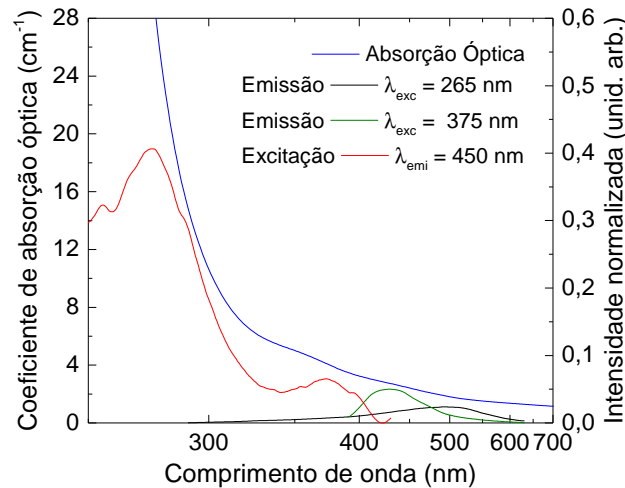


Figura 4.41: Espectros de excitação com emissão em 450 nm e de emissão excitando em 265 nm e em 375 nm em comparação ao espectro de absorção óptica para a amostra CAMB: 2,0 %mol  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ .

O conjunto de amostras produzidas foi investigado por meio de mapas de excitação e emissão na região no ultravioleta próximo e visível. De modo semelhante à amostra base CAMB, a excitação de 230 a 310 nm, observando a emissão de 300 a 600 nm, foi realizada com intuito de analisar a influência da dopagem com  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  na concentração de centros de cores relacionados a vacâncias de oxigênio próximo ao cátion alumínio. Já o segundo intervalo, excitando de 290 a 390 nm, teve o objetivo de analisar a influência em relação à concentração de vacâncias de oxigênio próximo ao íon cálcio. Na figura 4.2 são apresentados os mapas referentes as amostras dopadas com 0,5 e 1,0 % mol  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . Da análise comparativa entre os mapas obtidos para amostra CAMB (figura 4.1) e para a amostra CAMB: 0,5 % mol  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  para a excitação na região do ultravioleta, nota-se semelhança entre a intensidade de luminescência, observando apenas um alargamento da largura de linha à meia altura para a amostra dopada que pode estar relacionado com a sobreposição da emissão da amostra base e a presença já verificada de íons  $\text{Yb}^{2+}$ . Já para a excitação na região do visível, observa-se apenas a emissão associada à amostra CAMB, porém com a intensidade dessa emissão sendo reduzida pela metade. Dessa forma, podemos concluir que o número de vacâncias próximo ao íon cálcio e, por consequência, centros de cores, foi reduzida pela metade com a dopagem de 0,5 % mol de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . Fato que fica evidente nos mapas 4.42(c) e 4.42(d) obtidos para amostra CAMB dopadas com

1,0 % mol de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  onde a luminescência praticamente se extingue.

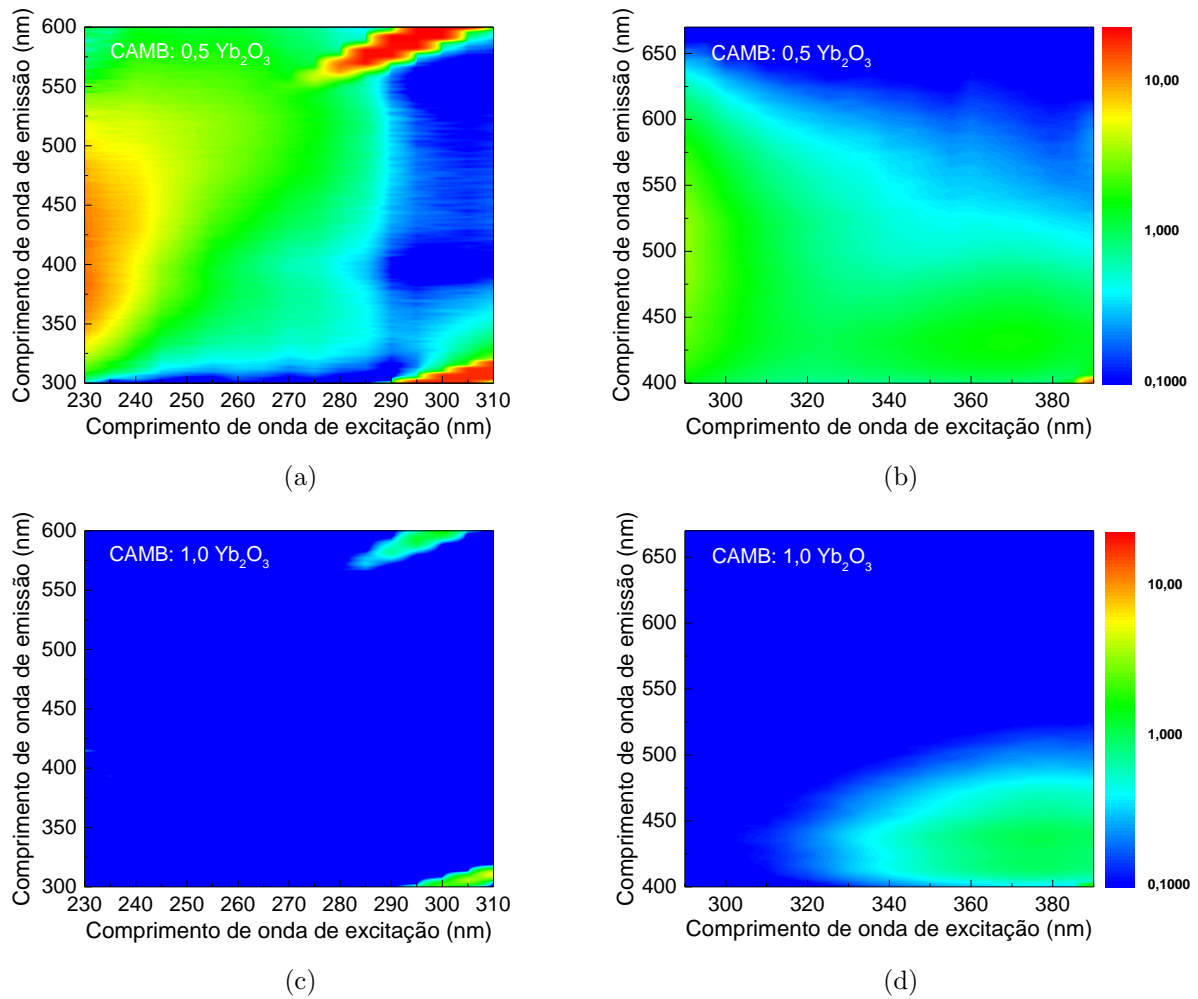


Figura 4.42: Mapas de excitação e emissão das amostras (a) e (b) CAMB:0,5 % mol  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  e (c) e (d) CAMB:1,0 % mol  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  com intervalo: (a) e (c) excitação de 230 a 310  $\text{nm}$  e observando a emissão em 300 a 600  $\text{nm}$  e (b) e (d) excitação de 290 a 390  $\text{nm}$  e observando a emissão em 400 a 670  $\text{nm}$ .

Afim de avaliar a emissão das demais amostras dopadas com concentrações maiores de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , a configuração experimental apresentada na metodologia foi alterada aumentando a abertura da fenda de emissão para 20  $\text{nm}$ . Embora possamos identificar o mesmo perfil da banda de emissão observado na figura 4.2, os mapas de excitação-emissão mostrados na figura 4.43 apresentam pequenas nuances na intensidade não sendo possível observar supressão total da luminescência para o intervalo de concentração de dopagem estudado.

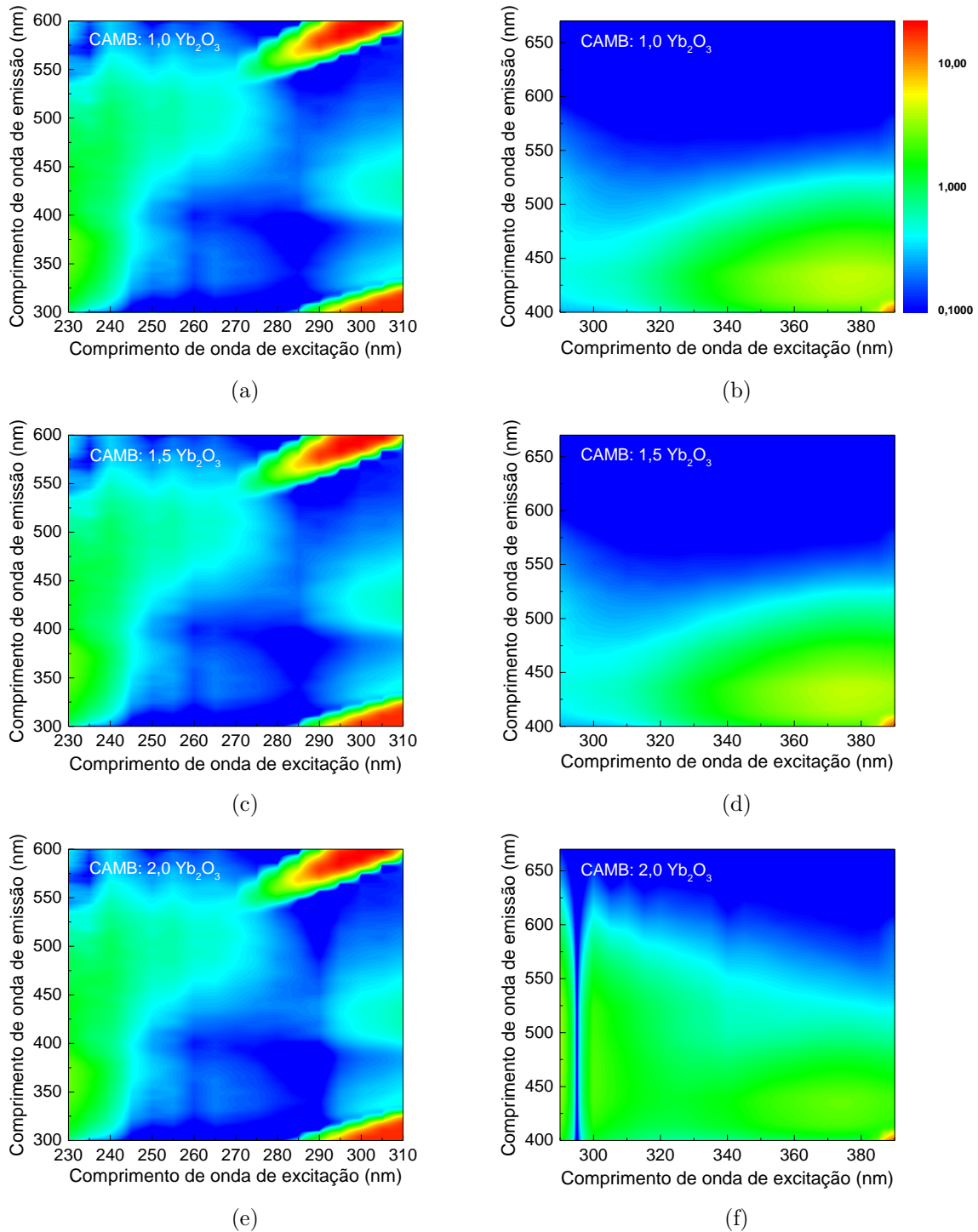


Figura 4.43: Mapas de excitação e emissão da amostras (a) e (b) CAMB:1,0 %mol Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (c) e (d) CAMB:1,5 %mol Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e (e) e (f) CAMB: 2,0 % mol Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com intervalo: (a), (c) e (e) excitação de 230 a 310 nm e observando a emissão em 300 a 600 nm e (b), (d) e (f) excitação de 290 a 390 nm e observando a emissão em 400 a 670 nm. Todos os mapas foram obtidos com fenda de emissão com abertura de 20 nm.

A luminescência do íon Yb<sup>3+</sup> foi estudada também por meio de mapas. Nas figuras 4.44 e 4.45 são apresentados os mapas de excitação-emissão para o conjunto de amostras dopadas com Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Podemos ver que eles apresentam uma intensa emissão no infraver-

melho na região em torno de  $977 \text{ nm}$  ao serem excitadas em diferentes faixas do espectro eletromagnético, o que sugere a contribuição de mais de um processo luminescente para a emissão do íon itérbio trivalente.

A emissão observada ao excitar as amostras na região do ultravioleta (figura 4.44) é devido a uma transição do íon  $\text{Yb}^{3+}$  para um estado de transferência de carga e apresenta o máximo de emissão do  $\text{Yb}^{3+}$  excitando em torno de aproximadamente  $250 \text{ nm}$ . Para um vidro aluminossilicato dopado com itérbio a banda de absorção de transferência de carga está localizada perto de  $230 \text{ nm}$  [111]. Porém, a posição espectral da banda de transferência de carga da matriz para o  $\text{Yb}^{3+}$  é conhecida por variar muito entre matrizes hospedeiras baseadas em oxigênio [110]. Tal suposição também foi fundamentada na semelhante com os resultados experimentais observados em vidros teluritos dopados com  $\text{Yb}^{3+}$  [150]. Já a emissão observada ao excitar as amostras na região do infravermelho (figura 4.45) é referente à excitação direta dos íons  $\text{Yb}^{3+}$ .

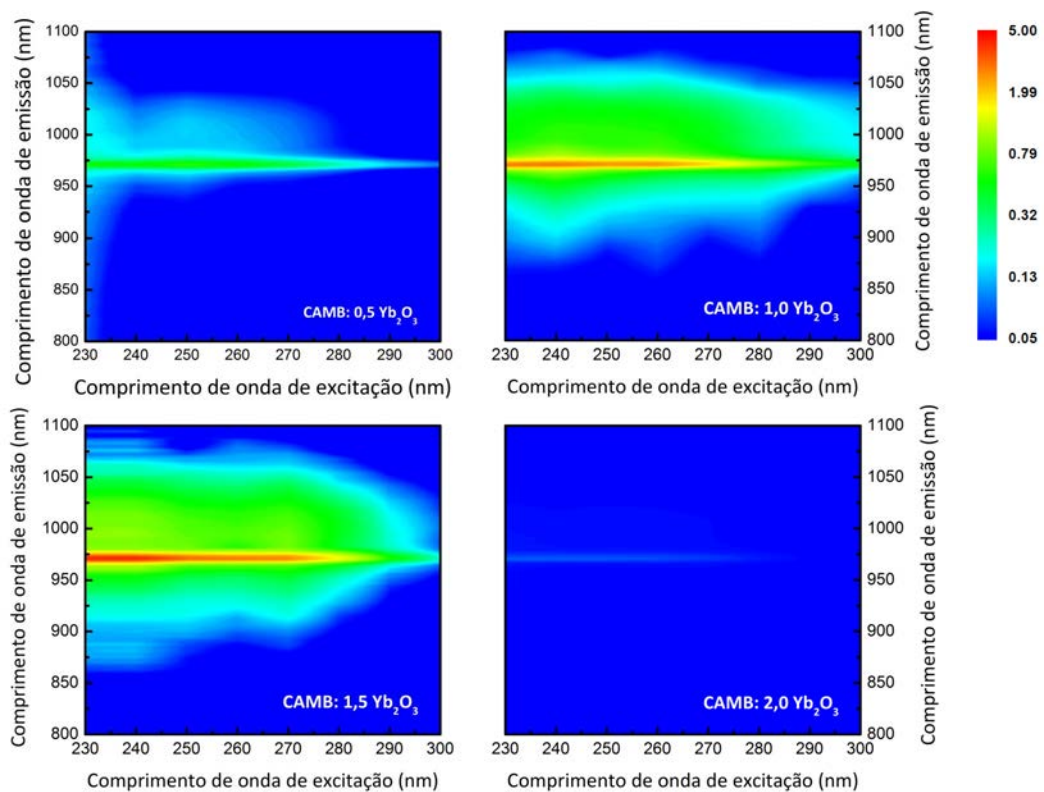


Figura 4.44: Mapas de excitação e emissão das amostras CAMB dopadas com itérbio com intervalo de excitação de 230 a 300 e observando a emissão em 800 a 1100  $\text{nm}$ .



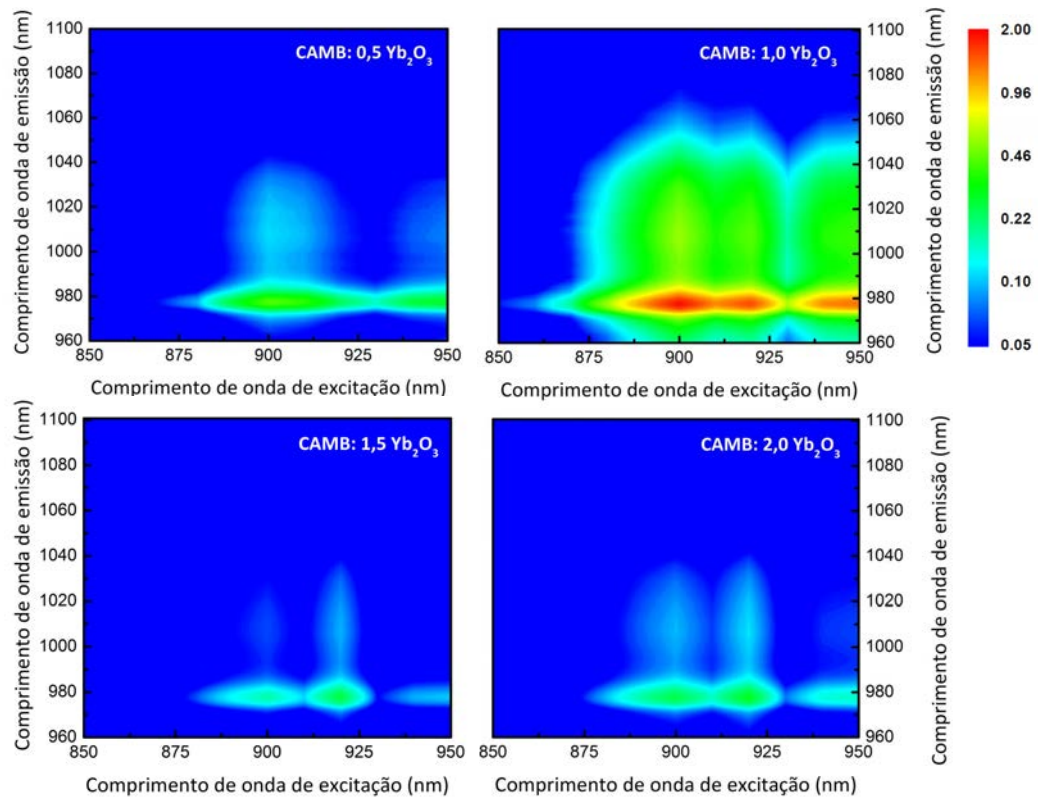


Figura 4.45: Mapas de excitação e emissão das amostras CAMB dopadas com itérbio com intervalo de excitação de 850 a 950 e observando a emissão em 960 a 1100 *nm*.

Foram realizadas medidas de luminescência resolvida no tempo observando sua emissão em 980 *nm* quando excitada em 919 *nm* (figura 4.46). Todas as amostras apresentaram perfis semelhantes e foram ajustados por uma única função exponencial. Os valores obtidos a partir destes ajustes são da ordem de centenas de  $\mu\text{s}$  e estão de acordo com a literatura [151], porém seus valores absolutos encontram-se reduzidos em aproximadamente 50% sugerindo a ocorrência de processos de transferência de energia não-radiativa, como, por exemplo, os radicais  $\text{OH}^-$ . Na figura 4.47 mostra uma correlação entre aumento da concentração de radicais  $\text{OH}^-$  e redução do tempo de decaimento radiativo das amostras estudadas. A concentração de  $\text{OH}^-$  foi estimada considerando o valor máximo do coeficiente de absorção.

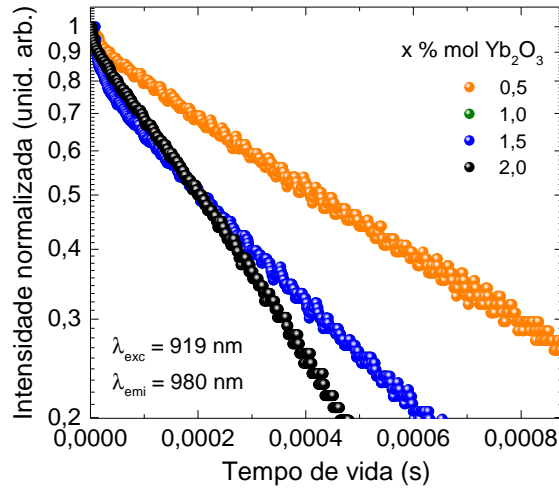


Figura 4.46: Curvas de decaimento temporal da luminescência a partir do nível  ${}^2F_{5/2}$  do  $\text{Yb}^{3+}$ , em  $980 \text{ nm}$  para o conjunto de amostras com diferentes concentrações de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ .

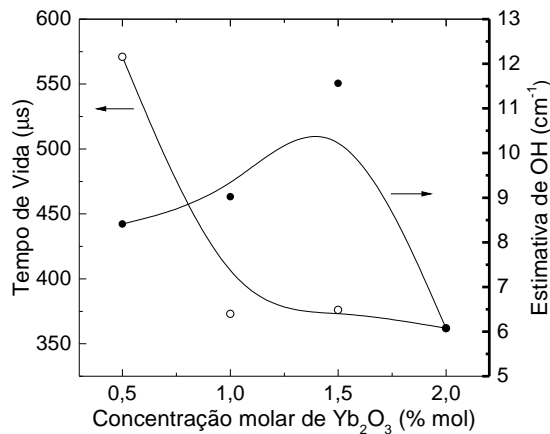


Figura 4.47: Tempo de vida da luminescência a partir do nível  ${}^2F_{5/2}$  do  $\text{Yb}^{3+}$ , em  $980 \text{ nm}$  e estimativa de conteúdo de OH para o conjunto de amostras com diferentes concentrações de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ .

### 4.3 CAMB: x $\text{Cr}_2\text{O}_3$

Os vidros CAMB dopados com cromo apresentaram boa qualidade óptica (livre de defeitos de larga escala) e transparência nas regiões do espectro visível e infravermelho próximo reduzidas devido as bandas de absorção óptica dos diferentes estados de oxidação do cromo. O conjunto de amostras produzidas em atmosfera oxidante apresentaram coloração verde (fig. 4.48(a)), enquanto que os produzidos em atmosfera parcialmente redutora apresentaram a mesma coloração semelhante à observada para amostra base azul

esverdeado (fig. 4.48(b)).

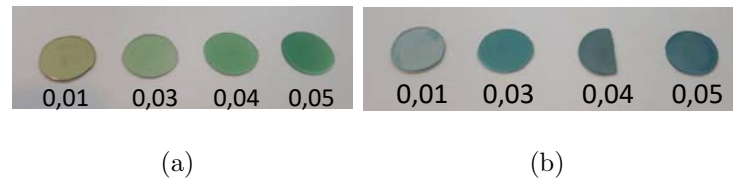


Figura 4.48: Amostras produzidas CAMB:  $x \text{Cr}_2\text{O}_3$  em condições atmosféricas (a) oxidante e (b) redutora.

A figura 4.49(a) apresenta o espectro de absorção para o conjunto de amostras produzidas em condições oxidantes. Observa-se um máximo pronunciado em torno de  $374 \text{ nm}$  na região espectral do ultravioleta e uma larga banda de absorção na região do visível apresentando máximos em torno de  $600$ ,  $700$ ,  $800 \text{ nm}$  e aproximadamente próximo de  $1100 \text{ nm}$ . De acordo com estudos prévios sobre vidros aluminatos, existem íons de cromo nos estados de oxidação  $3+$ ,  $4+$  e  $6+$  [122, 152–154]. O perfil da banda de absorção na faixa espectral de  $600$  a  $1400 \text{ nm}$  é similar à de íons  $\text{Cr}^{4+}$  em óxidos cristalinos e outros vidros óxidos, como galatos e aluminossilicatos, com concentração de modificadores maior que  $60\%$  [152, 155, 156]. A formação de espécies no estado de oxidação  $4+$  é intrínseco à composição e está relacionada com a presença de defeitos estruturais associados ao excesso de oxigênio como radical superóxido  $\text{O}_2^-$  e ligação peróxido  $-\text{O}-\text{O}$  [152]. Por causa dessa similaridade, nós atribuímos aos íons  $\text{Cr}^{4+}$  a principal banda no visível correspondente à transição do estado fundamental  $^4\text{A}_2$  para o estado excitado  $^4\text{T}_1$  ( $3\text{F}$ ) do íon  $\text{Cr}^{4+}$  que se desdobra em três subníveis Stark em  $600$ ,  $700$  e  $800 \text{ nm}$  e  $^3\text{A}_{2g} \rightarrow ^3\text{T}_{2g}$  ( $3\text{F}$ ) (aproximadamente  $1100 \text{ nm}$ ) em coordenação tetraédrica. De acordo com [122], a pequena banda de absorção em  $1100 \text{ nm}$  são assinatura de uma antirressonância Fano devido à interação de  $^1\text{E}$  e alargamento vibracional de  $^3\text{T}_2$ . Na figura 4.49(b) nota-se um aumento aproximadamente linear do coeficiente de absorção em  $\approx 374 \text{ nm}$  e  $\approx 626 \text{ nm}$  correspondendo respectivamente ao aumento do número de íons de  $\text{Cr}^{6+}$  e  $\text{Cr}^{4+}$  com o aumento da concentração de dopagem.

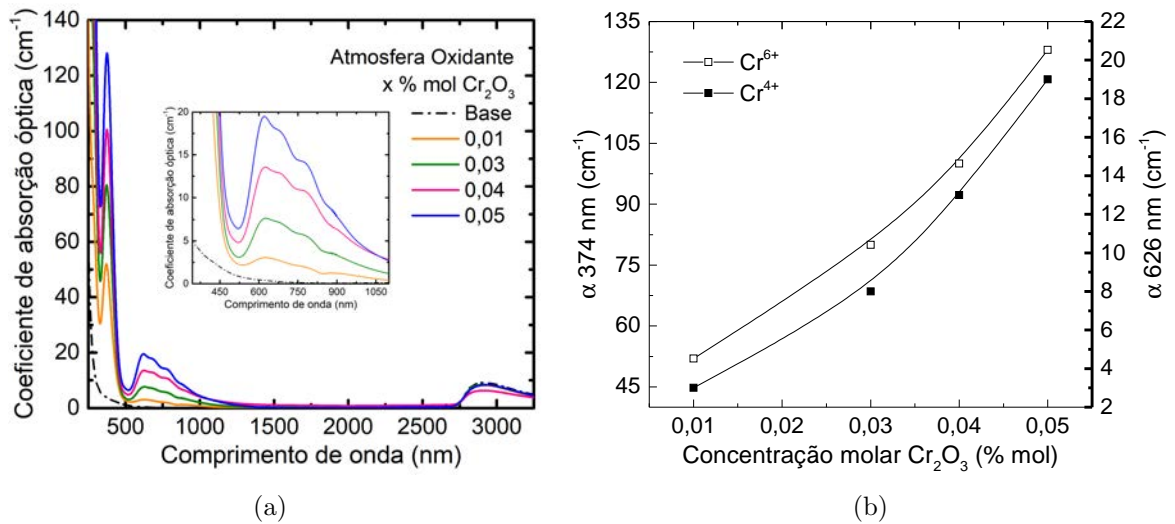


Figura 4.49: (a) Espectros de absorção óptica para o conjunto de amostras CAMB:  $x$  Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produzidas em atmosfera oxidante e (b) dependência aproximadamente linear do coeficiente de absorção em  $\approx 374$  nm e  $\approx 626$  nm em função do número de íons de Cr<sup>6+</sup> e Cr<sup>4+</sup> respectivamente.

Os espectros de absorção óptica obtidos para o conjunto de amostras de mesma composição porém fundidas em condições atmosféricas parcialmente redutoras (figura 4.50) apresentam bandas de absorção semelhantes às observadas em condições atmosféricas oxidantes, exceto pela absorção em torno de 482 nm referente à transição  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$  de íons Cr<sup>3+</sup> em coordenação octaédrica. Sabe-se que os íons de Cr<sup>3+</sup> apresentam duas bandas de absorção devido às transições d-d, uma localizada em torno de 450 nm e outra centrada em aproximadamente 650 nm, sendo que esta última se refere à transição  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  se sobrepõe à banda de absorção dos íons Cr<sup>4+</sup> [122,152,157]. O cromo está presente no estado de oxidação 3+ em ambos conjuntos de amostras. Isso pode ser comprovado por meio dos espectros de luminescência que são discutidos abaixo, porém os conjuntos se diferem quanto ao número de espécies que apresenta menor concentração em amostras produzidas em atmosfera oxidante e são favorecidas maior formação em condições atmosféricas redutoras. Fato evidenciado pela pronunciada banda de absorção em torno de 482 nm para o conjunto de amostras produzido em atmosfera parcialmente redutora. A presença de uma larga banda de absorção na região do infravermelho referente à absorção do íon hidroxila (OH<sup>-</sup>) é observada em ambos os conjuntos de amostras.

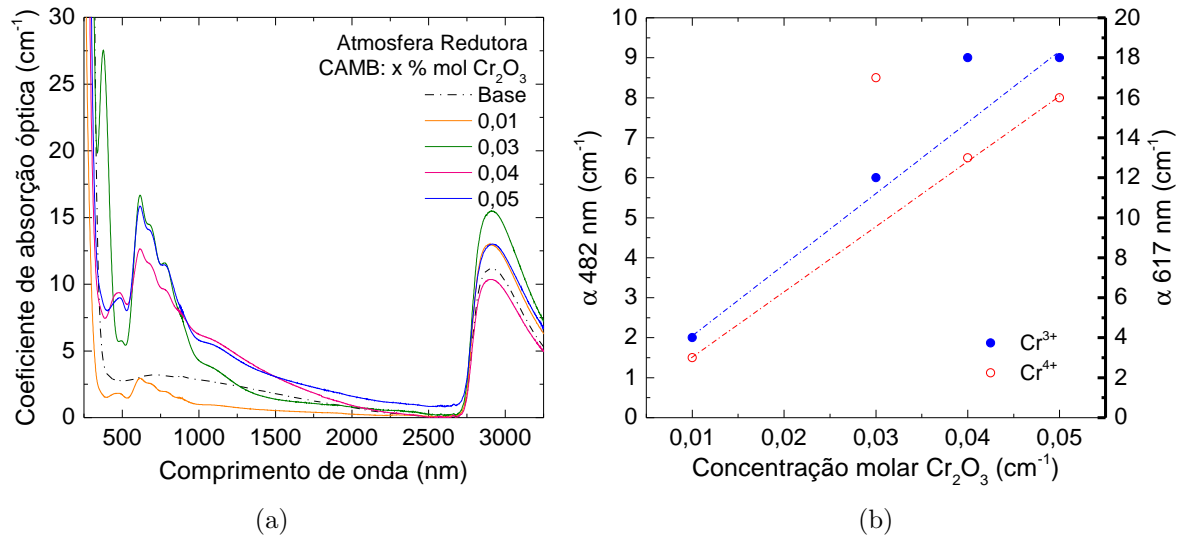


Figura 4.50: (a) Espectros de absorção óptica para o conjunto de amostras CAMB: x  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  produzidas em atmosfera redutora e (b) dependência aproximadamente linear do coeficiente de absorção em  $\approx 482 \text{ nm}$  e  $\approx 617 \text{ nm}$  em função do número de íons de  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{4+}$  respectivamente.

De acordo com Murata et al. [152], em vidros aluminato de cálcio, a reação redox dos íons de cromo resulta na formação dos íons  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{6+}$ . O íon  $\text{Cr}^{6+}$  usualmente apresenta duas fortes banda de absorção na região do ultravioleta centrada em torno de 270 e 380  $\text{nm}$  devido à transição de transferência de carga ligante-orbital ( $\pi \rightarrow d$ ). Murata et al. [152] também mostrou que a concentração de íons cromo no estado de oxidação 6+ aumenta com a basicidade óptica do vidro. A basicidade óptica é o parâmetro utilizado para expressar quantitativamente a atividade do íon oxigênio, sendo calculado em termos do raio iônico e força de Coulomb entre cátion e íon oxigênio [158, 159]. Nota-se nos espectros de absorção para o conjunto de amostras produzido em atmosfera parcialmente redutora a ausência da banda em torno de 374  $\text{nm}$  observada para o conjunto produzido em atmosfera oxidante. Uma possibilidade seria de que a fusão em atmosfera contendo mistura de gases ácidos como monóxido de carbono e dióxido de carbono oriundos da combustão do grafite diminua a basicidade da nossa matriz CAMB e, por isso, favoreça o estado 3+. Dessa forma, uma menor quantidade de espécies no estado de oxidação 6+ são consequência da modificação da basicidade do vidro comparado com vidros aluminato de cálcio produzidos em atmosfera oxidante.

Na figura 4.50(b) observa-se um aumento aproximadamente linear do coeficiente de absorção em  $\approx 482 \text{ nm}$  e  $\approx 617 \text{ nm}$  correspondendo respectivamente ao aumento do número

de íons de  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{4+}$  com o aumento da concentração de dopagem. Da comparação com o gráfico ?? observa-se que a concentração de íons  $\text{Cr}^{4+}$  permanece praticamente constante comprovando que sua formação não depende da atmosfera de fusão.

Os espectros de emissão para o conjunto de amostras produzidas em condições atmosféricas oxidante são apresentados na figura 4.51. Nota-se a sobreposição da emissão observada e já discutida para amostra base e a emissão atribuída aos íons  $\text{Cr}^{3+}$  em coordenação octaédrica do estado excitado  ${}^4T_{2g}$  para o estado fundamental  ${}^4A_{2g}$ .

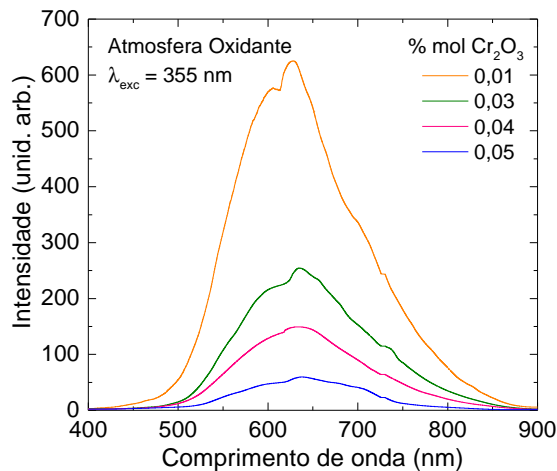


Figura 4.51: Espectros de emissão para as amostras CAMB:  $x \text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $0,01 \geq x \leq 0,05$ ) produzidas em atmosfera oxidante, excitando as amostras em  $355 \text{ nm}$ .

A figura 4.52 mostra os espectros de emissão resolvidos no tempo para a amostra CAMB: 0,01 % mol  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  produzida em atmosfera oxidante. Da comparação com os espectros obtidos para amostra base CAMB 4.36 observam-se os dois picos já identificados para a amostra base, em aproximadamente  $622 \text{ nm}$  com taxa de decaimento rápido e em torno de  $700 \text{ nm}$  taxa de decaimento menor atribuídos aos centros de cor F e  $F_a^+$  respectivamente. A figura 4.53 a curva de decaimento temporal da luminescência observando a emissão em  $622 \text{ nm}$ . Devido à presença de centros opticamente ativos em diferentes sítios o sinal não apresenta comportamento de uma única função exponencial, sendo obtido o tempo de vida médio  $\langle \tau \rangle$  de  $20 \mu\text{s}$  (luminescência no vermelho). Este valor médio é consistente aos obtidos para a transição  ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$  dos íons  $\text{Cr}^{3+}$  em diferentes matrizes de óxidos cristalinos e amorfos dopados mostrado na tabela 4.13 [122,160,161]. Dessa forma, confirma-se nossa premissa da presença de espécies de íons  $\text{Cr}^{3+}$  nos vidros produzidos em

atmosfera oxidante.

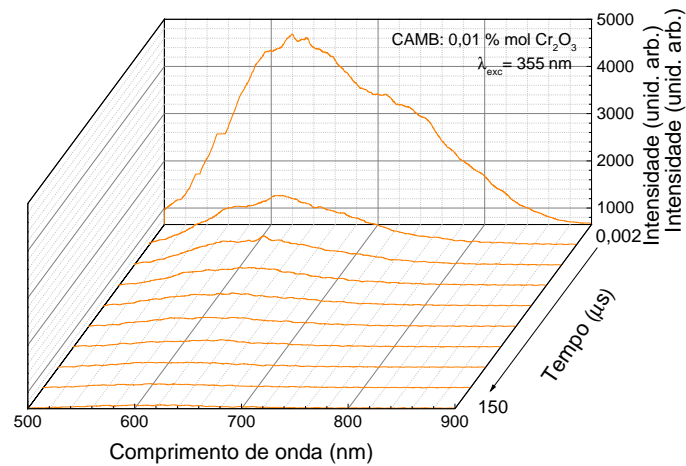


Figura 4.52: Espectros de luminescência resolvido no tempo para amostra CAMB: 0,01 % mol Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produzida em atmosfera oxidante excitando em 355 nm obtidos em 0,002 a 150 μs.

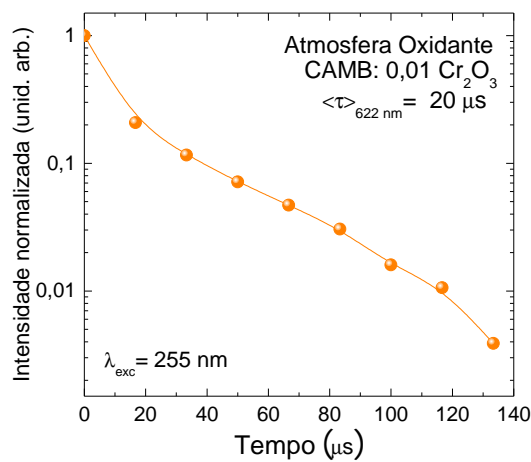


Figura 4.53: Curva de decaimento temporal da luminescência em 622 nm para amostra CAMB: 0,01 % mol Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produzida em atmosfera oxidante.

Os espectros de emissão para o conjunto de amostras produzidas em atmosfera parcialmente redutora (figura 4.54) apresentam bandas na região do visível atribuída à amostra base e na região do infravermelho próxima centrada em 790 nm atribuída à transição  ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$  do íon Cr<sup>3+</sup> [122, 153, 154]. O aumento da concentração de dopagem resulta no aumento de espécies de íons cromo no estado de oxidação 3+ e no aumento da intensidade de emissão na região do infravermelho, além da redução significativa da intensidade do conjunto de bandas associadas aos centros de cores F e F<sub>a</sub><sup>+</sup>. Assim, pode-se

Tabela 4.13: Tempo de vida experimental da fluorescência da transição  ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$  para várias matrizes hospedeiras baseadas em óxidos cristalinos e vidros.

Composição	Concentração de íons $Cr^{3+}$ ( $10^{19}$ íons/cm <sup>3</sup> )	$\tau$ ( $\mu s$ )	Referência
LiMgLaAP	1	30	[122]
LiZnLaAP	1	30	
NaKLaAP	1	27	
BaLaAP	1	25	
LiZnLaAP	3	29	
LiZnLaAP	5	27	
LiZnLaAP	8	26	
Alumino fosfato	-	30	[160]
Alumino zinco fosfato	-	20	
Flúor fosfato	-	37	
Lítio cálcio silicato	-	30	
Lítio aluminossilicato	0,34	20	
Alumino fosfato	1,9	28,4	[161]
Lítio alumino fosfato	1,9	27,0	
Magnésio fosfato	1,9	22	
Sódio alumino fosfato	1,9	21,4	

inferir que as espécies de íons cromo no estado de oxidação 3+ reduz a concentração desses defeitos e, conseqüentemente, a intensidade de luminescência.

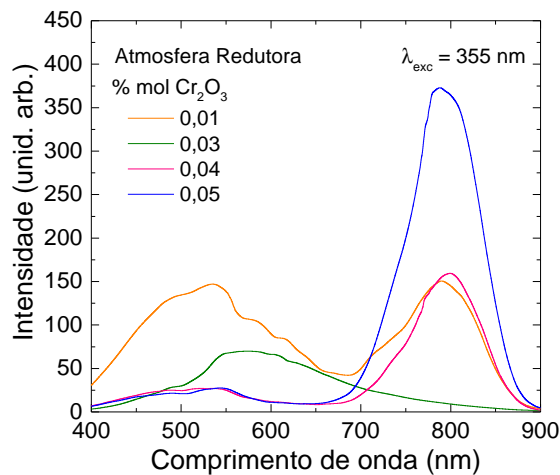


Figura 4.54: Espectros de luminescência para as amostras CAMB:  $x Cr_2O_3$  ( $0,01 \geq x \leq 0,05$ ) produzidas em atmosfera redutora.

Os espectros de luminescência resolvidos no tempo para a amostra CAMB: 0,01 % mol  $Cr_2O_3$  abrangendo a região espectral do visível (figura 4.55) apresentam máximo de emissão em  $477 nm$  e tempo de vida médio de  $0,5 ms$  (figura 4.56), sendo a mesma ordem grandeza ao valor obtido para a amostra base CAMB.



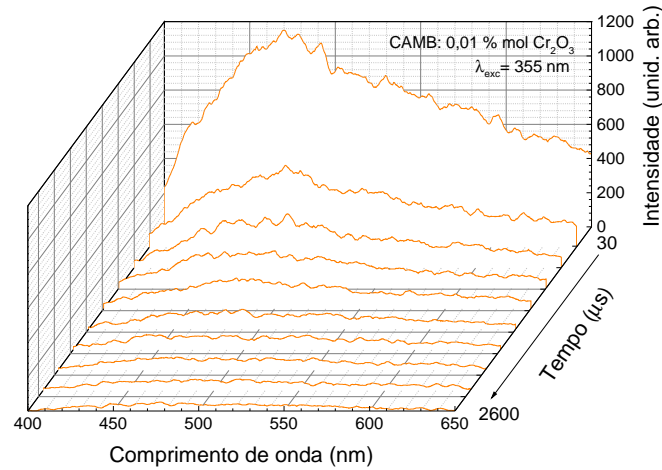


Figura 4.55: Espectros de luminescência resolvido no tempo para amostra CAMB: 0,01 % mol  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  produzida em atmosfera redutora excitando em  $355 \text{ nm}$  obtidos em 30 a  $2600 \mu\text{s}$ .

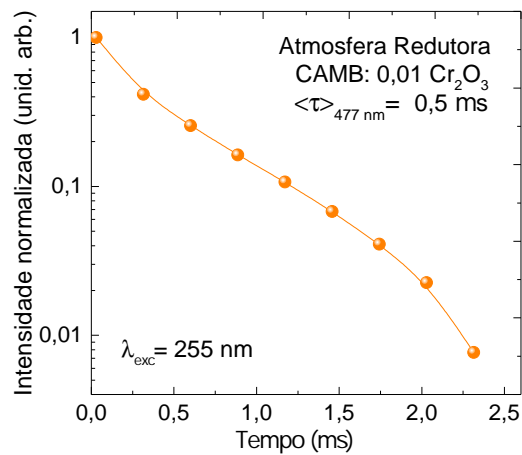


Figura 4.56: Curva de decaimento temporal da luminescência em  $477 \text{ nm}$  para amostra CAMB: 0,01 % mol  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  produzida em atmosfera redutora.

Os espectros de luminescência resolvidos no tempo para a amostra CAMB: 0,01 % mol  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  abrangendo a região espectral do infravermelho, figura 4.57, apresentam tempo de vida médio de 20 observando o máximo de emissão em  $790 \text{ nm}$  (figura 4.58) semelhante ao valor obtido para a amostra CAMB: 0,01 % mol  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  produzida em atmosfera oxidante.

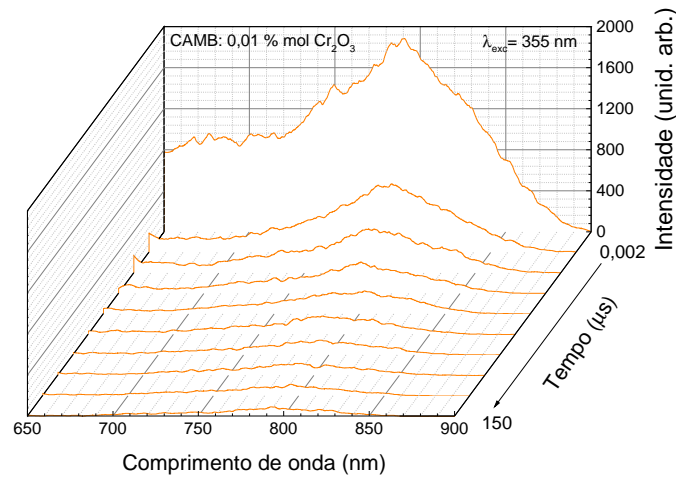


Figura 4.57: Espectros de luminescência resolvido no tempo para amostra CAMB: 0,01 % mol  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  produzida em atmosfera redutora excitando em  $355 \text{ nm}$  obtidos em  $0,002$  a  $150 \mu\text{s}$ .

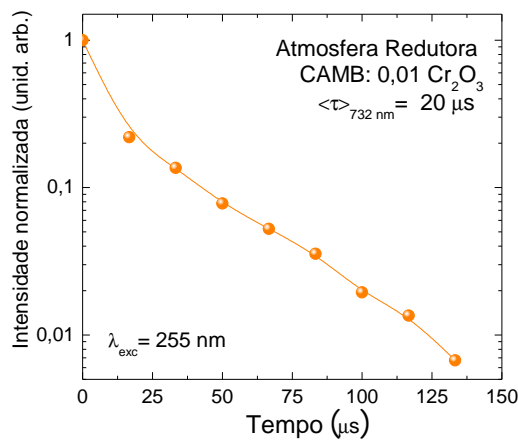


Figura 4.58: Curva de decaimento temporal da luminescência em  $732 \text{ nm}$  para amostra CAMB: 0,01 % mol  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  produzida em atmosfera redutora.

Dessa forma podemos concluir que a coloração verde observada nas amostras produzidas em condições atmosféricas oxidantes está relacionada à presença de íons  $\text{Cr}^{6+}$  e  $\text{Cr}^{4+}$ . A redução na concentração de espécies de íons  $\text{Cr}^{6+}$  em amostras produzidas em condições atmosféricas redutora resulta na coloração azul próxima ao observada para a amostra base com tonalidade esverdeada.

## 5 Conclusões e perspectivas futuras

Neste trabalho apresentamos os estudos espectroscópicos de absorção, emissão e tempo de vida realizado na matriz vítrea aluminato de cálcio dopada com os íons: terra-rara itérbio e os metais de transição ferro e cromo. Os estudos foram realizados comparando amostras produzidas em diferentes condições atmosféricas, a saber, ambiente e parcialmente redutora, bem como analisando os efeitos da variação da concentração dos íons dopantes. A seguir são resumidos os principais resultados, conclusões obtidas ao longo do trabalho desenvolvido e sugestões para estudos futuros.

Com base nos resultados descritos, podemos concluir que a metodologia de síntese utilizada proporcionou a produção de amostras sem estrias, bolhas e excelente qualidade óptica para aplicação como matriz hospedeira de íons opticamente ativos.

A síntese da amostra base em diferentes condições atmosféricas (oxidante e parcialmente redutora) possibilitou a resolução de um problema recorrente na literatura que é a associação das propriedades espectroscópicas absorção (coloração) e luminescência à presença de impurezas não intencionais de íons de ferro em quantidades a nível traço.

Para a amostra base CAMB produzida em atmosfera oxidante foi possível identificar a presença dos centros de cores F, F<sup>+</sup> e F<sub>a</sub><sup>+</sup> em vacâncias de oxigênio por meio dos mapas de excitação e emissão. Da análise comparativa de intensidade de luminescência entre os mapas obtidos, estima-se que a concentração de elétrons aprisionados em vacâncias de oxigênio próximo ao cátion formador de rede Al<sup>3+</sup> seja maior que a concentração de elétrons aprisionados em vacâncias de oxigênio próximo ao cátion compensador/modificador de rede Ca<sup>2+</sup>. O estudo do espectro eletrônico de excitação possibilitou a identificação das principais bandas e atribuições que caracterizam a absorção na região visível do espectro eletromagnético. A análise resolvida no tempo permitiu calcular o tempo de vida médio de 0,3 ms da emissão em 477 nm, sendo esta escala de tempo característica de um processo de emissão de fosforescência, assim como distinguir a contribuição individual dos centros F e F<sub>a</sub><sup>+</sup> na luminescência observada. O centro F possui taxa de decaimento curto com o máximo de emissão em 622 nm e tempo de vida médio de 0,06 μs, enquanto que o centro F<sub>a</sub><sup>+</sup> apresenta taxa de decaimento longo com o máximo em 700 nm e tempo de vida médio

de 0,1  $\mu\text{s}$ .

Também para a mostra base foi identificado da presença de uma intensa banda de absorção na região do infravermelho próximo em torno 2900  $\text{nm}$ . Esta banda foi associada à presença do íon hidroxila  $\text{OH}^-$  substituindo uma vacância catiônica do metal alcalino-terroso magnésio.

Para o propósito desta tese, as características espectroscópicas da matriz CAMB (presença de centros de cores e íons  $\text{OH}^-$ ) não comprometeria sua aplicação como matriz hospedeira de íons opticamente ativos, pois não resultaria em uma absorção “parasita” para a célula solar, visto que o material vítreo ficaria na parte traseira e absorveria apenas os fótons transmitidos e não aproveitados pela célula solar. Porém, estes defeitos pontuais podem induzir mecanismos de perda de energia ocasionando a redução do tempo de vida de fluorescência do estado eletrônico de um íon opticamente ativo (*quenching*). Nesse sentido, poderíamos sugerir como perspectiva futura para continuidade desse trabalho, a análise das relações temporais do conjunto de processos cinéticos (transferências radiativa e não-radiativa de energia) que podem ocorrer e estabelecer um diagrama cinético.

A dopagem com óxido de itérbio resultou na formação dos estados de oxidação  $2+$  e  $3+$ , devido à proximidade do raio iônico pressupõe-se que o  $\text{Yb}^{2+}$  ocupe o mesmo sítio que o íon  $\text{Ca}^{2+}$ , em contraste aos íons  $\text{Yb}^{3+}$  que substituem isoquimicamente os cátions formadores de rede  $\text{Al}^{3+}$ . Da análise comparativa entre os mapas de excitação e emissão obtidos para amostra base CAMB e para a amostra CAMB: 0,5 % mol  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  para a excitação na região do ultravioleta, nota-se semelhança entre a intensidade de luminescência, observando apenas um alargamento da largura de linha à meia altura para a amostra dopada que pode estar relacionado com a sobreposição da emissão da amostra base e a presença já verificada de íons  $\text{Yb}^{2+}$ . Já para a excitação na região do visível, observa-se apenas a emissão associada à amostra CAMB, porém com a intensidade dessa emissão sendo reduzida pela metade. Dessa forma, podemos concluir que o número de vacâncias próximo ao íon cálcio e, por consequência, centros de cores, foi reduzida pela metade com a dopagem de 0,5 % mol de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . Fato que fica evidente nos mapas obtidos para amostra CAMB dopada com 1,0 % mol de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  onde a luminescência praticamente se extingue. A emissão do íon  $\text{Yb}^{3+}$  também foi estudada por meio de mapas. Notou-se que a excitação

da banda de transferência de carga do íon  $\text{Yb}^{3+}$  resulta numa luminescência muito mais intensa que a excitação direta do íon. O tempo de vida obtido a partir da excitação direta do íon  $\text{Yb}^{3+}$  encontra-se reduzido pela metade comparado a outras matrizes vítreas, por isso seria interessante um estudo adicional sobre o efeito da concentração sobre os processos de emissão com concentrações superiores a 2 % mol  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  e maiores intervalos a fim de se obter clareza sobre o *quenching* de concentração.

A redução do tempo de vida de fluorescência do estado excitado  ${}^2\text{F}_{5/2}$  pode estar relacionado também com a formação de diferentes estados de oxidação, 2+ e 3+, que poderia resultar em diferentes processos cinéticos que competem com a emissão, como migração de energia entre íons itérbio, transferência de energia entre íons  $\text{Yb}^{2+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  ou ainda estar associado ao efeito de *quenching* devido às interações com radicais  $\text{OH}^-$ .

A dopagem com óxido de cromo resultou na formação de diferentes estados de oxidação do cromo em diferentes proporções que é uma característica de matrizes vítreas, assim como a formação de íons cromo no estado de oxidação 4+, sendo essa uma característica intrínseca dessa composição, já descrita na literatura.

A síntese em atmosfera parcialmente redutora proporcionou um aumento no número de espécies de íons cromo no estado de oxidação 3+, resultando na redução da intensidade da luminescência relacionada com o centros de cores F e  $\text{F}_a^+$  próximo ao sítio do íon  $\text{Ca}^{2+}$ . Por isso seria também interessante a síntese em atmosfera redutora de composições com maiores concentrações de dopagem que poderiam ocasionar a supressão da luminescência dos centros de cores citados. O tempo de vida médio da fluorescência do estado excitado  ${}^4\text{T}_{2g}$  do íon  $\text{Cr}^{3+}$  para o estado fundamental  ${}^4\text{A}_{2g}$  foi de 20  $\mu\text{s}$  sendo compatível com outras matrizes, e portanto, não foi influenciado pela presença de íons  $\text{OH}^-$ . Conseguimos estabelecer uma condição experimental que favorece o estado de oxidação 3+, entretanto seria ainda interessante em estudos futuros analisar os processos luminescentes que envolvem os íons  $\text{Cr}^{4+}$ , cuja presença foi identificada nesta tese.

---

## Referências

- [1] Kannan, N.; Vakeesan. Solar energy for future world: Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 62, p. 1092-1105, 2016.
- [2] Guerrero-Lemus, R.; Vega, R.; et al. Bifacial solar photovoltaics - A technology review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 60, p. 1533-1549, 2016.
- [3] Xing, Y.; Han, P.; et al. A review of concentrator silicon solar cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 51, p. 1697-1708, 2015.
- [4] Gráfico NREL. <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>. Acessado em 26/07/2018.
- [5] Battaglia, C.; Cuevas, A.; Wolf, S. High-efficiency crystalline silicon solar cells: status and perspectives. *Energy & Environmental Science*, v. 9, p. 1552-1576, 2016.
- [6] Milichko, V.A.; et al. Solar photovoltaics: current state and trends. *Physics-Uspekhi*, v. 59, n. 8, p. 727-772, 2017.
- [7] Pandey, A.K.; et al. Recent advances in solar photovoltaic systems for emerging trends and advanced applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 53, p. 859-884, 2016.
- [8] Singh, E.; Nalwa, H.S. Graphene-Based Dye-Sensitized Solar Cells: A Review. *Science of Advanced Materials*, v. 7, p. 1863-1912, 2015.
- [9] Wang, Q.; et al. Progress in emerging solution-processed thin film solar cells Part I: Polymer solar cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 56, p. 347-361, 2016.
- [10] Green, M.A.; Ho-Baillie, A.; Snaith, H.J. The emergence of perovskite solar cells. *Nature Photonics*, v. 8, p. 506-514, 2014.
- [11] Grätzel, M. The Rise of Highly Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. *Accounts of Chemical Research*, v. 50, p. 487-491, 2017.

- 
- [12] Lian, H., et al. Rare earth ions doped phosphors for improving efficiencies of solar cells. *Energy*, v. 57, p. 270-283, 2013.
- [13] Goldschmidt, J.C.; Fischer, S. Upconversion for Photovoltaics a Review of Materials, Devices and Concepts for Performance Enhancement. *Advanced Optical Materials*, v. 3, p. 510-535, 2015.
- [14] Fisher, S. Upconversion of Sub-Band-Gap Photons for Silicon Solar Cells. 2014. 275 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, Freiburg, Breisgau, Germany.
- [15] Zhou, J.; et al. Upconversion luminescent materials: advances and applications. *Chemical Reviews*, v. 115, p. 395-465, 2015.
- [16] Green, M.A.; Emery, K.; et al. Solar cell efficiency tables (version 47). *Progress in Photovoltaics*, v. 24, p. 3-11, 2016.
- [17] Johnson, C.M.; Conibeer, G.J. Limiting efficiency of generalized realistic c-Si solar cells coupled to ideal upconverters. *Journal of Applied Physics*, v. 112, n. 103108, p. 1-9, 2013.
- [18] Xiaoyong, H.; et al. Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters. *Chemical Society Reviews*, v. 42, n. 1, p. 173-201, 2013.
- [19] Chen, Z.; et al. Improved up-conversion luminescence from  $Er^{3+} : LaF_3$  nanocrystals embedded in oxyfluoride glass ceramics via simultaneous tri-wavelength excitation. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 119, n. 42, p. 24056-24061, 2015.
- [20] Abdul Aziz, S.H.; et al. Optical properties of erbium zinc tellurite glass system. *Advances in Materials Science and Engineering*, v. 2015, p. 1-5, 2015.
- [21] Pandey, A.; Swart, H.C. Luminescence investigation of visible light emitting  $Ho^{3+}$  doped tellurite glass. *Journal of Luminescence*, v. 1, p. 93-98, 2016.
- [22] Sui, Z.Q.S.; Chen, B.J.C.; et al. Infrared radiation properties of  $Ho^{3+}$  in multicomponent germanium tellurite glasses. *Applied Optics*, v. 54, n. 19, p. 5976-5982, 2015.

- 
- [23] Rodríguez-Rodríguez, H.; Imanieh, M.H.; et al. Analysis of the upconversion process in  $Tm^{3+}$  doped glasses for enhancement of the photocurrent in silicon solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 144, p. 29-32, 2016.
- [24] Skrzypczak, U.; Seifert, G.; et al. Highly Efficient and Broadband upconversion of NIR sunlight with neodymium-doped glass ceramics. *Advanced Optical Materials*, v. 3, p. 541-545, 2015.
- [25] Dieke, G. H.; Crosswhite, M. The spectra of the doubly and triply ionized rare earths. *Applied Optics*, v. 2, n. 7, p. 675-686, 1963.
- [26] Dong, H.; Sun, L.; et al. Energy transfer in lanthanide upconversion studies for extended optical applications. *Chemical Society Reviews*, v. 44, n. 2001, p. 1608-1634, 2015.
- [27] Dwivedi, Y.; Rai, S.B. Highy field multispectral upconversion emission in  $Y_2Te_4O_{11} : Er^{3+}, Yb^{3+}$  nanocrystals on green and NIR excitations. *RSC Advances*, v. 6, p. 16018-16024, 2016.
- [28] Dymshits, O.S.; Loiko, P.A.; et al. Structure and upconversion luminescence of transparent glass-ceramics containing nanocrystals. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 409, p. 54-62, 2015.
- [29] Fan, B.; Point, C.; et al. Near-infrared down-conversion in rare-earth-doped chlorosulfide glass  $GeS_2 - Ga_2S_3 - CsCl : Er, Yb$ . *Journal of Applied Physics*, v. 110, p. 113107-113108, 2011.
- [30] Figueiredo, M.S.; Santos, F.A.; et al. On observation of the downconversion mechanism in  $Er^{3+}/Yb^{3+}$  co-doped tellurite glass using thermal and optical parameters. *Journal of Luminescence*, v. 157, p. 365-370, 2015.
- [31] Leal, J.J.; Narro-Garcia, R.; et al. Spectroscopic properties of tellurite glasses co-doped with  $Er^{3+}$  and  $Yb^{3+}$ . *Journal of Luminescence*, v. 162, p. 72-80, 2015.



- 
- [32] Ledemi, Y.; Amraoui, M. El; et al. Infrared to visible up-conversion emission in  $Er^{3+}/Yb^{3+}$  co-doped fluoro-phosphate glass-ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 96, n. 3, p. 825-832, 2013.
- [33] Tikhomirov, V.K.; Rodríguez, V.D.; et al. Optimizing  $Er^{3+}/Yb^{3+}$  ratio and content in  $Er^{3+}Yb^{3+}$  co-doped glass-ceramics for enhancement of the up- and down-conversion luminescence. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 100, p. 209-215, 2012.
- [34] Miguel, A.; Arriandiaga, M.A.; et al. Down and up-conversion emissions in  $Er^{3+} - Yb^{3+}$  codoped  $TeO_2 - ZnO - ZnF_2$  glasses. *Journal of Luminescence*, v. 158, p. 142-148, 2015.
- [35] Rodriguez, V.D.; Tikhomirov, V.K.; et al. Towards broad range and highly efficient down-conversion of solar spectrum by  $Er^{3+}Yb^{3+}$  co-doped nano-structured glass-ceramics. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 94, n. 10, p. 1612-1617, 2010.
- [36] Sampaio, J.A.; Catunda, T.; et al. Thermo-mechanical and optical properties of calcium aluminosilicate glasses doped with  $Er^{3+}$  and  $Yb^{3+}$ . *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 273, p. 239-245, 2000.
- [37] Sampaio, J.A.; Gama, S. EXAFS investigation of local structure of  $Er^{3+}$  and  $Yb^{3+}$  in low-silica calcium aluminate glasses. *Physical Review B*, v. 69, p. 104204-7, 2004.
- [38] Sousa, D. F. De; Sampaio, J.A.; et al. Energy transfer and the 2.8  $\mu m$  emission of  $Er^{3+}$  and  $Yb^{3+}$ -doped low silica content calcium aluminate glasses. *Physical Review B*, v. 62, n. 5, p. 3176-3180, 2000.
- [39] Sousa, D. F. De; Zonetti, L.F.C.; et al. On the observation of 2.8  $\mu m$  emission from diode-pumped  $Er^{3+}$  and  $Yb^{3+}$ -doped low silica calcium aluminate glasses. *Applied Physics Letters*, v. 74, p. 908-910, 1999.
- [40] Suthanthirakumar, P.; Karthikeyan, P.; et al. Structural and spectroscopic behavior of  $Er^{3+}/Yb^{3+}$  codoped boro-tellurite glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 410, p. 26-34, 2015.

- 
- [41] Wyrwas, M; Zmojda, J.; et al. Active materials to enhance the efficiency of PV systems. In: *Photonics Applications in Astronomy, Communications, Industry, and High-Energy Physics Experiments*. Proceedings of SPIE, v. 8454, p. 15-20, 2012.
- [42] Yang, F.; Liu, C.; et al.  $Er^{3+}$ - $Yb^{3+}$  co-doped  $TeO_2$ - $PbF_2$  oxyhalide tellurite glasses for amorphous silicon solar cells. *Optical Materials*, v. 36, n. 6, p. 1040-1043, 2014.
- [43] Yuan, G.A.O.; Yuebo, H.U.; et al. Effect of glass network modifier  $R_2O$  (R = Li, Na and K) on upconversion luminescence in  $Er^{3+}/Yb^{3+}$  co-doped  $NaYF_4$  oxyfluoride glass-ceramics. *Journal of Rare Earths*, v. 33, n. 8, p. 830-836, 2015.
- [44] Liu, P.; Liu, J.; et al. An efficient light converter  $YAB : Cr^{3+}, Yb^{3+}, Nd^{3+}$  with broadband excitation and strong NIR emission for harvesting c-Si-based solar cells. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 2, p. 5769-5777, 2014.
- [45] Tuomisto, M.; Palo, E.; et al. Effect of Mn and Cr doping on the up-conversion luminescence from  $NaYF_4 : Yb^{3+}, Er^{3+}$ . *Optical Materials*, v. 51, p. 1-5, 2016.
- [46] Ye, S.; Song, E.H.; et al. Broadband  $Cr^{3+}$ -sensitized upconversion luminescence in  $La_3Ga_5GeO_{14} : Cr^{3+}, Yb^{3+}, Er^{3+}$ . *Optical Materials Express*, v. 4, p. 953-959, 2014.
- [47] Yi, X.; Chen, Z.; et al. Multifunctionalities of near-infrared upconversion luminescence, optical temperature sensing and long persistent luminescence in  $La_3Ga_5GeO_{14} : Cr^{3+}, Yb^{3+}, Er^{3+}$  and their potential coupling. *RSC Advances*, v. 5, p. 49680-49687, 2015.
- [48] Fei, B.; Guo, W.; et al. Spectroscopic properties and energy transfers in  $Cr^{3+}, Tm^{3+}, Ho^{3+}$  triple-doped  $Y_3Al_5O_{12}$  transparent ceramics. *Optical Materials Express*, v. 3, n. 12, p. 757-760, 2013.
- [49] Zhang, Y.; Hao, J.; et al. Color tunable upconversion luminescence of  $Yb^{3+}, Er^{3+}, Tm^{3+}$  tri-doped ferroelectric  $BaTiO_3$  materials. *Journal of Applied Physics*, v. 113, p. 184112-7, 2013.

- 
- [50] Gao, X.; Li, W.; et al. Near-infrared emission of  $Er^{3+}$  sensitized by  $Mn^{4+}$  in  $Ca_{14}Zn_6Al_{10}O_{35}$  matrix. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 119, p.28090-28098, 2015.
- [51] Di, J.; Xu, X.; et al. Growth and spectra properties of  $Tm^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$  doped and  $Tm^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$  co-doped  $CaGdAlO_4$  crystals. *Journal of Luminescence*, v. 155, p. 101-107, 2014.
- [52] Dan, H.K.; Zhou, D.; et al. Effect of  $Mn^{2+}$  ions on the enhancement upconversion emission and energy transfer of  $Mn^{2+}/Tm^{3+}/Yb^{3+}$  tri-doped transparent glass-ceramics. *Materials Letters*, v. 150, p. 76-80, 2016.
- [53] Kim, H.; Zhou, D.; et al. Effect of  $Mn^{2+}$  ions on the enhancement red upconversion emission of  $Mn^{2+}/Er^{3+}/Yb^{3+}$  tri-doped in transparent glass-ceramics. *Optics & Laser Technology*, v. 64, p. 264-268, 2014.
- [54] Kim, H.; Zhou, D.; et al. Energy transfer and upconversion emission of  $Tm^{3+}/Tb^{3+}/Yb^{3+}$  co-doped transparent glass-ceramics containing  $Ba_2LaF_7$  nanocrystals. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 378, p. 181-185, 2013.
- [55] Kim, H.; Zhou, D.; et al. Energy transfer and upconversion emission of  $Er^{3+}/Tb^{3+}/Yb^{3+}$  co-doped transparent glass-ceramics containing  $Ba_2LaF_7$  nanocrystals under heat treatment. *Optical Materials*, v. 36, n. 3, p. 639-644, 2014.
- [56] Dan, H.K.; Zhou, D.; et al. Optimizing  $Nd^{3+}/Er^{3+}$  ratio for enhancement of broadband near-infrared emission and energy transfer in the  $Nd^{3+} - Er^{3+}$  co-doped transparent silicate glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 414, p. 21-26, 2015.
- [57] Qiu, J.; Shojiya, M.; et al. Characteristics and mechanism of  $Tb^{3+}$  up-conversion in under 800 nm excitation. *Optical Materials*, v. 13, p. 319-325, 1999.
- [58] Peng, S.; Yang, F.; et al.  $Tm^{3+}/Ho^{3+}/Yb^{3+}$  co-doped tellurite glass for multicolor emission: Structure, thermal stability and spectroscopic properties. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 609, p. 14-20, 2014.
- [59] Zheng, Y.; Chen, B.; et al. Optical transition, excitation state absorption and energy transfer study of  $Er^{3+}$  and  $Nd^{3+}$  single-doped and  $Er^{3+} - Nd^{3+}$  co-doped tellurite

- glasses for mid-infrared laser applications. *Journal American Ceramic Society*, v. 94, n. 6, p. 1766-1772, 2011.
- [60] Jiménez, J.A.; Sendova, M. Enhanced 1.53  $\mu\text{m}$  emission of  $\text{Er}^{3+}$  ions in phosphate glass via energy transfer from  $\text{Cu}^+$  ions. *Journal of Applied Physics*, v. 116, n. 3, p. 1-7, 2014.
- [61] Tang, G.; Wen, X.; et al. Efficient 2.0  $\mu\text{m}$  in  $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  germanate glasses under different excitations for mid-infrared laser. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 664, p. 19-24, 2016.
- [62] Zhao, J.; Zheng, X.; et al. "Upconversion nanocrystal-doped glass: A new paradigm for photononics materials" in Photonics and Fiber Technology 2016 (ACOFT, BGPP, NP), OSA Technical Digest (online) (Optical Society of America, 2016), paper AM5C.7.
- [63] Borrero-González, L.J.; Nunes, L.A.O.; et al. Near-infrared quantum cutting in  $\text{OH}^-$  free  $\text{Nd}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$  co-doped low-silica calcium aluminosilicate glasses. *Journal of Applied Physics*, v. 114, n. 1, 2013.
- [64] Karpukhina, N.; Hill, R.G; Law, R.V. Crystallisation in oxide glasses - a tutorial review. *Chemical Society Reviews*, v. 43, p. 2174-2186.
- [65] Zanutto, E.D.; Mauro, J.C. The glassy state of matter: Its defenition and ultimate fate. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 471, p. 490-495, 2017.
- [66] Zheng, Q.; et al. Understanding Glass through Differential Scanning Calorimetry. *Chemical Society Reviews*, v. 119, p. 7848-7939, 2019.
- [67] Zachariasen, W. H. The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society*, v. 54, p. 3841-3851, 1932.
- [68] Greaves, G. EXAFS and the structure of glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 71, p. 203-217, 1985.
- [69] Stevels, J.M. The physical properties of glass in relation to its structure. *Journal of Society of Glass Technology*, v. 30, p. 31-53, 1946.

- 
- [70] Nesbitt, H.W.; et al. Experimental evidence for Na coordination to bridging oxygen in Na-silicate glasses: Implications for spectroscopic studies and for the modified random network model. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 409, p. 139-148, 2015.
- [71] Cormier, L.; Neuville, D.R. Ca and Na in  $\text{Na}_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glasses: influence of cation mixing and cation-network interactions. *Chemical Geology*, v. 213, p. 103-113, 2004.
- [72] Kang, S.; et al. Effects of  $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$  ratio on structure and spectroscopic properties of  $\text{Nd}^{3+}$ -doped  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO}$  aluminate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 468, p. 34-40, 2017.
- [73] Morin, E.I.; et al. Modifier cation (Ba, Ca, La, Y) field strength effects on aluminum and boron coordination in aluminoborosilicate glasses: the roles of fictive temperature and boron content. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, v. 116, p. 479-490, 2014.
- [74] Izumitani. Optical Glass. 1 ed. United States: American Institute of Physics Translation Series, 1986.
- [75] Stanworth, J.E. On the structure of glass. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, v. 16, n. 467, p. 155-172, 1936.
- [76] Huang, C., Behrman. Structure and properties of calcium aluminosilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 128, p. 310-321, 1991.
- [77] Calas, G.; et al. Structure-property relationships in multicomponent oxide glasses. *Comptes Rendus Chimie*, v. 5, p. 831-843, 2002.
- [78] Tilocca, A. Sodium migration pathways in multicomponent silicate glasses: Car-Parrinello molecular dynamics simulations. *The Journal of Chemical Physics*, v. 133, p. 14701 2-10, 2010.
- [79] Kuryaeva, R.G. Degree of polymerization of aluminosilicate glasses and melts. *Glass Physics and Chemistry*, v. 30, n. 2, p. 157-166, 2004.

- 
- [80] Bechgaard, T.K.; et al. Structure of MgO/CaO sodium aluminosilicate glasses: Raman Spectroscopy study. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 470, p. 145-151, 2017.
- [81] Smith, W.; et al. Molecular dynamics simulation of alkali-metal diffusion in alkali-metal disilicate glasses. *Journal of Materials Chemistry*, v. 7, n. 2, p. 331-336, 1997.
- [82] Shan, Z.; et al. Mixed alkaline-earth effects on several mechanical and thermophysical properties of aluminate glasses and melts. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 102, p. 1128-1133, 2019.
- [83] Skinner, L.B.; et al. Structure and triclustering in Ba-Al-O glass. *Physical Review B*, v. 85, p. 64201 1-12, 2012.
- [84] Thomas, B.W.M.; Mead, R.N.; Mountjoy, G. A molecular dynamics study of the atomic structure of  $(\text{CaO})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  glass with  $x = 0.625$  close to the eutectic. *Journal of Physics Condensed Matter*, v. 18, p. 4697-4708, 2006.
- [85] Griscom, D.L. Nature of defects and defect generation in optical glasses. *SPIE Radiation Effects in Optical Materials*, v. 541, p. 38-59, 1985.
- [86] Dutt, D.A.; Higby, P.L.; Griscom, D.L. A structural model for low silica content calcium aluminosilicate glasses. *Physics and Chemistry of Glasses*, v. 33, n. 2, p. 51-55, 1991.
- [87] Dutt, D.A.; et al. Compositional dependence of trapped hole centers in gamma-irradiated calcium aluminosilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 135, p. 122-130, 1991.
- [88] Dutt, D.A.; Higby, P.L.; Griscom, D.L. An electron spin resonance study of X-irradiated calcium aluminosilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 130, p. 41-51, 1991.
- [89] Griscom, D.L. Defects in amorphous insulators. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 31, p. 241-266, 1978.

- 
- [90] Gac, A.L.; et al. Aluminosilicate glasses structure under electron irradiation: An EPR study. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 407, p. 203-209, 2017.
- [91] Guloyan, Y.A. Science for glass production: On color centers in glasses. *Glass and Ceramics*, v. 68, n. 9-10, p. 293-296, 2011.
- [92] Skuja, L. Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 239, p. 16-48, 1998.
- [93] Welch, L.S.; et al. Properties of the  $F_A$  centre in magnesium-doped calcium oxide. *Journal of Physique*, v. 37, n. 12, p.198-202, 1976.
- [94] Chen, Y.; et al. Effect of substitutional hydride ions on the charge states of oxygen vacancies in thermochemically reduced CaO and MgO. *Physical Review B*, v. 42, n. 2, p. 1410-1416, 1990.
- [95] Park, J.L.; et al. Luminescence of  $F^+$  centers in CaO crystals under pulsed-laser excitation. *Physical Review B*, v. 43, n. 14, p. 11 991-998, 1991.
- [96] Evans, B.D. A review of the optical properties of anion lattice vacancies, and electrical conduction in  $\alpha$ - $Al_2O_3$ : their relation to radiation-induced electrical degradation. *Journal of Nuclear Materials*, v. 219, p. 202-223, 1995.
- [97] Ghamnia, M.; Jardin, C; Bouslama, M. Luminescent centres F and  $F^+$  in  $\alpha$ -alumina detected by cathodoluminescence technique. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, v. 133, p. 55-63, 2003.
- [98] Hosono, H.; Abe, Y. Photochromism of reduced calcium aluminate glasses. *Materials Research Bulletin*, v. 23, p. 171-176, 1988.
- [99] Hosono, H.; Assada, N.; Abe, Y. Properties and mechanism of photochromism in reduced calcium aluminate glasses. *Journal of Applied Physics*, v. 67, n. 6, p. 2840-2847, 1990.

- 
- [100] Hosono, H.; et al. Long lasting phosphorescence properties of Tb<sup>3+</sup>-activated reduced calcium aluminate glasses. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 10, p. 9541-9547, 1998.
- [101] Kinoshita, T.; Hosono, H. Materials design and example of long lasting phosphorescent glasses utilizing electron trapped centers. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 274, p. 257-263, 2000.
- [102] Solé, J.G.; Bausá, L.E.; Jaque, D. An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids. 1 ed. England: John Wiley & Sons Ltd., 2005.
- [103] Huang, C. Rare earth coordination: fundamentals and applications. 1 ed. Singapore: John Wiley & Sons Ltd., 2010.
- [104] Hussain, N.S.; Santos, J.D.S. Physics and chemistry of rare-earth ions doped glasses. 1 ed. Switzerland: Trans Tech Publications Ltd., 2008.
- [105] Brito, H.F., et al. Luminescence phenomena involving metal enolates. PATAI's Chemistry of functional Groups. John Wiley & Sons, Ltd, 2010.
- [106] Henderson, B.; Imbusch, G.F. Optical Spectroscopy of Inorganic Solids. New York, Oxford University Press, 1989.
- [107] Dejneka, M.; et al. Rare earth-doped glass microbarcodes. *Proceedings of the National Academy of Sciences of United States of America*, v. 100, n. 2, p. 389-393, 2003.
- [108] Blasse, G.; Grabmaier, B.C. Luminescent Materials. 1 ed. Berlin: Springer-Verlag, 1994.
- [109] [9] Chen, D.; et al. Eu<sup>2+</sup>/Eu<sup>3+</sup> dual-emitting glass ceramic for self-calibrated optical thermometry. *Sensors and Actuators B: Chemical*, n. 246, p. 756-760, 2017.
- [110] Dorenbos, P. Anomalous luminescence of Eu<sup>2+</sup> and Yb<sup>2+</sup> in inorganic compounds. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 15, p. 2645-2665, 2003.
- [111] Assadi, A.A.; et al. Spectroscopic properties of Yb<sup>2+</sup> in aluminosilicate glass. *International Journal of Applied Glass Science*, v. 8, n. 3, p.322-328, 2017.



- 
- [112] Engholm, M.; Norin, L.; Aberg, D. Strong UV absorption and visible luminescence in ytterbium-doped aluminosilicate glass under UV excitation. *OptiCS Letters*, v. 32, n. 22, p. 3351-3354, 2007.
- [113] Engholm, M.; Norin, L. The role of charge transfer process for the induced optical losses in ytterbium doped fiber lasers. *Proceedings of SPIE*, v.7195, p. 71950T 1-8, 2009.
- [114] Kunkel, N.; Goldner, P. Recent advances in rare earth doped inorganic crystalline materials for quantum information processing. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, v. 644, p. 66-76, 2018.
- [115] Digonnet, M.J.F. Rare-earth-doped fiber lasers and amplifiers. 2 ed. Boca Raton: CRC Press, 2001.
- [116] Sigel, G.H. Optical absorption of glasses. *Treatise on Materials Science & Technology*, v. 12, p. 5-89, 1977.
- [117] Lee, J. D. Química inorgânica não tão consisa. 5 ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda., 2000.
- [118] Shriver, D.F.; Atkins, P.W. Química inorgânica. 3 ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.
- [119] Tanabe, Y.; Sugano, S. On the absorption spectra of complex ions I. *Journal of the Physical Societ of Japan*, v. 9, n. 5, p. 753-766, 1954.
- [120] Tanabe, Y.; Sugano, S. On the absorption spectra of complex ions II. *Journal of the Physical Societ of Japan*, v. 9, n. 5, p. 766-779, 1954.
- [121] Sugano, S.; Tanabe, Y.; Kamimura, H. Multiplets of transition-metal ions in crystals. 1 ed. New York: Academic Press, 1970.
- [122] Lachheb, R.; et al. Optical absorption and photoluminescence properties of chromium in different host glasses. *Journal of Luminescence*, v. 186, p. 152-157, 2017.
- [123] Causes of color. Disponíveis em <<http://www.webexhibits.org/causesofcolor/6AA.html>>. Acesso em: Maio de 2018.

- 
- [124] PEREIRA, T. O. Uso combinado das espectroscopias de lente térmica e de emissão para determinação da eficiência quântica de fluorescência de soluções. Dissertação de mestrado. UEMS, Dourados, 2019.
- [125] ROCHA, A. C. P. Estudo das Propriedades Ópticas de Vidros Aluminosilicato de Cálcio com Baixa Concentração de Sílica co-dopado com  $Ce^{3+}/Eu^{2+,3+}$  para a obtenção de luz branca. Dissertação de mestrado. UEMS, Dourados, 2012.
- [126] González, R.; et al. Substitucional  $H^{-}$ -ion vibrations in alkaline-earth oxides reduced at high temperatures. *Physical Review B*, v. 24, n. 12, 1981.
- [127] Paul, A. Acid-Base concepts in relation to the structure of borate and silicate glasses. *Transactions of the Indian Ceramic Society*, v. 28, p. 63-81, 1969.
- [128] Bauer, U.; et al. Water and boron speciation in hydrous soda-lime-borate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 423, p. 5867, 2015.
- [129] Davy, J. R. Development of calcium aluminate glasses for use in the infrared spectrum to 5  $\mu m$ . *Glass Technology*, v. 19, n. 2, p. 32-36, 1978.
- [130] Argüelo, Z. P.; Bilac, Bilac, S. A.; et al. On the colour variation of a calcium aluminate glasses. *Glass Technology*, v. 22, n. 4, p. 186-189, 1981.
- [131] Rocha, M.S.F.; Pontuschka, W.M.; et al. Radiation-induced defects in calcium aluminate glasses. *Radiation Effects & Defects in Solids*, v. 158, p. 363-368, 2003.
- [132] Yamashita, M.; et al. Effect of preparation procedure on redox state of iron in soda-lime silicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 354, p. 4534-4538, 2008.
- [133] Ades, C.; Toganidis, T.; Traverse, J.P. High temperature optical spectra of soda-lime-silica glasses and modelization in view of energetic applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 125, p. 272-279, 1990.
- [134] Ookawa, M.; et al. Optical spectroscopic study of lead silicate glasses doped heavily with iron oxide. *Journal of Materials Transactions*, v. 38, n. 3, p. 220-225, 1997.

- 
- [135] Hosono, et al. Novel oxide amorphous semiconductors: transparent conducting amorphous oxides. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 203, p. 334-344, 1996.
- [136] Hugles, A.E.; Pells, G.P. A new colour centre in calcium oxide: possible identification of the  $F_A^+$  centre. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v. 5, p. 2543-2552, 1972.
- [137] Dawson, P.; et al. On the triplet state of  $F_a(\text{Mg})$  centres in calcium oxide. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v. 11, p. 983-987, 1978.
- [138] Henderson, B.; Colette, M.M. Optical detection of magnetic resonance of  $F_A$  and  $F$  centres in  $\text{CaO:Mg}$ . *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v. 13, p. 5811-5822, 1980.
- [139] Florence, J.M.; Glaze, F.W.; et al. Infrared transmittance of some calcium aluminate and germanate glasses. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, v. 55, n. 4, p. 231-237, 1955.
- [140] Hosono, H.; Yamazaki, K.; et al. Dopant-free ultraviolet-sensitive calcium aluminate glasses. *Communications of the American Ceramic Society*, v. 68, n. 11, p. 304-305, 1985.
- [141] Hosono, H.; Abe, Y. An oxygen-effervescent aluminate glasses. *Communications of the American Ceramic Society*, v. 70, n. 3, p. 38-39, 1987.
- [142] Hosono, H.; Yamazaki, K; Abe, Y. Photosensitive characteristics of dopant-free, ultraviolet-sensitive calcium aluminate glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 70, n. 12, p. 867-870, 1987.
- [143] Hosono, H.; Yamazaki, K; Abe, Y. Photosensitive mechanism of dopant-free, ultraviolet-sensitive calcium aluminate glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 70, n. 12, p. 870-873, 1987.
- [144] Hosono, H.; Abe, Y. Photosensitivity and structural defects in dopant-free ultraviolet-sensitive calcium aluminate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 95, p. 717-724, 1987.

- 
- [145] Hosono, H; Kinoshita, T. Long lasting phosphorescence properties of  $Tb^{3+}$ -activated reduced calcium aluminate glasses. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 10, p. 9541-9547, 1998.
- [146] Murata, T.; Torisaka, M; et al. Point defects and chromium (IV) formation mechanism in gallia- and alumina-based oxide glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 81, n. 8, p. 2135-2139, 1998.
- [147] Stef, M.; et al. Influence of various impurities on the optical properties of  $YbF_3$ -doped  $CaF_2$  crystals. *Acta Physica Polonica A*, v. 112, n. 5, 2012.
- [148] Jamalalah, B.C.; Gopal, K.R.; et al. Optical properties of  $Yb^{3+}$ -doped NBSAZB glasses for IR lasers. *Journal of Luminescence*, v. 187, p. 378-382, 2017.
- [149] Xia, C.; et al. Luminescence of  $Yb^{2+}$ ,  $Yb^{3+}$  co-doped silica glass for white light source. *Optical Materials*, v. 34, p. 769-771, 2012.
- [150] Wang, Y.; Zhou, X.; et al. Broadband near-infrared down-shifting by Yb-O charge transfer band in  $Yb^{3+}$  singly doped tellurite glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 99, n. 1, p. 115-120, 2016.
- [151] Ollier, N.; et al. Evolution of  $Yb^{3+}$  environment and luminescence properties under ionizing irradiation in aluminoborosilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 357, p. 1037-1043, 2017.
- [152] Murata, T; et al. Compositional dependence of the valency state of Cr ions in oxide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 220, p. 139-146, 1997.
- [153] Malyarevich, A.M.; et al. Absorption, emission and absorption saturation of  $Cr^{4+}$  ion in calcium aluminate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 351, p. 3551-3555, 2005.
- [154] Koepke, Cz.; et al. Excited state spectroscopy of chromium ions in various valence states in glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 341, p. 19-27, 2002.

- 
- [155] Batchelor, C.; et al. Enhanced room-temperature emission in Cr<sup>4+</sup> ions containing alumino-silicate glasses. *Applied Physics Letters*, v. 82, n. 23, p. 4035-4037, 2003.
- [156] Lunkin, S.P.; et al. Absorption spectrum of tetravalent chromium in glasses. *Optics and Spectroscopy*, v. 25, p. 323-324, 1968.
- [157] Padlyak, B.V.; et al. Synthesis, EPR and optical spectroscopy of the Cr-doped tetraborate glasses. *Optical Materials*, v. 34, p. 2112-2119, 2012.
- [158] Duffy, J.A.; Ingram, M.D. An interpretation of glass chemistry in terms of the optical basicity concept. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 21, p. 373-410, 1976.
- [159] Nanba, T. Characterization of glasses based on basicity. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, v. 119, n. 10, p. 720-725, 2011.
- [160] Andrews, L.J.; Lempicki, A.; McCollum, B.C. Spectroscopy and photo-kinetics of chromium (III) in glass. *The Journal of Chemical Physics*, v. 74, n. 10, p. 5526-5538, 1981.
- [161] Kisilev, A.; Reisfeld, R. Spectral characteristics and fluorescence quantum efficiencies of Cr(III) in phosphate and silicate glasses with Li and Be modifiers. **Solar Energy**, v. 33, n. 2, p. 163-169, 1984.