



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE FÍSICA – CCEN
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

BISMARCK COSTA LIMA

**Estudo da Conversão Descendente de
Frequência com Íons de Tb^{3+}/Yb^{3+} , Eu^{3+} e Er^{3+} para
Aplicações Fotovoltaicas**

Recife
2015

BISMARCK COSTA LIMA

**Estudo da Conversão Descendente de Frequência com
Íons de Tb^{3+}/Yb^{3+} , Eu^{3+} e Er^{3+} para Aplicações Fotovoltaicas**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador:
Prof. Dr. Anderson Stevens Leonidas Gomes
Universidade Federal de Pernambuco

Recife
2015

Catálogo na fonte
Bibliotecária Joana D'Arc Leão Salvador CRB4-532

L732e Lima, Bismarck Costa.
Estudo da conversão descendente de frequência com íons de Tb^{3+}/Yb^{3+} ,
 Eu^{3+} e Er^{3+} para aplicações fotovoltaicas / Bismarck Costa Lima. – Recife:
O Autor, 2015.
73 f.: fig., tab.

Orientador: Anderson Stevens Leonidas Gomes.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco.
CCEN. Física, 2015.
Inclui referências.

1. Óptica. 2. Células solares. 3. Terras raras. I. Gomes, Anderson
Stevens Leonidas, (Orientador). II. Título.

535.2

CDD (22. ed.)

UFPE-FQ 2015-16

Bismarck Costa Lima

**Estudo da Conversão Descendente de Frequência com
Íons de Tb^{3+}/Yb^{3+} , Eu^{3+} e Er^{3+} para Aplicações Fotovoltaicas**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovada em: 13/04/2015.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Anderson Stevens Leônidas Gomes
Orientador
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Luis Arturo Gómez Malagón
Examinador Externo
Universidade de Pernambuco

Prof^a Dr^a Luciana Reyes Pires Kassab
Examinadora Externa
Centro Estadual de Educação
Tecnológica Paula Souza

Dedico este trabalho aos meus pais, pela força e incentivo durante esta jornada. E todos que contribuíram para minha formação.

Agradeço

- Ψ A meus pais, Eliana Rodrigues da Costa e Erivelton Costa Lima, por todo apoio prestado durante esta jornada.
- Ψ Ao Prof. Dr. Anderson S. L. Gomes, pelo empenho e dedicação como orientador durante este mestrado.
- Ψ Ao Prof. Dr. Luis Arturo Gómez Malagón, pelo auxílio prestado durante a realização deste trabalho.
- Ψ À Dra. Mariana Torres Carvalho pelas várias ajudas durante todo o mestrado.
- Ψ A Deus por ter me dado o dom de pensar.
- Ψ Ao grupo LABFÓTON.
- Ψ Aos amigos de trabalho pelo convívio por todos esses anos, e que contribuíram diretamente à minha vida acadêmica:
- Ψ Aos membros da banca por terem aceito o convite.
- Ψ Ao CNPq, pela bolsa de mestrado.
- Ψ À Universidade Federal de Pernambuco - UFPE.

*Certo, eu não duvido, a vida achou um barato eu ter
nascido. (Autor: Ziraldo)*

RESUMO

Células solares apresentam-se como uma alternativa viável para a geração de energia limpa e renovável pela sua capacidade de conversão da energia solar em elétrica através do efeito fotovoltaico. Entretanto, um dos fatores limitantes na utilização deste tipo de energia tem sido a incompatibilidade espectral, a qual implica que apenas uma determinada parte do espectro solar seja efetivamente utilizado no processo de conversão fotovoltaica. Entre os diversos materiais fotônicos, pesquisas em materiais dopados com íons de Terras Raras capazes de realizar a conversão de fótons de infravermelho para visível-UV ou vice-versa tem sido realizadas. Em aplicações fotovoltaicas, este efeito pode melhorar a coleta da radiação solar. Para a realização desta tarefa dois mecanismos são utilizados: Conversão Ascendente de Frequência e Conversão Descendente de Frequência. Este trabalho teve como objetivo estudar as propriedades espectroscópicas e o mecanismo de Conversão Descendente de Frequência em vidros dopados com os íons de Terras Raras Tb^{3+}/Yb^{3+} , Eu^{3+} e Er^{3+} , e verificar suas possíveis aplicações no melhoramento da eficiência de células solares. A mesma matriz hospedeira foi utilizada. O estudo das propriedades espectroscópicas foi realizado através de medidas de absorção, luminescência e evolução temporal da luminescência. Observamos o processo de conversão descendente de frequência com emissão no infravermelho, região que as células solares de silício cristalino possuem maior eficiência, com excitação em 355nm, que promoveu uma maior eficiência, e 482nm. Em seguida, para as matrizes dopadas com íons de Tb^{3+}/Yb^{3+} , foi determinado o mecanismo gerador do processo de conversão descendente de frequência e a eficiência de transferência de energia. Foi obtida uma eficiência de transferência de energia máxima de 112,7%. Para as matrizes dopadas com Eu^{3+} e Er^{3+} foram realizadas medidas de luminescência com excitação via laser de 482nm. Como aplicação, foram realizadas medidas elétricas, para células convencionais de Si e GaP, usando como fonte de radiação um simulador solar com filtro AM 1.5. Os resultados foram avaliadas na presença e ausência dos vidros dopados com íons de Terras Raras na superfície da célula solar. Foi observado um aumento na eficiência de conversão fotovoltaica das células de silício cobertas pelos vidros dopadas com 1% Tb^{3+} e 1% Eu^{3+} em relação a matriz sem dopagem.

Palavras chaves: Conversão descendente de energia. Células solares. Terras Raras.

ABSTRACT

Solar cells are shown as a viable alternative for generation renewable and clean energy due their ability of converter solar power in electric power by the photovoltaic effect. However, one of the limitant facts to use photovoltaic devices to make electricity is spectral mismatch, that implies only a specific range of solar spectrum is effectively used in the process of photovoltaic conversion. Between the several photonics devices, research in Rare Earth ions doped materials able to do the conversion of infrared photons in visible-UV photons or the opposite have been performed. In photovoltaic applications, this effect can enhance the harvesting of solar light. To realize this task two mechanism are used: Frequency up-conversion and frequency down-conversion. This work had the goal of study the spectroscopic properties and the Frequency Down-conversion mechanism in Tb^{3+}/Yb^{3+} , Eu^{3+} and Er^{3+} Rare Earth doped glasses, and check their possible applications to enhance solar cell efficiency. The same host matrix are used. The spectroscopic study was realized by luminescence, absorption, and temporal evolution luminescence measurements. We observe the frequency down-conversion and infrared emission, zone that crystalline silicon solar cell have the best efficiency, with 355nm excitation, that promote the best efficiency, and 482nm excitation. Then, for host matrix doped with Tb^{3+}/Yb^{3+} ions, was determined the generation mechanism of frequency down-conversion and energy transfer efficiency. The major energy transfer efficiency was 112,7%. For host matríz doped with Eu^{3+} and Er^{3+} ions, was realized luminescence measurements with 482nm excitaion. Was realized electric measurements as applications in Si and GaP cells, solar simulator with AM 1.5 filter was used as radiation source. The results were evaluated with and without Rare Earth ions doped glasses on the surface of solar cell. We observed the enhancement of photovoltaic conversion when the silicon solar cell are covered with by glasses doped with 1% Tb^{3+} and 1% Eu^{3+} with respect to matrix covered.

Keywords: Energy down-conversion. Solar cells. Rare earth.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	– Diagrama dos níveis de energia para algumas Terras Raras trivalentes, reproduzido de [1], em destaque as emissões em 488nm e 545nm do Tértbio e 980nm do Itérbio.	20
Figura 2	– Diagrama dos níveis de energia do íon de Tb^{3+} . As linhas pontilhadas representam decaimento multifonon (DM).	21
Figura 3	– Diagrama dos níveis de energia do íon de Yb^{3+}	22
Figura 4	– Diagrama dos primeiros níveis de energia do íon de Eu^{3+}	23
Figura 5	– Diagrama dos primeiros níveis de energia do íon de Er^{3+}	24
Figura 6	– Esquema da utilização de materiais conversores de frequência em fotovoltaicos.	24
Figura 7	– (a), (b), e (c) representação esquemática de possíveis níveis de energia utilizados no processo de fotoluminescência Stokes, as linhas curvas pretas representam decaimento não radiativo. (d) Deslocamento Stokes, em azul espectro de luz absorvida por determinado material, e em vermelho espectro emitido. A energia $E = h\nu$ (ν frequência) dos fótons emitidos é menor que as dos fótons absorvidos.	26
Figura 8	– (a), (b), e (c) representação esquemática de possíveis níveis de energia utilizados no processo de fotoluminescência Anti-Stokes, as linha curva preta representa absorção de energia via fônons. (d) Deslocamento Anti-Stokes, em vermelho espectro de luz absorvida por determinado material, e em azul espectro emitido. A energia $E = h\nu$ dos fótons emitidos é maior que as dos fótons absorvidos.	27
Figura 9	– Esquema dos processos de conversão ascendente de energia. As linhas solidas representam absorção e emissão e as pontilhadas decaimento multifônons e excitação por relaxação cruzada. Absorção de estado excitado em (a), (b) absorção de dois fótons, (c) Transferência de energia cooperativa, (d) Transferência de energia sequencial e em (d) Relaxação Cruzada.	28
Figura 10	– Esquema dos processos de conversão descendente de energia, (a) emissão em cascata, (b) transferência de energia cooperativa, (c) transferência de energia assistida por fônons, (d) Transferência de energia sequencial e em (d) Relaxação Cruzada. As linhas solidas representam absorção e emissão e as pontilhadas decaimento multifônons e decaimento e excitação por relaxação cruzada.	30
Figura 11	– Diagramas de níveis de energia para o sistema Tb^{3+} - Yb^{3+} . Reproduzido de J. Appl. Phys. 110, 113503 (2011) [2]	32
Figura 12	– Mecanismos de transferência de energia cooperativa e em duas etapas proposto por <i>Duan et. al.</i> em amostras dopada com $Tb^{3+}+Yb^{3+}$. Reproduzido OPTICS LETTERS, Vol. 37, No. 4 [3].	34

Figura 13	– Diagrama mostrando como a célula solar foi coberta pelos vidros dopados com Terras Raras. Também são mostradas as possíveis perdas. Reproduzido Optical Materials 34 (2012) 901-905 [4].	38
Figura 14	– Em (a) espectro de absorção dos vidro dopados com Terras Raras, e em (b) medidas de E.Q.E para a célula solar coberta pelos vidros. Reproduzido Optical Materials 34 (2012) 901-905 [4].	38
Figura 15	– Foto de três das amostras utilizadas. Da esquerda para direita: matriz, matriz dopada com 3%Tb ³⁺ e co-dopada com 2%Tb ³⁺ +7%Yb ³⁺	40
Figura 16	– Esquema do arranjo experimental utilizado com excitação de 355nm.	41
Figura 17	– Influência do ganho nas medidas de evolução temporal do laser de 355nm refletido sobre uma amostra.	42
Figura 18	– Esquema do arranjo experimental utilizado com excitação de 482nm.	42
Figura 19	– Efeito de provocado pela alta taxa de repetição nas medidas de evolução temporal.	43
Figura 20	– Esquema do arranjo experimental utilizado para montar um laser de corante utilizando como meio de ganho um corante coumarina 480 dissolvido em etanol e bombeado pelo terceiro harmônico de um laser de Nd:YAG operando a 5Hz.	44
Figura 21	– Emissão laser devido a coumarina diluída em etanol e fluorescência de duas das amostras em estudo sob excitação do mesmo laser.	44
Figura 22	– Espectro de absorbância das amostras TOZO com e sem dopagem. Em (a) espectro da região de interesse 400nm a 2500nm. Em (b) uma melhor visualização para a transição ² F _{7/2} → ² F _{5/2} do Itérbio e em destaque a transição ⁷ F ₆ → ⁵ D ₄ do Térbio.	46
Figura 23	– Diagramas de Dieke para o íon trivalente de Térbio esquematizando os dois processos de excitação utilizados neste trabalho. (a) através de excitação com fonte de luz de 355nm o sistema é excitação para o estado ⁵ L ₉ e em seguida decai não radiativamente para o estado ⁵ D ₃ , a partir deste estado o sistema pode decair radiativamente para os níves ⁷ F _{<i>i</i>} ou não-radiativamente para o estado ⁵ D ₄ através de relaxação cruzada e decaimento multifônons. (b) através de excitação com fonte de luz de 482nm os íons de Térbio são excitados para o estado ⁵ D ₄ para então decair com a emissão de fótons para os estados ⁷ F _{<i>i</i>}	47
Figura 24	– Espectro de luminescência paras as amostras de 85TeO ₂ -15ZnO (TOZO) dopadas com íons de Tb ³⁺ com excitação via terceiro harmônico do laser de Nd:YAG taxa de repetição de 20Hz.	48
Figura 25	– Espectro de luminescência paras as amostras de 85TeO ₂ -15ZnO (TOZO) dopadas com íons de Tb ³⁺ com excitação via laser de 482nm (transição ⁷ F ₆ → ⁵ D ₄) com taxa de repetição de 1000Hz (50mW). Em destaque azul as transições de menor intensidade aumentadas ×10	49

Figura 26	– Diagrama esquematizado dois dos possíveis processos de transferência de energia nos sistemas de estudo. Transferência de energia cooperativa linhas contínuas, e transferência de energia por nível virtual linhas tracejadas.	50
Figura 27	– Medidas luminescência na região do visível referente as transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6,5,4,3}$ do Tb^{+3} com foto excitação de 355nm.	51
Figura 28	– Medidas de luminescência para as amostras com 1% Tb_2O_3 (a), 2% Tb_2O_3 (b) e 3% Tb_2O_3 (c) com diferentes concentrações de Yb^{3+} com excitação via laser de 482nm.	52
Figura 29	– Luminescência devido ao vidro dopado com íons de Európio utilizando como excitação laser de 482nm.	53
Figura 30	– Luminescência devido ao vidro dopado com íons de Érbio utilizando como excitação laser de 482nm.	53
Figura 31	– Luminescência no infravermelho próximo das amostras em estudo com excitação com laser de 355nm, observa-se a maior emissão para as amostras de 5% de Térbio.	54
Figura 32	– Fluorescência no infravermelho próximo das amostras em estudo com excitação com laser de 482nm. As amostras com 5% Yb^{3+} possuem maior emissão.	55
Figura 33	– Gráficos da intensidade de fluorescência em função da potência de excitação. Na parte (a), gráfico $log \times log$, as curvas sólidas representam o ajuste apropriado da função $I \propto P^n$, onde P é a potência de excitação. E em (b), gráfico em escala linear, está a proporção dos diferentes mecanismos geradores da transferência de energia utilizando a expressão proposta por <i>Duan et. al.</i> [2].	56
Figura 34	– Medidas de evolução temporal (a) com excitação via laser de 355nm o monitoração 545nm e em destaque comportamento dos tempos de vida em função da concentração de Itérbio. Em (b) eficiência quântica e eficiência de transferência de energia em função da concentração de Itérbio.	57
Figura 35	– Medidas de evolução temporal normalizadas para as amostras com 1% Tb_2O_3 em (a), com 2% Tb_2O_3 em (b) e 3% Tb_2O_3 em (c). Foi utilizada excitação via laser de 355nm e foi monitorada a emissão referente a 545nm.	58
Figura 36	– Medidas de evolução temporal (a) com excitação via laser de 482nm o monitoração 545nm. Em (b) eficiência quântica e eficiência de transferência de energia em função da concentração de Itérbio.	60
Figura 37	– Diagramas das banda de valência e condução numa junção $p - n$ e esquematização do efeito fotovoltaico.	63
Figura 38	– Foto do simulador solar em (a) e do vidro sobre a célula conectada num protoboard em (b).	64
Figura 39	– Modificação do espectro solar utilizando vidros TOZO dopado com íons de Terras Raras.	66

Figura 40	–Curvas $I \times V$ e $P \times V$ obtidas durante as caracterizações elétricas da célula solar coberta pelos vidros dopados com íons de Terras Raras.	67
Figura 41	–Variação no espectro de transmissão do simulador solar em função da espessura da amostra.	68
Figura 42	–Curva $I \times V$ e $P \times V$ para a célula de silício coberta pelas amostras dopadas com íons trivalentes de Európio e Erbó	69
Figura 43	–Variação no espectro de transmissão através do vidro sem dopagem e do vidro dopado com íons de Eu^{3+} e Er^{3+}	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Espessura das amostras utilizadas.	39
Tabela 2 – Tempos de vida médio e propriedades de transferência de energia com excitação de 355nm.	59
Tabela 3 – Tempos de vida médio e propriedades de transferência de energia com excitação de 482nm.	60
Tabela 4 – Parâmetros elétricos obtidos para uma célula solar de Si.	65
Tabela 5 – Parâmetros elétricos obtidos para uma célula solar de GaP.	65
Tabela 6 – Eficiência de conversão fotovoltaica obtidas durante o estudo do efeito da espessura das amostras com 1% de Téribio.	67
Tabela 7 – Eficiências de conversão fotovoltaica quando a célula solar é coberta pela matriz sem dopagem e matriz dopada com Eu^{3+} ou Er^{3+}	68

SUMÁRIO

1	Introdução	16
2	Fotoluminescência em íons de Terras Raras.	19
2.1	Íons de Terras Raras	19
2.1.1	Íon de Tértbio.	21
2.1.2	Íon de Itérbio	22
2.1.3	Íon de Európio	23
2.1.4	Íon de Érbio	23
2.2	Fotoluminescência	24
2.2.1	Deslocamento Stokes e Anti-Stokes	25
2.2.2	Conversão de frequência em Íons de Terras Raras.	27
2.2.3	Conversão Ascendente de Energia (CAE)	28
2.2.4	Conversão Descendente de Energia (CDE)	29
2.3	Transferência de Energia entre os íons de Tb^{3+} e Yb^{3+}	31
2.4	Conversão de frequência e dispositivos fotovoltaicos	36
3	Materiais e Métodos	39
3.1	Arranjos Experimentais	40
3.1.1	Medidas de luminescência e evolução temporal sob excitação de 355nm	40
3.1.2	Medidas de luminescência e evolução temporal e curvas de potência com excitação de 482nm	41
3.1.3	Laser de corante:	43
4	Resultados Espectroscópicos	45
4.1	Medidas Espectroscópicas	45
4.1.1	Absorbância	45
4.1.2	Medidas de Luminescência: Amostras dopadas com Tértbio	46
4.1.2.1	Excitação com 355nm	47
4.1.2.2	Excitação com 482nm	48
4.2	Medidas de luminescência: Amostras co-dopadas com Tértbio e Itérbio	49
4.2.0.3	Excitação com 355nm.	50
4.2.0.4	Excitação com 482nm.	51
4.3	Emissão das amostras dopadas com Európio e Érbio	52
4.4	Emissão no Infravermelho Próximo: Conversão Descendente de Frequência.	54

4.5	Mecanismo de Transferência de Energia	55
4.6	Medidas de Evolução Temporal	57
4.7	Resumo das medidas espectroscópicas	60
5	Aplicações:	62
5.1	Células Solares	62
5.1.1	Aplicações dos vidros de $\text{TeO}_2\text{-ZnO:Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	64
5.2	Aplicações das amostras dopadas com Európio e Érbio.	67
6	Considerações Finais	70
	Referências	72

1 INTRODUÇÃO

Atualmente tem sido de interesse para a sociedade a busca por fontes energéticas renováveis, com menos impactos ambientais e de baixo custo. A energia solar tem atraído bastante atenção, por ser uma fonte energética inesgotável na escala de vida terrestre, capaz de ceder para a terra em 1 hora a energia utilizada pelos humanos durante um ano [5]. As células solares são uma alternativa atrativa para a coleta desta energia, pela sua capacidade de converter a radiação solar em energia elétrica. Para que haja viabilidade econômica de sua utilização, pesquisas no desenvolvimento de células solares devem buscar por materiais de baixo custo e que possuam uma alta eficiência na conversão fotovoltaica. Entretanto existe a dificuldade de realizar esta união. A maioria dos dispositivos fotovoltaicos são fabricados à base de Silício, que possui boa resposta a uma faixa específica do espectro eletromagnético. O que depende da diferença de energia (E_g , do acronimo em inglês *energy band gap*) entre a banda de valência e de condução do material. Para o Silício cristalino este valor é de $E_g = 1,1\text{eV}$, e sua melhor resposta está para a faixa de 900nm-1100nm. Entretanto o espectro solar padrão AM 1.5G está na faixa de 280nm-2500nm possuindo maior intensidade em $\sim 488\text{nm}$. Isto faz com que a radiação solar não seja utilizada eficientemente na conversão fotovoltaica, gerando perdas energéticas.

Diversos artigos científicos tem discutido materiais capazes de realizar a conversão dos fótons incidentes, do UV para visível e infravermelho, e vice-versa [6–10]. Estes processos aplicados à conversão fotovoltaica podem diminuir as perdas energéticas devido a incompatibilidade espectral. Dois mecanismos existentes podem ser utilizados para realizar a conversão espectral e podem ser aplicados na conversão fotovoltaica:

1. **Conversão Ascendente de Energia - CAE:** Ou conversão ascendente de frequência. É um processo no qual dois ou mais fótons de menor energia são convertidos em um fóton de maior energia. Para as aplicações fotovoltaicas sistemas capazes de realizar a CAE iriam trabalhar com fótons com energia menor que E_g . Convertendo-os em fótons com energia equivalente a E_g . Então passaria-se a utilizar uma energia que antes era perdida [6–9].

2. **Conversão Descendente de Energia - CDE:** Ou conversão descendente de frequência. É um processo no qual fótons de alta energia são convertidos em um ou mais fótons de menor energia. Na conversão fotovoltaica este processo iria atuar com fótons com energia muito maior que E_g . Isto iria diminuir as perdas devido a dissipação do excesso de energia absorvida, convertendo a radiação solar da região espectral onde as células possuem menor resposta para a região de melhor resposta. Além disso, a dissipação de energia devido a absorção de fótons com energia muito maior que E_g pode ocorrer através de termalização do dispositivo. O aumento da temperatura em células solares gera a diminuição da sua tensão máxima fornecida, tendo como consequência a diminuição de sua eficiência. Neste caso um material capaz de realizar a CDE é colocado entre a célula solar e a fonte de luz. [6, 9, 10].

A conversão descendente de frequência assim como a conversão ascendente de frequência tem sido observada em diferentes matrizes dopadas mutuamente com íons trivalentes de Terras Raras, e estes mecanismos tem sido propostos como possíveis conversores espectrais que visem melhorar a eficiência de células solares. Neste trabalho realizamos o estudo espectroscópico de amostras de vidros telureto, co-dopadas com íons trivalentes de Tértbio e Itértbio em diferentes concentrações, e com Európio e Érbio. O objetivo desta pesquisa foi *realizar estudo espectroscópico do processo de Conversão Descendente de Energia em amostras de vidros telureto (85TeO₂-15ZnO) dopadas com íons de Terras Raras para aplicações fotovoltaicas*. Os objetivos específicos foram realizar medidas de absorvância; Analisar o processo de Conversão Descendente de Energia nas amostras dopadas com Tb³⁺, Eu³⁺ e Er³⁺, e co-dopadas com Tb³⁺/Yb³⁺, através de medidas de luminescência no visível e infravermelho; Determinar o processo e a eficiência de transferência de energia entre os íons trivalentes de Tértbio e Itértbio; Verificar possíveis aplicações para dispositivos fotovoltaicos, através de caracterizações elétricas de células solares.

Esta dissertação segue a seguinte estrutura: No capítulo 1 apresentamos conceitos básicos de luminescência nos íons de TR em estudo, com foco nos processos de conversão de frequência. Em particular estudaremos os mecanismos geradores destes processos; Em seguida são apresentados os materiais e os arranjos experimentais utilizados. Nesta seção também será apresentado o sistema de uma laser de corante montado e as razões pelas quais não o utilizamos neste trabalho; No

terceiro capítulo apresentamos as análises espectroscópicas realizadas, primeiramente apresenta-se a análise das medidas de absorvância das amostras dopadas com íons de Tb^{3+} e Yb^{3+} . Em seguida são apresentadas medidas de luminescência dos vidros dopados com os íons de Terras Raras em estudo. A influência da concentração dos íons trivalentes de Térbio e Itérbio é analisada através de medidas de luminescência e evolução temporal da luminescência. A dependência da luminescência com a potência de excitação foi estudada. O mecanismo gerador do processo de CDE foi estimado tendo como base o trabalho de *Q. Duan, et. al.* [2]; Em seguida, aplicações do processo de conversão ascendente e descendente de frequência na conversão fotovoltaica, e as medidas elétricas em células solares são apresentadas. Então finalizamos com as considerações finais.

2 FOTOLUMINESCÊNCIA EM ÍONS DE TERRAS RARAS.

2.1 Íons de Terras Raras

Terras Raras são elementos químicos da família dos lantanídeos, mais Ítrio e Escândio. Apesar do nome, Terras Raras, estes materiais são em sua maioria abundantes em relação a outros elementos, e a origem deste termo refere-se à dificuldade que era de se isolar estes do seu mineral. Por exemplo, a quantidade de Lantânio chega a ser duas ordens de grandezas maior que a prata e cinco maior que o ouro em porcentagem por peso. No Brasil monazita é um mineral utilizado para obtenção de Terras Raras. No mundo existem cerca de 200 minerais cuja concentração de Terras Raras variam de 20 a 300 partes por milhão. Os maiores depósitos destes elementos estão na China (*Bayan Obo deposit*), Estados Unidos e Austrália. Os elementos de Terras Raras são comumente encontrados na sua forma trivalentes e são bastante aplicados na indústria de alta tecnologia [11–14].

As principais características destes íons está na sua variedade dos níveis de energia, permitindo gerenciar diferentes faixas do espectro eletromagnético nos processos de absorção e emissão. G. H Dieke e H. M. Crosswhite (1963) mediram os níveis de energia de íons de Terras Raras divalentes e trivalentes (diagramas de Dieke) [1].

Os níveis de energia dos íons trivalentes foram obtidos através dos espectros de fluorescência e absorção de cristais dopados com Terras Raras. Na Figura 1 é apresentado o diagrama dos níveis energéticos para algumas Terras Raras trivalentes. Estes apresentam uma boa variedade de níveis, possibilitando trabalhar com espectros que vão do ultravioleta ao infravermelho. Em destaque estão as transições dos íons utilizados neste trabalho.

Terras Raras tem sido bastante aplicadas em mecanismos Conversão Ascendentes (CAE) e Conversão Descendente de Energia (CDE). Neste trabalho focamos no estudo da CDE nos íons de Tb^{3+} e Yb^{3+} .

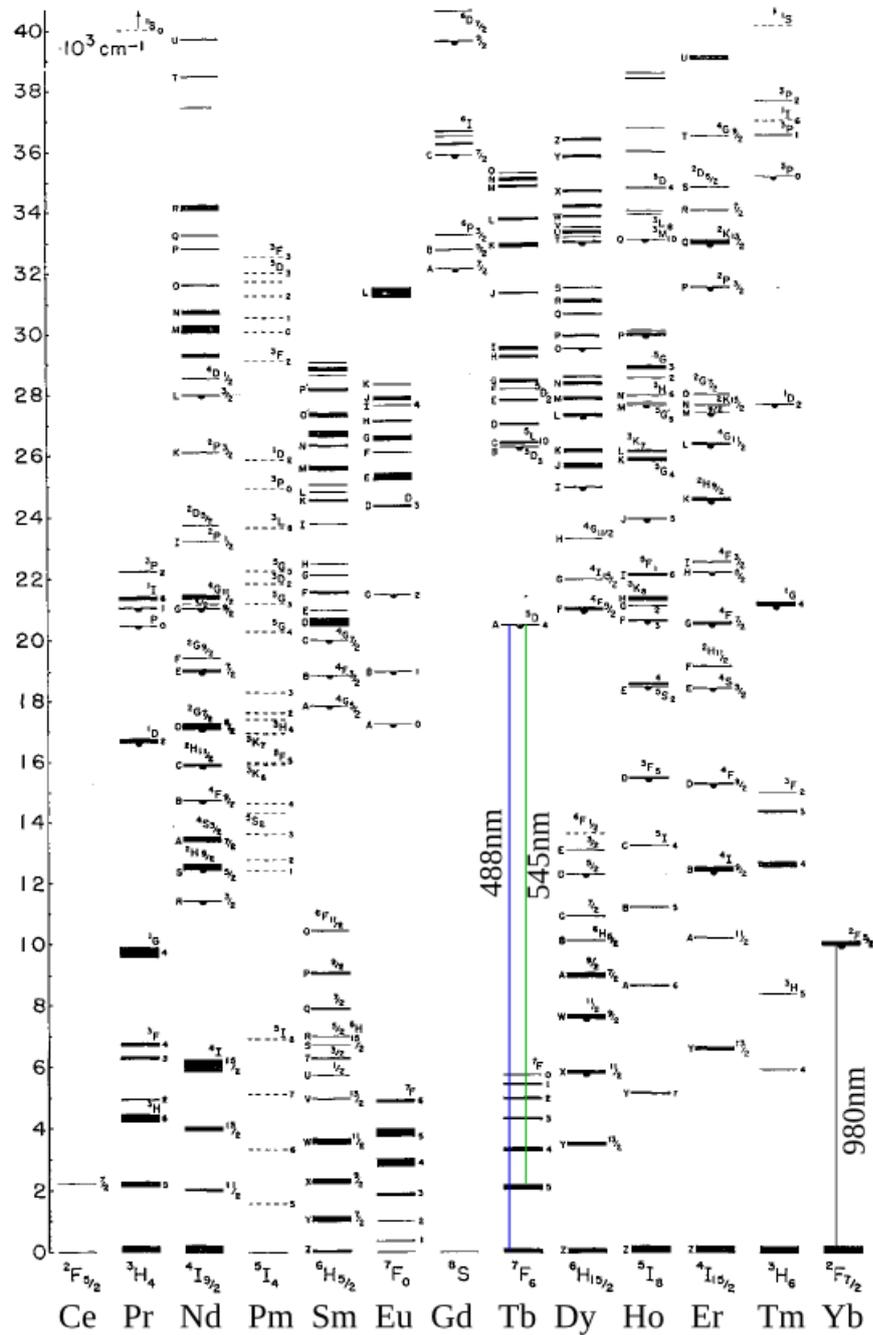


Figura 1: Diagrama dos níveis de energia para algumas Terras Raras trivalentes, reproduzido de [1], em destaque as emissões em 488nm e 545nm do Têrbio e 980nm do Itêrbio.

2.1.1 Íon de Térbio.

O íon de Térbio possui número atômico 65 e configuração eletrônica no estado fundamental $[\text{Xe}]4f^9,6s^2$. Este pertence a classe de Terras Raras pesadas [11], e está entre os íons de Terras Raras realmente raros. O Tb^{3+} é mais comum na forma trivalente com configuração eletrônica do estado fundamental $[\text{Xe}]4f^8$. O seu primeiro estado excitado está no visível em aproximadamente 485nm correspondendo a transição ${}^7F_5 \rightarrow {}^5D_4$.

A Figura 2 apresenta o diagrama dos níveis de energia para o Térbio [1,15]. O Tb apresenta uma rica estrutura energética principalmente na região do visível, e uma banda de energia proibida entre os estados 5D_4 e 7F_0 de aproximadamente $15 \times 10^3 \text{cm}^{-1}$, que é bem maior que a de algumas matrizes, como as de telureto, calcogenetos e a base de Iodo [10]. Isto faz com que praticamente não haja relaxação deste estado excitado por emissão de fônons pelas matrizes.

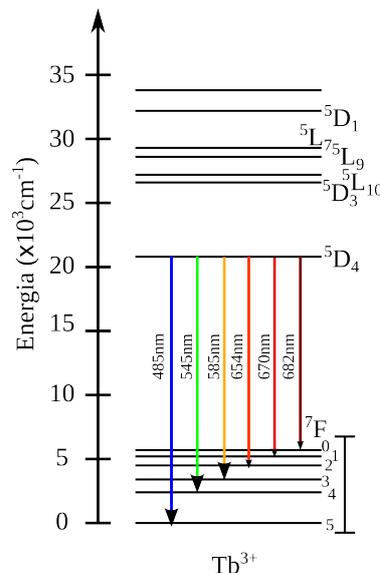


Figura 2: Diagrama dos níveis de energia do íon de Tb^{3+} . As linhas pontilhadas representam decaimento multifonon (DM).

Pesquisas tem utilizado íons de Tb^{3+} em processos que envolvam conversão descendente e ascendente de energia em amostras dopadas mutuamente com Tb^{3+} e Yb^{3+} [2, 16, 17], pois a energia de emissão em 545nm do Térbio é, de forma aproximada, equivalente ao dobro da energia utilizada para excitar o Itérbio. Isto abre a possibilidade de emissão de dois fótons de menor energia devido a absorção de um fóton de maior energia.

2.1.2 Íon de Itérbio

O íon de Itérbio possui número atômico 70 e configuração eletrônica do estado fundamental $[\text{Xe}]4f^{14}6s^2$. Ele também pertence a classe de Terras Raras pesadas [11]. Na sua forma trivalente possui a configuração eletrônica do estado fundamental $[\text{Xe}]4f^{13}$. O seu primeiro estado excitado está na região do infravermelho próximo em aproximadamente 980nm correspondendo a transição ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$. A Figura 3 apresenta o diagrama dos níveis de energia do Itérbio que participam da transição no infravermelho próximo. Este é composto por apenas dois níveis, o fundamental

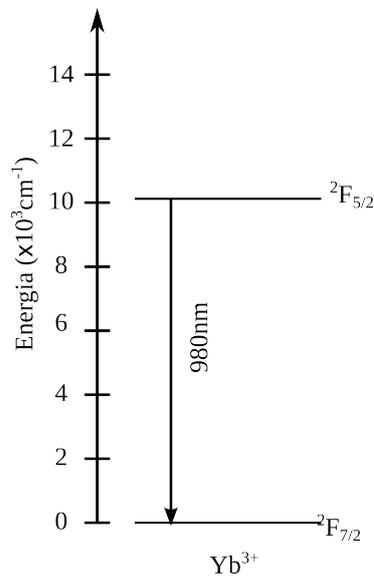


Figura 3: Diagrama dos níveis de energia do íon de Yb^{3+} .

e o excitado, com transição por volta de 980nm. Os demais níveis não são apresentados pois estão no ultravioleta distante. Trabalhos tem reportando a conversão ascendente de energia com a utilização do íon de Itérbio como íon doador em sistemas co-dopados, a sua utilização ocorre devido a sua grande seção de choque de absorção [15, 17, 18]. Outro fator importante deste íon, e que combina com os objetivos deste trabalho, é a utilização do Itérbio como íon aceitador no processo de conversão descendente de energia. O Yb^{3+} possui banda de emissão que é equivalente à região de melhor eficiência de células solares de silício cristalino [6, 15, 16].

2.1.3 Íon de Európio

Európio é um íon trivalente da família dos lantanídeos, possui numero atômico 63 com configuração eletrônica do estado fundamento $[\text{Xe}]4f^76s^2$. É mais comumente encontrado em sua forma trivalente com configuração eletrônica do estado fundamental $[\text{Xe}]4f^6$. O Európio possui níveis de energia que geram emissão visível, e uma de suas aplicações é em processo de conversão ascendente de energia atuando como íon aceitador, e para o íon doador tem-se, por exemplo, o Yb^{3+} [19]. A Figura 4 apresenta o diagrama dos níveis de energia do Eu^{3+} que são utilizados neste trabalho.

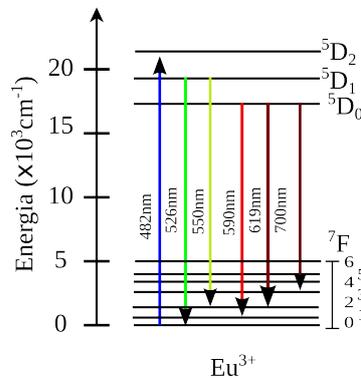


Figura 4: Diagrama dos primeiros níveis de energia do íon de Eu^{3+} .

2.1.4 Íon de Érbio

O Érbio possui número atômico 68 e configuração eletrônica do estado fundamental $[\text{Xe}]4f^{12}6s^2$ e é encontrado de forma mais frequente em sua forma trivalente. Este elemento possui uma boa variedade de níveis energéticos que vão do ultravioleta e visível ao infravermelho próximo [20]. O Er^{3+} foi o primeiro íon a apresenta conversão ascendente de energia, e este possui uma boa aplicação em sistemas amplificadores [21]. Os níveis de energia do Érbio de importância no nosso trabalho estão apresentados na Figura 5.

O Érbio apresenta a transição $^4\text{I}_{14} \rightarrow ^4\text{I}_{13}$ referente à absorção em aproximadamente 1555nm, fótons com este comprimento de onda não possuem energia suficiente para serem convertidos em energia elétrica através do efeito fotovoltaico, gerando perdas por transparência. Para aproveitar esta energia o mecanismo de conversão ascendente de frequência pode ser utilizado, e vidros do-

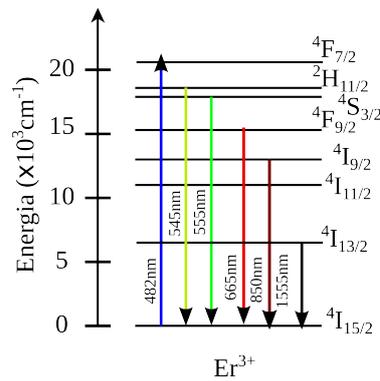


Figura 5: Diagrama dos primeiros níveis de energia do íon de Er³⁺.

pados com íons de Er³⁺ são uma alternativa para realizar tal tarefa, a qual consistiria em colocar o material conversor de frequência atrás da célula solar, e uma camada refletora após o material conversor de frequência. Na Figura 6 é esquematizado como seria a utilização do processo de conversão ascendente e descendente de energia para melhorar a coleta solar por um dispositivo fotovoltaico.

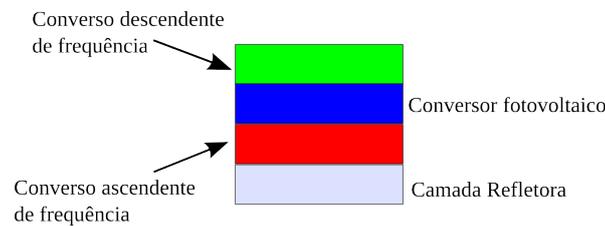


Figura 6: Esquema da utilização de materiais conversores de frequência em fotovoltaicos.

2.2 Fotoluminescência

Os materiais são formados por átomos, os quais possuem cargas elétricas distribuídas em níveis de energia. Quando estas cargas estão em seus respectivos níveis de menor energia, o sistema está em seu estado fundamental. Após a absorção de energia podem ocorrer transições de um nível ao outro. Esta transição, ou excitação eletrônica, ocorre devido a absorção de energia eletromagnética. Ou seja, após um átomo absorver um fóton com energia $E = h\nu$, ressonante com a diferença de energia entre o estado fundamental E_1 e o excitado E_2 envolvido na transição, onde h é a constante de Planck e ν é a frequência do fóton.

Após isto o sistema tende a voltar para o estado de menor nível energético, decaindo e liberando a energia absorvida. Esta perda pode ocorrer em forma de calor, através de reações químicas e/ou em forma de luz. A emissão de luz devido este decaimento ocorre através da emissão de fótons com energia $\Delta E = E_2 - E_1$. Onde E_2 e E_1 são respectivamente a energia do estado excitado e fundamental envolvidos no processo.

Especificamente, a emissão de luz por um determinado material, devido ao decaimento de elétrons do estado excitado para um de menor energia é chamada luminescência. A excitação eletrônica pode ocorrer devido a diferentes processos, como foto-excitação, quimi-excitação e etc. A fotoluminescência ocorre quando um determinado material absorve fótons com energia $E = h\nu = hc/\lambda$. Esta é ressonante com a diferença ΔE entre os níveis de energia dos estados excitado e fundamental. Espectroscopia de luminescência, consiste no estudo da luz emitida por um material através do decaimento eletrônico nos níveis de energia, devido a um processo de excitação.

A luminescência é dividida em dois processos: fluorescência e fosforescência, os quais são distinguidos pela multiplicidade dos estados envolvidos nas transições eletrônica e, geralmente também são distinguidos pelo tempo de vida da transição, que é o tempo médio que um elétron leva para decair do estado excitado [22]. Dependendo do processo excitação de fotoluminescência, o fóton emitido neste processo pode possuir energia maior ou menor que o fóton absorvido.

2.2.1 Deslocamento Stokes e Anti-Stokes

O deslocamento Stokes, que ocorre quando os fótons emitidos possuem energia menor que os fótons de excitação, foi primeiramente observado por George Gabriel Stokes em 1852, na Universidade de Cambridge. Stokes observou a emissão de luz azul de uma amostra de Quinina sob a excitação de luz ultravioleta proveniente da radiação solar. O processo de deslocamento Stokes é esquematizado na Figura 7, o qual pode ocorrer por diferentes processos [22], por exemplo:

- Um fóton absorvido leva o sistema para um estado excitado. Em seguida decai não radiativamente para um estado excitado de menor energia. Então decai para o estado fundamental com a emissão de um fóton. Este processo é esquematizado na Figura 7 (a).
- Um fóton absorvido leva o sistema para um estado excitado. Em seguida ocorre o decaimento

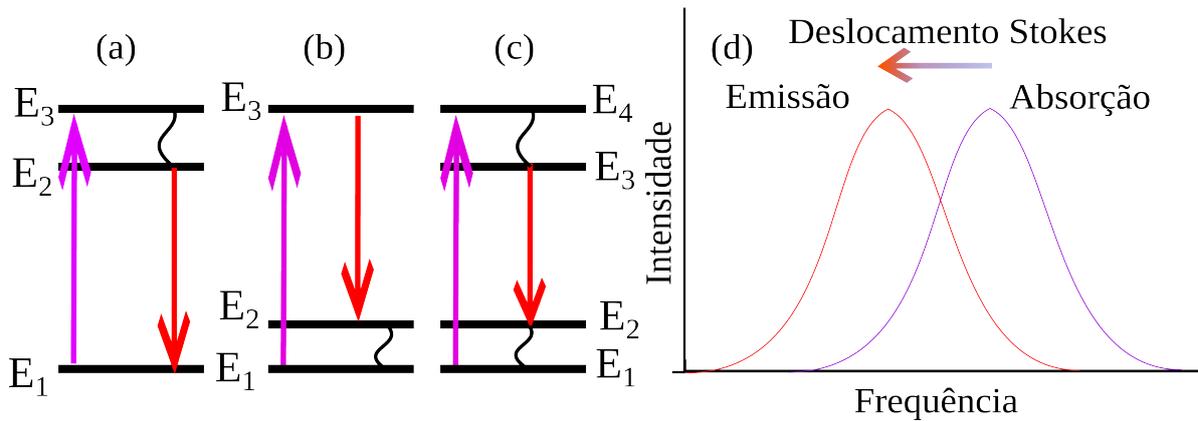


Figura 7: (a), (b), e (c) representação esquemática de possíveis níveis de energia utilizados no processo de fotoluminescência Stokes, as linhas curvas pretas representam decaimento não radiativo. (d) Deslocamento Stokes, em azul espectro de luz absorvida por determinado material, e em vermelho espectro emitido. A energia $E = h\nu$ (ν frequência) dos fótons emitidos é menor que as dos fótons absorvidos.

radiativo para um estado de menor energia. E por fim, através da emissão de um fônon, passa para o estado fundamental, esquematizado na Figura 7 (b).

- Após excitação o sistema decai não radiativamente de um estado excitado para outro estado excitado de menor energia. Em seguida decai para um estado de menor energia através da emissão de um fóton. Por fim decai novamente de forma não radiativa para um estado de menor energia, esquematizado na Figura 7 (c).

De forma contrária, o deslocamento Anti-Stokes ocorre quando os fótons emitidos possuem energia maior que os fótons de excitação. A diferença de energia entre a que é absorvida e emitida é chamada de deslocamento Anti-Stokes, o qual é esquematizado na Figura 8 (a-c). Dentre as possíveis formas de ocorrência deste processo, tem-se os seguintes exemplos:

- O elétron absorve um fóton de energia E_1 e n_f fônons de energia E_2 , e quando este decai para o estado fundamental emite um fóton com energia maior, este processo é esquematizado na Figura 8 (a);
- Dois fótons são absorvidos sequencialmente. O primeiro excita o sistema e o segundo o eleva para um estado de maior energia. Quando o elétron decai um fóton de maior energia é emitido. Este processo é esquematizado na Figura 8 (b).

- O sistema é elevado a um estado de energia E_1 através da absorção simultânea de dois fótons, ambos com energia menor que a diferença entre os níveis de energia. Assim quando o sistema relaxar um fóton de maior energia é emitido. Este processo é esquematizado na Figura 8 (c).

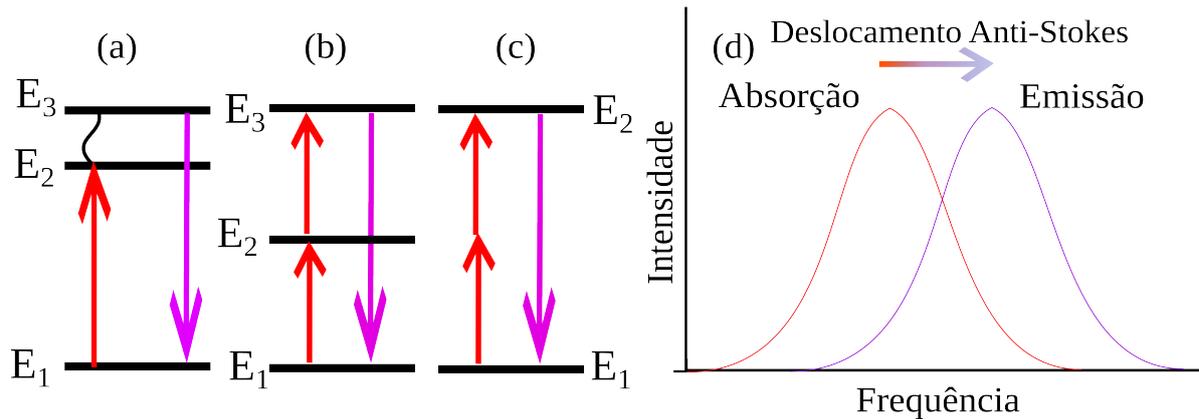


Figura 8: (a), (b), e (c) representação esquemática de possíveis níveis de energia utilizados no processo de fotoluminescência Anti-Stokes, as linha curva preta representa absorção de energia via fônons. (d) Deslocamento Anti-Stokes, em vermelho espectro de luz absorvida por determinado material, e em azul espectro emitido. A energia $E = h\nu$ dos fótons emitidos é maior que as dos fótons absorvidos.

2.2.2 Conversão de frequência em Íons de Terras Raras.

No processo de conversão fotovoltaica, fótons com energia equivalentes a diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução (E_g) do material fotovoltaico são absorvidos e convertidos em corrente elétrica. Fótons com energia abaixo que E_g são transmitidos e não participam do processo de conversão fotovoltaica. E com energia muito acima E_g são absorvidos, mas não são eficientemente utilizados, pois o excesso de energia é dissipado. Uma das formas de se aproveitar a energia que se está perdendo nestes processos é através de modificação do espectro solar incidente sobre as células solares.

Para isto é necessário um material que absorva fótons numa faixa específica do espectro eletromagnético e emita na região de interesse. Neste caso, íons trivalentes de Terras Raras apresentam bom potencial para estas aplicações em conversão de frequência. Eles possuem uma

farta estrutura energética permitindo gerenciar a energia dos fótons emitidos através de processos Stokes (CDE) e Anti-Stokes (CAE).

2.2.3 Conversão Ascendente de Energia (CAE)

O processo de conversão ascendente de energia pode ser realizado em sistemas dopados com um único tipo de elemento, com dois ou mais. Para o caso de utilização de um único tipo de Terra Rara a conversão ascendente de energia pode ocorrer pelo processo de Absorção de Estado Excitado (AEE). Neste processo ocorre a absorção sequencial de dois fótons, onde o íon é excitado para um nível de energia intermediário E_i e em seguida absorve um outro fóton que eleva o sistema para um nível de energia final E_f , para então emitir luz com energia maior que E_i . Outro processo possível na utilização de um único íon é através da absorção de dois fótons (A2F). Eles são absorvidos simultaneamente elevando o sistema para um nível de energia igual ao dobro da energia dos fótons excitação. Também pode ocorrer o caso em que três ou mais fótons são absorvidos.

No caso da utilização de dois tipos de Terras Raras (T.R) um elemento atua como sensibilizador e é responsável por absorver a luz de excitação e transferir esta energia para a outra T.R.. Este atua como aceitador, possui estados meta-estáveis e é responsável por armazenar a energia de excitação, para que então haja a emissão de fótons de maior energia. O íon de Itérbio se apresenta como um bom sensibilizador, pois apresenta uma grande seção de choque de absorção entre 900 – 1100nm correspondendo a sua transição $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$.

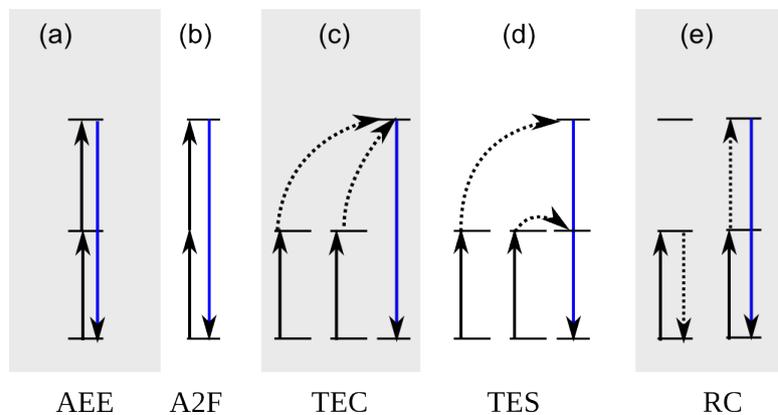


Figura 9: Esquema dos processos de conversão ascendente de energia. As linhas solidas representam absorção e emissão e as pontilhadas decaimento multifônons e excitação por relaxação cruzada. Absorção de estado excitado em (a), (b) absorção de dois fótons, (c) Transferência de energia cooperativa, (d) Transferência de energia sequencial e em (e) Relaxação Cruzada.

Na Figura 9 são esquematizados processos de conversão ascendente de energia. Em (a) Absorção de Estado Excitado e em (b) absorção simultânea de dois fótons, são processos que ocorrem com a utilização de um íon, e de baixa eficiência [21]. Em (c) transferência de energia cooperativa (TEC), onde dois íons sensibilizadores transferem simultaneamente sua energia para um íon aceitador. Em (d) transferência de energia sequencial (TES), neste caso dois ou mais íons transferem sua energia para um íon aceitador o elevado para um estado de maior energia, dentre os citados, este processo é o que possui melhor eficiência [21]. Em (e) conversão ascendente de energia por relaxação cruzada (RC), neste caso dois íons são excitados, em seguida um relaxa para o estado fundamental excitando o outro para um estado de maior energia.

Utilizando o íon de Yb^{3+} como íon doador tem se observado CAE tendo como íon aceitador o Tm^{3+} , Tb^{3+} e Er^{3+} . Para o caso do $\text{Tm}^{3+} + \text{Yb}^{3+}$ [18], após excitação com laser de 980nm houve a emissão em 800nm, 650nm e 480nm devido a conversão de dois ou três fótons absorvidos pelos íons de Itérbio em um fóton emitido pelos íons de Tm^{3+} . Para sistemas formados por $\text{Tb}^{3+} + \text{Yb}^{3+}$ [17], também utilizando excitação via laser de 980nm, foi observada emissão de fótons de maior energia devido as transições nos íons de Tértbio. Neste caso dois fótons absorvidos pelo Itérbio transferem sua energia para o Tértbio e são convertidos em luz visível. Também, após a transferência de energia, um terceiro fóton de excitação é absorvido pelo térbio, para então emitir luz ultravioleta; Os detalhes para outros sistemas de T.R.³⁺+ Yb^{3+} , como o $\text{Nd}^{3+} + \text{Yb}^{3+} + \text{Tb}^{3+}$ e $\text{Er}^{3+} + \text{Yb}^{3+}$ podem ser encontrados respectivamente em [6, 17, 23, 24].

2.2.4 Conversão Descendente de Energia (CDE)

Para aplicações da CDE em dispositivos fotovoltaicos como células solares de silício cristalino, o ideal é um material conversor de frequência que absorva em regiões menores que 500nm e que a emissão seja acima deste valor, com maior intensidade por volta de 900nm-1100nm. Íons de Terras Raras podem ser utilizados para esta tarefa através da realização da conversão descendente de energia (CDE). Este processo consiste na absorção de um fóton de maior energia e emissão de um ou mais fótons de menor energia. Este efeito pode ser realizado por um único íon ou mais.

A Figura 10 apresenta a representação esquemática de possíveis mecanismos de conversão descendente de frequência em íons de Terras Raras. Em (a) processo realizado por apenas um

íon através de emissão em cascata (ECa). Para o caso da utilização de dois íons estão: Figura 10 (b) transferência de energia cooperativa (TEC), onde um íon sensibilizador absorve um fóton de maior energia e transfere essa energia para dois ou mais íons que realizam a emissão de luz com menor energia; Em (c) transferência de energia assistida por fônons (TEAF). Neste caso parte da energia absorvida pelo íon sensibilizador é transferida de forma ressonante para um íon aceitador que emite luz de menor frequência. O restante de energia é dissipada através de fônons; Em (d) Transferência de energia em duas etapas ou sequencial (TES). Neste caso através de um nível intermediário no íon sensibilizador ressonante com os nível excitado do aceitador, a energia é transferida em parte e não simultaneamente como no caso da TEC; E em (e) transferência de energia via Relaxação Cruzada (RC).

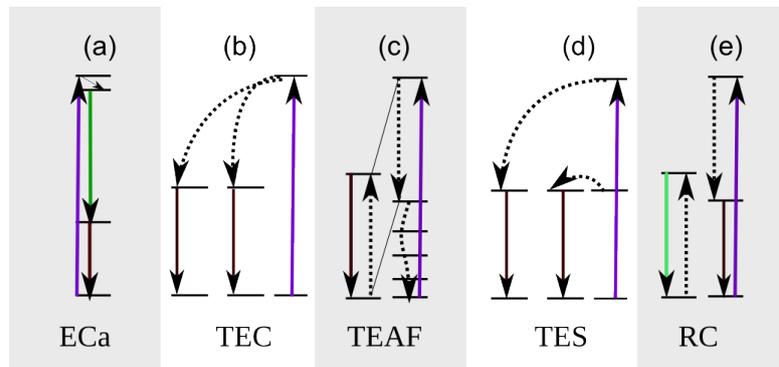


Figura 10: Esquema dos processos de conversão descendente de energia, (a) emissão em cascata, (b) transferência de energia cooperativa, (c) transferência de energia assistida por fônons, (d) Transferência de energia sequencial e em (d) Relaxação Cruzada. As linhas solidas representam absorção e emissão e as pontilhadas decaimento multifônons e decaimento e excitação por relaxação cruzada.

O processo de conversão descendente de energia é dividido em duas subcategorias. *Down-shifting* que engloba os processos em que um fóton de alta energia absorvido é convertido em um fóton de baixa energia. Este processo gera perda energética por emissão de fônons. E *Quantum Cutting* onde um fóton absorvido é “cortado” em um ou mais fótons de menor energia. Os processos citados na Figura 10 são mecanismos de *Quantum Cutting* em que dois fótons são emitidos para um fóton absorvido, com a exceção da transferência de energia assistida por fônons (TEAF).

No caso da utilização de dois íons diferentes, o íon trivalente de Térbio apresenta bom potencial para ser aplicado como íon sensibilizador no processo de CDE. Em aplicações fotovoltaicas a CDE utilizando o Tb^{3+} tem como objetivo diminuir as perdas por termalização. O Tb^{3+} possui um nível de energia em aproximadamente 485nm referente ao estado excitado 5D_4 como

mostrado na Figura 1, e outra característica importante é a transparência na região de 500nm-1800nm. No caso do íon aceitador necessita-se de um elemento que emita na região de maior eficiência do dispositivo fotovoltaico, células solares de silício cristalino possuem melhor resposta na região de 900nm-1100nm, para este caso o íon trivalente de Itérbio se apresenta como o ideal devido sua transição por volta de 980nm. Assim matrizes vítreas co-dopadas com estes elementos de T.R. podem ser aplicadas na conversão fotovoltaica, diminuindo perdas por incompatibilidade espectral.

Uma das vantagens da utilização de matrizes vítreas é sua facilidade de produção em larga escala [15]. Além disto, é possível fabricar materiais que apresentam baixa energia vibracional $\hbar\nu_{max}$. Exemplos são matrizes de calcogenetos, fluorídricas e telureto, pois possuem energia vibracional máxima respectivamente de 300, 600 e 560 cm^{-1} [10]. Esta baixa energia é importante para que haja minimização das transições não radiativas nos íons de Terras Raras através da emissão de fônons. Para que haja este tipo de transição, o íon excitado deve transferir a energia envolvida no processo E_ν para a matriz hospedeira. A energia recebida pela matriz é então dissipada através de vibração de fônons, com energia vibracional $\hbar\nu_{max}$. A quantidade de fônons N_F necessários para que haja transição entre dois níveis energéticos separados por uma diferença de energia E_ν é $N_F = \frac{E_\nu}{\hbar\nu_{max}}$, e a probabilidade deste mecanismo ocorrer decai exponencialmente com o valor de N_F .

2.3 Transferência de Energia entre os íons de Tb^{3+} e Yb^{3+}

Estudar o mecanismo de transferência de energia entre os íons envolvidos no processo de conversão descendente de energia é essencial para estimar a sua eficiência. Pois assim está sendo verificado se o processo é da classe de “*Quantum Cutting*” ou de “*Down-shifting*”. Isto pode ser realizado através de curvas de intensidade de luminescência em função da potência do laser de excitação. Devido ao processo de transferência de energia do íon doador/sensibilizador para o íon aceitador/emissor ocorre a emissão de fluorescência Stokes. Neste caso é realizada a medida de intensidade I desta luminescência, em função da potência do laser de excitação P . As curvas $I \times P$ obedecem a uma lei de potência P^n , onde $n = f_a/f_e$ é a relação entre fótons absorvido e

fótons emitidos.

Duan et al. em 2011 [2] demonstraram que o mecanismo de transferência de energia cooperativa (TEC) é o responsável pela CDE em amostras de oxifluoreto co-dopadas com $\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Eles realizaram medidas de luminescência, e mediram uma diminuição da emissão devido aos íons de Tb^{3+} após a adição dos íons de Yb^{3+} e ao mesmo tempo observaram a emissão no infravermelho próximo que foi atribuída aos íons de Yb^{3+} . Este resultado indicou que houve transferência de energia entre os íons de Terras Raras. Para determinar o mecanismo de transferência de energia, eles mediram a intensidade I de luminescência devido aos íons de Itérbio em função da potência de excitação e observaram um coeficiente angular $n = 1$, após excitar as amostras co-dopadas com íons trivalentes de Tértbio e Itérbio com laser de 473nm. Propondo o mecanismo de transferência de energia cooperativa (TEC), e descartando o processo de transferência de energia assistida por fônons, pois a energia de fônon da matriz é baixa ($< 400\text{cm}^{-1}$), eles escreveram as seguintes equações de taxa para o sistema de quatro níveis que é apresentado na Figura 11:

$$\frac{dn_1}{dt} = \sigma_{01}\rho n_0 - n_1 A_1 - \omega n_1 n_0' \quad (2.1)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = 2\omega n_1 n_0' - n_2 A_2 \quad (2.2)$$

onde σ_{01} é a seção de choque de absorção do estado fundamental do Tb^{3+} , ρ é a constante de

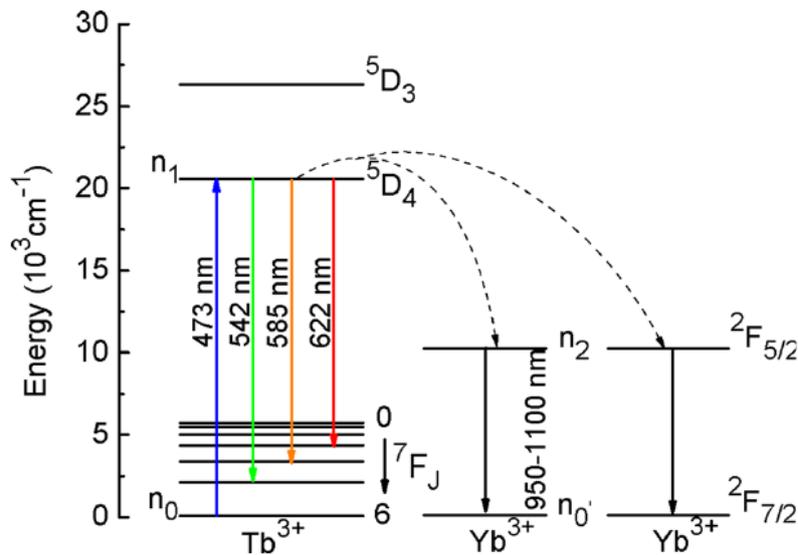


Figura 11: Diagramas de níveis de energia para o sistema $\text{Tb}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$. Reproduzido de J. Appl. Phys. 110, 113503 (2011) [2]

bombeio, A_1 e A_2 são respectivamente as taxas de radiação dos estados ${}^5\text{D}_4$ do Tértbio e ${}^2\text{F}_{5/2}$ do

Itérbio, n_0 , n_1 , $n_{0'}$ e n_2 são respectivamente as populações dos níveis 7F_6 e 5D_4 do Tb^{3+} , ${}^2F_{7/2}$ e ${}^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} , e ω representa a probabilidade de transferência de energia. Resolvendo as equações de taxas para o estado estacionário,

$$\frac{dn_1}{dt} = \frac{dn_2}{dt} = 0,$$

obtiveram as seguintes soluções para as populações dos níveis excitados:

$$n_1(0) = \frac{\sigma_{01}n_0}{A_1 + \omega n_{0'}^2} \rho \propto \rho \quad (2.3)$$

$$n_2(0) = \frac{2\omega n_{0'}^2}{A_2} n_1 = \frac{2\omega n_{0'}^2 \sigma_{01} n_0}{A_2(A_1 + \omega n_{0'}^2)} \rho \propto \rho \quad (2.4)$$

Observa-se que existe uma dependência linear da população n_2 do estado excitado ${}^2F_{5/2}$ do Itérbio com a constante de bombeio. Este resultado explica o coeficiente angular $n = 1$ obtido, pois indica que a intensidade de emissão dos íons de Itérbio possuem uma dependência linear com a potência de excitação. Assim relacionando o coeficiente angular $n = 1$ com a dependência $I \propto n_2 \propto \rho$, mostraram que a TEC é a responsável pela transferência de energia dos íons de Térbio para os íons de Itérbio. Outros trabalhos também estudaram o mecanismo de transferência de energia em sistemas de $Tb^{3+}+Yb^{3+}$, e atribuíram o coeficiente angular $n = 1/2$ obtido a um processo de transferência de energia em duas etapas [6, 25].

Também em um trabalho publicado por *Duan et al.* em 2012 [3], agora em amostras de $NaYF_4$ co-dopadas com Tb^{3+}/Yb^{3+} , os autores demonstraram que neste caso existe a contribuição mútua do processo linear $n = 1$ (TEC) e sublinear $n = 1/2$ (transferência de energia em duas etapas). Eles excitaram as amostras com laser de 473nm, e mediram a luminescência da amostra dopada apenas com íons de Tb^{3+} e não houve emissão na região do infravermelho próximo. Em seguida nas medidas de luminescência das amostras co-dopadas com $Tb^{3+}-Yb^{3+}$ mediram uma diminuição da intensidade de luminescência no visível referente aos íons de Tb^{3+} e observaram emissão na região do infravermelho próximo. Este resultado indicou que esteja havendo transferência de energia dos íons de Tb^{3+} para os íons de Yb^{3+} .

Para determinar o processo de transferência de energia os autores realizaram medidas de intensidade I de luminescência em função da potência de excitação, para verificar a dependência $I \propto P^n$. Eles mediram um coeficiente angular dependente da concentração de Itérbio com valores

de 0,71 e 0,83. Devido a este comportamento sublinear, eles propuseram que o mecanismo responsável pela transferência de energia entre os íons de Terras Raras é uma união de dois processos: TEC (caso linear $n = 1$) em que um íon de Tértbio transfere sua energia simultaneamente para dois íons de Itérbio, e transferência de energia em duas etapas (caso sublinear $n = 0,5$). Então assim como no trabalho anterior os autores escreveram as equações de taxas para o sistema levando em consideração estes dois mecanismos. Foi descartada a transferência de energia assistida por fônons devido a baixa energia de fônons da matriz.

Na Figura 12 está o esquema proposto pelos autores. As linhas contínuas representam a transferência de energia cooperativa representando o caso linear. E as linhas tracejadas a transferência de energia em duas etapas através de nível virtual. Para escrever as equações de taxas, inicialmente os autores consideraram apenas os íons de Tértbio sem que haja transferência de energia para os íons de Itérbio, e escreveram as equações de taxas deste sistema. Foi considerado que a excitação do nível virtual ocorre através de um mecanismo de relaxação cruzada com constante D_1 e ao mesmo tempo a desexcitação ocorre também por relaxação cruzada com constante D_2 , tendo as seguintes equações de taxas:

$$\frac{dN_1}{dt} = \sigma\rho N_0 - A_1 N_1 + D_2 N_V^2 - D_1 N_1 N_0 \quad (2.5)$$

$$\frac{dN_V}{dt} = 2D_1 N_1 N_0 - 2D_2 N_V^2 \quad (2.6)$$

onde σ é a seção de choque de absorção do estado fundamental do Tb^{3+} , ρ é constante de bombeio,

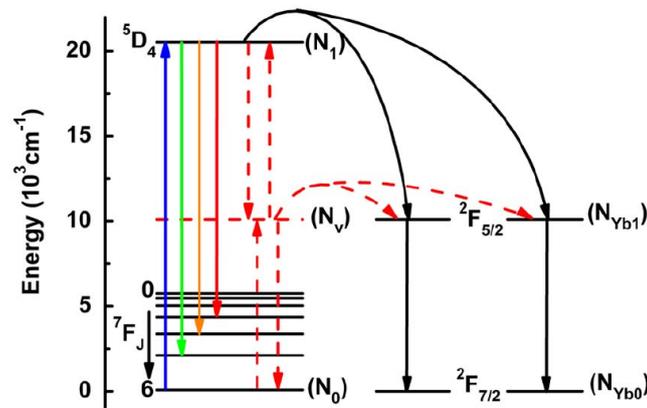


Figura 12: Mecanismos de transferência de energia cooperativa e em duas etapas proposto por *Duan et. al.* em amostras dopada com $Tb^{3+}+Yb^{3+}$. Reproduzido OPTICS LETTERS, Vol. 37, No. 4 [3].

A_1 é a taxa de radiação do estado 5D_4 do Tértbio, N_0 , N_1 e N_V são respectivamente as populações

dos níveis 7F_6 e 5D_4 do Tb^{3+} , e do nível virtual. Solucionando para o estado estacionário, tem-se:

$$N_1 = \frac{\sigma N_0}{A_1} \rho \propto \rho \quad (2.7)$$

$$N_V = \left(\frac{D_1 N_1 N_0}{D_2} \right)^{\frac{1}{2}} \propto \rho^{1/2} \quad (2.8)$$

Considerando a transferência de energia para os íons de Itérbio, através da transferência de energia cooperativa ($2\omega N_1 N_{Yb0}^2$) e em duas etapas ($2\omega' N_V N_{Yb0}^2$), foram escritas as seguintes equações de taxas:

$$\frac{dN_1}{dt} = \sigma \rho N_0 - A_1 N_1 - D_1 N_1 N_0 - \omega N_1 N_{Yb0}^2 - D_1 N_1 N_0 \quad (2.9)$$

$$\frac{dN_{Yb1}}{dt} = 2\omega' N_V N_{Yb0}^2 + 2\omega N_1 N_{Yb0}^2 - A_2 N_{Yb1} \quad (2.10)$$

onde N_{Yb0} e N_{Yb1} são as populações dos estados ${}^2F_{7/2}$ e ${}^2F_{5/2}$ do Itérbio, ω e ω' são respectivamente as probabilidade de transferência de energia cooperativa e em duas etapas e A_2 é a taxa de radiação do estado ${}^2F_{5/2}$ do Itérbio. Solucionando as Equações 2.9 e 2.10 para o estado estacionário, as populações do estado excitado do Tb^{3+} e do Yb^{3+} tem as seguintes dependência com a constante de bombeio:

$$N_1 = \frac{\sigma N_0}{(A_1 + D_1 N_0 + \omega N_{Yb0}^2)} \rho \propto \rho \quad (2.11)$$

$$N_{Yb1} = \frac{2\omega' N_{Yb0}^2}{A_2} N_V + \frac{2\omega N_{Yb0}^2}{A_2} N_1 \propto (\rho^{1/2} + \rho) \quad (2.12)$$

desta forma, se a transferência de energia predominante for a cooperativa apenas a parte com dependência linear de ρ com $n = 1$ prevalece:

$$N_{Yb1} = \frac{2\omega N_{Yb0}^2}{A_2} N_1 \propto \rho \quad (2.13)$$

por outro lado, se a transferência de energia em duas etapas é predominante, apenas o termo com dependência de $\rho^{1/2}$ com $n = 0.5$ prevalece:

$$N_{Yb1} = \frac{2\omega' N_{Yb0}^2}{A_2} N_V \propto \rho^{1/2}. \quad (2.14)$$

Então baseados na Equação 2.12 os autores propuseram uma equação para a intensidade de emissão dos íons de Itérbio I_{Yb} que determina o peso da contribuição de cada mecanismo:

$$I_{Yb} = N_{Yb1} = \chi \left[\eta \rho^{1/2} + (1 - \eta) \rho \right] \quad (2.15)$$

onde χ é uma constante de normalização e η é a proporção do mecanismo não linear de segunda ordem. Em seguida, eles relacionaram os coeficientes angulares medidos e as curvas de potência com a Equação 2.12, e calcularam $\eta = 95\%$ e $\eta = 87\%$ para os respectivos coeficientes angulares $n = 0,71$ e $n = 0,83$, dependentes da concentração de Itérbio. Assim foi demonstrado que o mecanismo de transferência de energia predominante é o sublinear por duas etapas, e com menor contribuição da TEC.

2.4 Conversão de frequência e dispositivos fotovoltaicos

Dispositivos fotovoltaicos, ou células solares, são uma alternativa de geração de energia elétrica através da conversão da luz solar incidente. Entretanto os custos da utilização deste tipo de energia é alto em relação a outras fontes energéticas, como combustíveis fósseis [9]. Diversos tipos de células solares foram desenvolvidas, com o objetivo de melhorar a eficiência de conversão fotovoltaica e diminuir os custos de produção. A primeira geração de fotovoltaicos, consiste em dispositivos baseados na junção $p - n$, onde geralmente é utilizado silício monocristalino, e estas apresentam menor custo devido sua produção em larga escala [5], estes dispositivo por serem formados por uma única junção, apresentam boa resposta à uma determinada região do espectro eletromagnético. As células solares baseadas em filmes finos fazem parte da segunda geração, neste conjunto estão incluídas as células solares multijunções, a qual é composta por diferentes camadas fotovoltaicas, onde cada camada é responsável por absorver determinada região do espectro eletromagnético. Estas células solares apresentam maior eficiência, mas devido ao alto custo são aplicadas geralmente na industria espacial. As células solares baseadas em materiais orgânicos e nanoestruturas híbridas são exemplos respectivamente da terceira e quarta geração.

Para o caso das células solares de junção única, elas apresentam boa conversão fotovoltaica em determinada região do espectro eletromagnético. Células solares de silício possuem melhor desempenho na região do infravermelho próximo 900 – 1100nm [6], Um dos fatores limitantes na conversão fotovoltaica destes dispositivos é a incompatibilidade espectral, onde a energia da radiação solar incidente não é efetivamente utilizada na conversão fotovoltaica. Neste sentido há dois tipos de perdas. Perdas por transparência a qual ocorre quando os fótons incidentes sobre o dispo-

sitivo não possuem energia suficiente para realizar o efeito fotovoltaico. E perdas por termalização que ocorre quando a energia dos fótons absorvidos pela célula solar é parcialmente convertida em energia elétrica, e o excesso de energia é perdida por outros processos, como termalização.

A conversão ascendente de frequência em aplicações fotovoltaicas pode ser utilizada para diminuir as perdas por transparência, através de conversão de fótons de baixa energia em fótons de maior energia. Neste caso, a camada fotovoltaica pode ser colocada entre a fonte de luz e o material conversor de frequência, de tal forma que os fótons não absorvidos sejam convertidos em fótons de maior energia e refletidos de volta a camada fotovoltaica por uma camada refletora localizada na parte traseira do dispositivo. Íons de Itérbio e Érbio podem ser utilizados para esta tarefa [7], neste caso o Itérbio absorve os fótons de menor energia, em seguida transfere essa energia para os íons de Érbio, para então emitir fótons de maior energia. *C. Yuan et. al.* [8] utilizaram um coloide de nanocristais de $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}$ com 2% de Yb^{3+} como conversor ascendente de frequência, com o objetivo de melhorar a eficiência de uma célula solar sensibilizada com corante. O coloide utilizado pelos autores apresentava absorção em 980nm, referente a transição ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{3+} . Após a excitação do coloide com laser de 980nm, emissão visível devido aos íons de Er^{3+} é observada. Quando a célula solar é iluminada por um laser de 980nm os autores observaram um aumento considerável da foto-corrente do dispositivo. Isto foi atribuído à transferência de energia dos nanocristais para o corante. E a eficiência de conversão fotovoltaica aumentou 0,1% com a adição do coloide.

A conversão descendente de energia pode ser utilizada para diminuir as perdas por termalização, através de um material conversor de frequência colocado entre a fonte de luz e o dispositivo fotovoltaico. *J. Zhou, et. al.* [4] utilizaram vidros codopados com íons de $0,4\text{Pr}^{3+} + x\text{Yb}^{3+}$, ($x=0\%$, 1%, 2%, 4% em razão molar). Após excitar as amostras com laser de 482nm eles observaram emissão no infravermelho próximo devido à transferência de energia dos íons de Pr^{3+} para os íons de Yb^{3+} . Então a partir de medidas de evolução temporal calcularam uma eficiência quântica total de 158% para a amostra com 1% Yb^{3+} . Para verificar o desempenho dos vidros em aplicações fotovoltaicas, os autores realizaram medidas de eficiência quântica externa¹ (E.Q.E)

¹ A eficiência quântica externa é a razão entre o número de cargas geradas pelo número de fótons incidentes sobre a célula solar, absorvidos ou não.

de uma célula solar de silício coberta pelos vidros dopados com $0,4\text{Pr}^{3+}+x\text{Yb}^{3+}$ e pela matriz sem dopagem, assim como mostrado na Figura 13. Eles observaram que a adição dos íons de

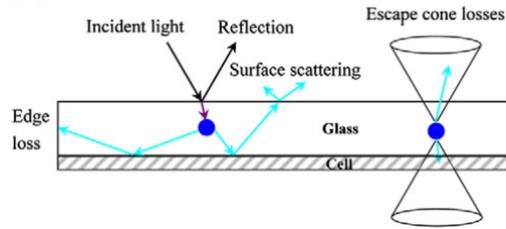


Figura 13: Diagrama mostrando como a célula solar foi coberta pelos vidros dopados com Terras Raras. Também são mostradas as possíveis perdas. Reproduzido Optical Materials 34 (2012) 901-905 [4].

Terras Raras na matriz diminui a E.Q.E. da célula. Comparando com os espectro de absorção, foi observado que a diminuição da E.Q.E ocorre nas regiões de banda de absorção dos íons de Terras Raras, principalmente devido aos íons de Itérbio. A Figura 14 mostra as medidas de absorção e E.Q.E realizada pelos autores. Indicando que a energia perdida nos processos de absorção não

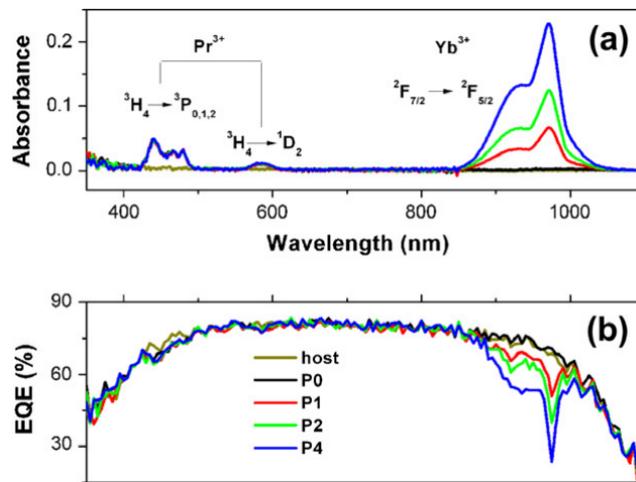


Figura 14: Em (a) espectro de absorção dos vidro dopados com Terras Raras, e em (b) medidas de E.Q.E para a célula solar coberta pelos vidros. Reproduzido Optical Materials 34 (2012) 901-905 [4].

é compensada pelos processos de conversão de frequência, e que um melhor gerenciamento dos processos de absorção e emissão deve ser realizada, de tal forma que a absorção seja minimizada.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os materiais utilizados, as amostras e os arranjos experimentais utilizados para as medidas de luminescência e evolução temporal. Incluindo sempre que necessário a metodologia utilizada para a análise dos dados obtidos.

As amostras utilizadas neste trabalho foram preparadas no Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos da Faculdade de Tecnologia de São Paulo (FATEC-SP). Elas foram preparadas através do método de fusão seguido de resfriamento brusco [18]. Foi utilizada a composição inicial de 85TeO₂-15ZnO (% por peso). Os elementos dopantes são adicionados na seguinte concentração $x\text{Tb}_2\text{O}_3$ - $y\text{Yb}_2\text{O}_3$ ($x = 1, 2, 3$, $y = 0, 5, 7$ também em % por peso). Os reagentes foram fundidos a 800°C num cadinho de platina colocado em forno por 20min, em seguida, foram resfriado num molde de latão pré-aquecido e re-cozidos a 325°C por 2h, e resfriado à temperatura ambiente no forno para diminuir as tensões internas. As amostras utilizadas tem as seguintes espessuras:

Tabela 1: Espessura das amostras utilizadas.

Amostra	Espessura ($\pm 0,05\text{mm}$)
Matriz sem dopagem	1,90
Matriz + 1%Tb ³⁺	3,10
Matriz + 1%Tb ³⁺ +5%Yb ³⁺	2,70
Matriz + 1%Tb ³⁺ +7%Yb ³⁺	3,55
Matriz + 2%Tb ³⁺	2,70
Matriz + 2%Tb ³⁺ +5%Yb ³⁺	2,60
Matriz + 2%Tb ³⁺ +7%Yb ³⁺	2,70
Matriz + 3%Tb ³⁺	2,90
Matriz + 3%Tb ³⁺ +7%Yb ³⁺	2,80

Na Figura 15 está a foto de três das amostras utilizadas, da esquerda para direita: a matriz, matriz dopada com Têrbio trivalente e matriz co-dopada com íons trivalentes de Têrbio e Itêrbio. As medidas de absorção foram realizadas utilizando-se o espectrofotômetro Cary 5000 da Agilent. Alternativamente para aplicações fotovoltaicas também foram utilizadas duas amostras adicionais, uma com 1%Eu³⁺ com 1,9mm de espessura e outra com 5%Er³⁺ com 2,7mm de espessura.

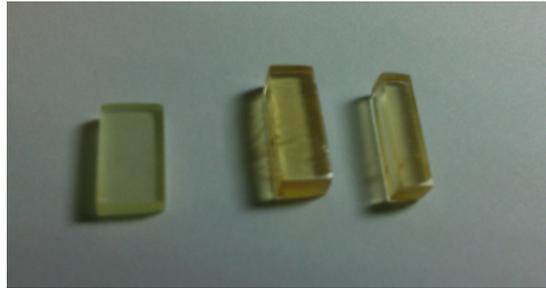


Figura 15: Foto de três das amostras utilizadas. Da esquerda para direita: matriz, matriz dopada com 3%Tb³⁺ e co-dopada com 2%Tb³⁺+7%Yb³⁺.

3.1 Arranjos Experimentais

3.1.1 Medidas de luminescência e evolução temporal sob excitação de 355nm

Para as medidas de luminescência foram utilizados dois sistemas, um com fonte de excitação via laser de 355nm e outro com laser de 482nm. Na Figura 16 está o esquema utilizado para o sistema com excitação de 355nm. Como fonte de luz utilizou-se um laser de estado sólido Nd³⁺:YAG, que emite em 1064nm com pulso de duração de 9ns com taxa de repetição de 20Hz para as medidas de luminescência não dependente do tempo, e 5Hz para as medidas de evolução temporal da luminescência. Através da geração de segundo e terceiro harmônico este laser emite respectivamente 532nm e 355nm. Os três feixes saem pela mesma abertura. Utilizando um espelho específico (M₁) o feixe de 355nm é refletido e os demais feixes são transmitidos e bloqueados. Entretanto parte do laser de 532nm também é refletido. Com a utilização de um prisma (P) é realizada a separação espacial dos feixes refletidos e com uma íris (SE) apenas o feixe de 355nm é selecionado. Em seguida o feixe passa por dois espelhos M₂ e M₃ com a respectivas funções de ajustar a altura e a posição. Então o laser é focalizado frontalmente na amostra através de uma lente bi-convexa. Esta forma de focalização frontal ao invés de perpendicular permite um melhor controle da coleta de luz. A amostra é posicionada a ≈ 23 cm da abertura do espectrômetro *Spectra Pro 300i*. Sua fluorescência é coletada por uma lente bi-convexa com foco de 5cm e colimada por outra com foco de 7,5cm. Dentro do espectrômetro o feixe é refletido por dois espelhos M₄ e M₅ até uma grade de difração. Um espelho M₆ reflete o feixe para a câmera de detecção. As câmeras utilizadas foram um detector NTE/CCD (300–900nm) e um detector 2D OMA V InGaAs detector (800 – 1700nm).

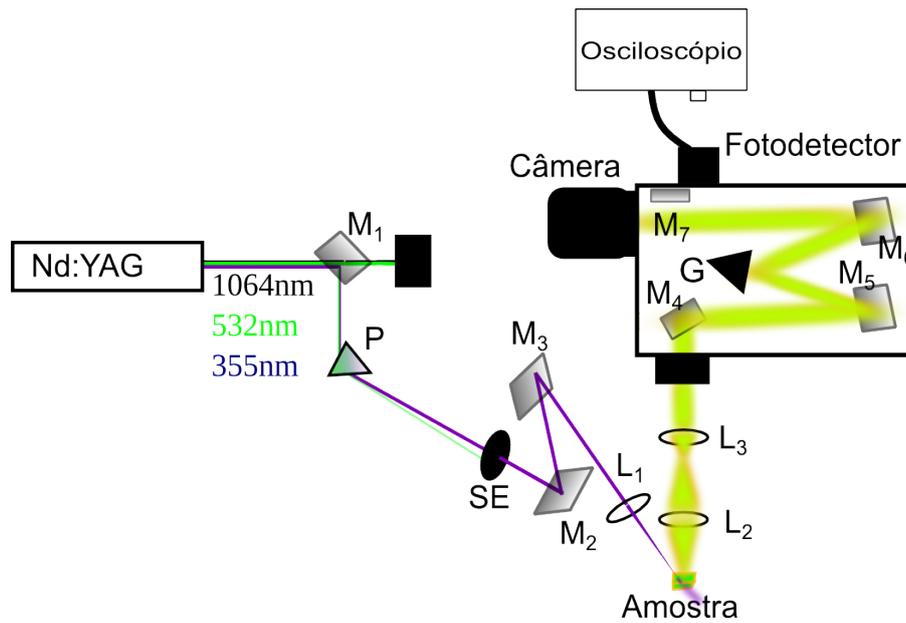


Figura 16: Esquema do arranjo experimental utilizado com excitação de 355nm.

Para o caso de medidas de evolução temporal, foi utilizado um osciloscópio Tektronix modelo TDS2022B. O feixe após ser refletido pelo espelho M_6 é refletido para um fotodetector de Silício amplificado modelo PDA 100A (340 – 1100nm) pelo espelho móvel M_7 no interior do espectrômetro. O fotodetector possui um sistema de amplificação. Devido a baixa quantidade de fótons que chegavam até ele, foi utilizada a amplificação máxima de 70dB. O ganho no detector aumenta o seu tempo de resposta. Este efeito é mostrado na Figura 17, a qual apresenta a evolução temporal do laser de bombeio refletido sobre uma amostra. Em (a) sem ganho e em (b) com ganho máximo, mostrando o aumento da resposta do detector de ns para μs .

3.1.2 Medidas de luminescência e evolução temporal e curvas de potência com excitação de 482nm

O sistema utilizando laser de 482nm é esquematizado na Figura 18. Do espelho M_2 em diante a configuração foi a mesma que a utilizada no sistema de 355nm, a diferença neste caso está no laser. Foi utilizado o sistema LIBRA da Coherent em conjunto com um Amplificado Óptico Paramétrico (OPA), o qual emite em 800nm a 1KHz com pulso de duração de 100fs. A utilização de pulsos de curta duração não era necessário. Em seguida este feixe é refletido por espelhos específicos até o OPA, onde é convertido para 482nm. Então através do espelho M_1 o feixe é

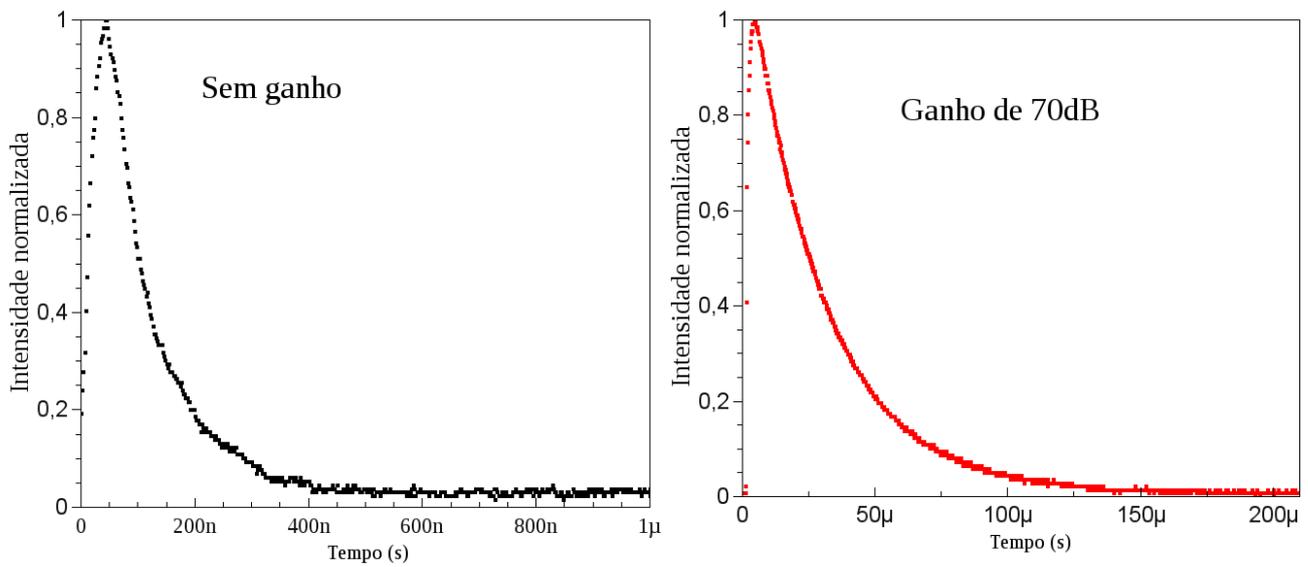


Figura 17: Influência do ganho nas medidas de evolução temporal do laser de 355nm refletido sobre uma amostra.

levado até o espelho M_2 .

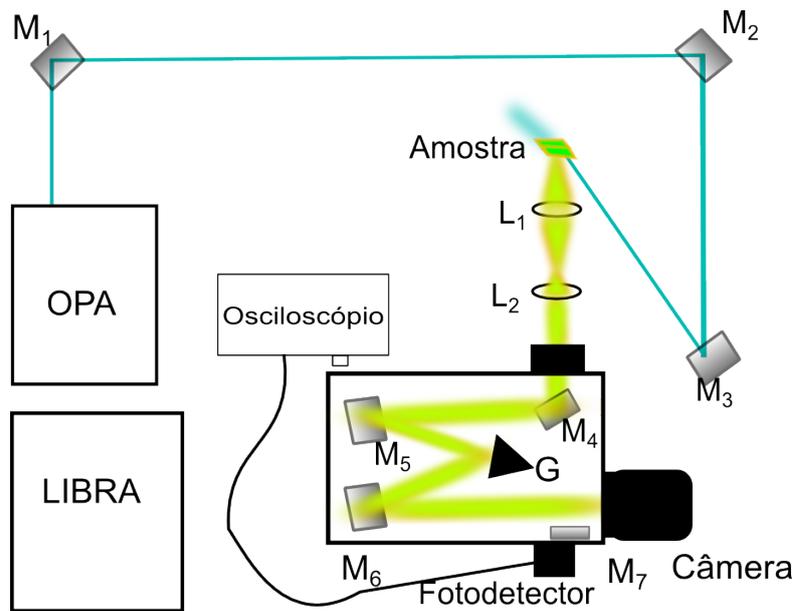


Figura 18: Esquema do arranjo experimental utilizado com excitação de 482nm.

O tempo de vida do estado 5D_4 do Tb^{3+} é na escala de 1-3ms. Para o caso das medidas de evolução temporal do estado excitado 5D_4 do Tb^{3+} , foi utilizado o sistema LIBRA operando a 250Hz. A utilização desta taxa de repetição gera mais que uma curva de decaimento durante um período de repetição. Este efeito nas medidas é apresentado na Figura 19. Observa-se três curvas de decaimento, durante a análise foi escolhida a curva para tempos negativos. A curva

foi transladada tanto no tempo como na intensidade. O mínimo de intensidade foi deslocado para o zero do eixo de intensidade, e fez com que o máximo ocorra no tempo zero. Outro fato a destacar é a baixa intensidade de fótons que incidiam no detector, muito menor que no caso do laser Nd³⁺:YAG. Assim o fotodetector também foi utilizado operando com ganho de 70dB, com tempo de resposta na escala de microssegundos.

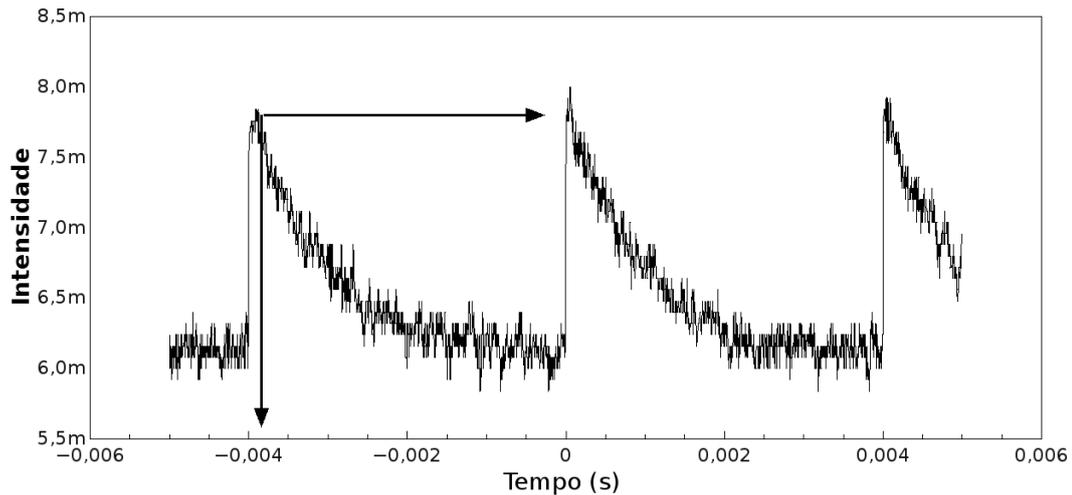


Figura 19: Efeito de provocado pela alta taxa de repetição nas medidas de evolução temporal.

As curvas de potência foram obtidas utilizando as mesmas configurações para o caso da luminescência. Para variar a potência utilizou-se um espelho semi-reflexivo variável entre o espelho M₂ e M₃. A potência do feixe foi medida com um medidor de potência Coherent com o detector colocado entre o espelho M₃ e a lente de focalização bi-convexa.

3.1.3 Laser de corante:

Inicialmente foi montado um laser de corante Coumarina 480 diluído em Etanol com concentração molar de $1,6 \times 10^{-6}$ mol. Este foi bombeado pelo laser Nd³⁺:YAG: 355nm com taxa de repetição de 5Hz. A Figura 20 mostra o esquema utilizado.

O feixe de 355nm é levado até uma íris, a qual corta parte do feixe de 532nm. Em seguida o feixe unidimensional proveniente da lente cilíndrica é focalizado no centro de uma cubeta de quartzo contendo o corante. A cavidade do laser é formado por dois espelhos 100% refletores e uma grade de difração. A fluorescência é coletado pelo espelho E₃ refletindo os fótons para o meio

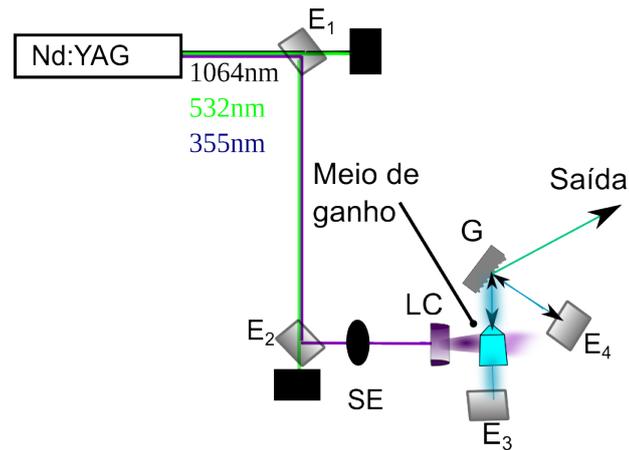


Figura 20: Esquema do arranjo experimental utilizado para montar um laser de corante utilizando como meio de ganho um corante coumarina 480 dissolvido em etanol e bombeado pelo terceiro harmônico de um laser de Nd:YAG operando a 5Hz.

de ganho. Em seguida o feixe passa por uma grade de difração. A ordem 1 é a saída e a ordem 0 é refletida pelo espelho E_2 de volta ao melho de ganho e fechando a cavidade. A Figura 21 mostra o espectro de emissão laser, com uma largura de linha $1 < \Delta\lambda < 2\text{nm}$. Entretanto não houve eficiência suficiente para gerar uma boa intensidade de fluorescência na amostra. Também não foi possível observar a emissão devido aos íons de Itérbio. A baixa quantidade de luz visível emitida pelas amostras após a excitação via laser de corante é apresentada na mesma Figura, e esta medida está em acordo com as que serão apresentadas na seção de Resultados.

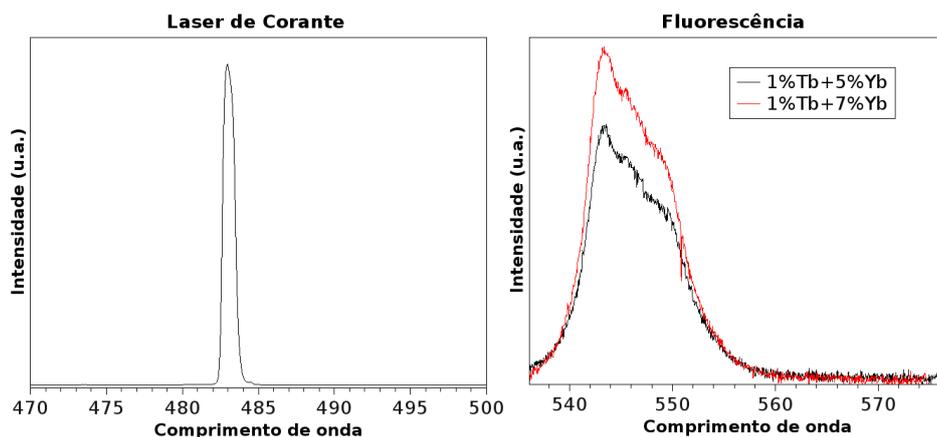


Figura 21: Emissão laser devido a coumarina diluída em etanol e fluorescência de duas das amostras em estudo sob excitação do mesmo laser.

4 RESULTADOS ESPECTROSCÓPICOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados das caracterizações espectroscópicas realizadas nos vidros telureto $85\text{TeO}_2\text{-}15\text{ZnO}$ (TOZO). Estes são dopados com íons de Tb^{3+} e codopados com íons de $\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ em diferentes concentrações. Inicialmente serão apresentadas as medidas de absorção, através das quais foi observado que houve incorporação de Tb^{3+} e Yb^{3+} na matriz. Em seguida medidas de luminescência sob excitação via laser Nd:YAG:355nm. Essas medidas tiveram como objetivos: verificar se há variação na fluorescência na emissão referente aos íons de Tb^{3+} ; verificar a emissão referente aos íons de Yb^{3+} e como esta varia em função da concentração dos dopantes. Com isso estudar o processo de transferência de energia dos íons trivalentes de Têrbio para os de Itérbio. Estes mesmos objetivos foram utilizados nas medidas de luminescência utilizando como fonte de excitação o sistema LIBRA em conjunto com um Amplificador Óptico Paramétrico (OPA, acrônimo do inglês), operando a 482nm. A partir das medidas de luminescência foi possível estudar o mecanismo de transferência de energia entre os íons de Tb^{3+} e Yb^{3+} . Para um melhor entendimento deste processo, foram realizadas medidas de intensidade de emissão da luminescência dos íons de Yb^{3+} em função da potência de excitação. Para finalizar este capítulo, serão apresentadas medidas de evolução temporal da emissão do Tb^{3+} . Elas foram realizadas com o objetivo de verificar a eficiência de transferência de energia entre os íons de Terras Raras.

4.1 Medidas Espectroscópicas

4.1.1 Absorbância

A ideia da utilização dos mecanismos de CDE para dispositivos fotovoltaicos consiste na absorção de um fóton de alta energia e emissão de um ou mais fótons de baixa energia. Isto é realizado através de um material colocado entre a fonte de luz e o dispositivo. Este material deve ser transparente em determinada região do espectro eletromagnético para que não haja diminuição da eficiência do dispositivo devido a absorção.

A Figura 22 (a) mostra a absorvância em relação ao ar para amostras de TOZO dopadas com diferentes concentrações de Tb^{3+}/Yb^{3+} e para o vidro TOZO sem dopagem. O incremento apenas de Tb^{3+} não gera bandas de absorção facilmente observáveis na região de 480nm a 1700nm devido a alta absorção da matriz para baixos comprimentos de onda, mas pode se observar picos acima desta região referente as transições ${}^7F_6 \rightarrow {}^7F_1$, 7F_2 e 7F_6 do Térbio. No detalhe da Figura 22 (b) é mostrado um pequeno incremento na absorvância em ≈ 485 nm que é atribuída à transição do Térbio ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$. A inserção de Yb^{3+} faz com que haja um incremento na absorção na região por volta de 980nm devido a transição ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$, este efeito é mostrado na Figura 22 (b), nesta região células solares de silício cristalino possuem uma boa resposta, e espera-se também, assim como existe absorção, haja emissão em 980nm.

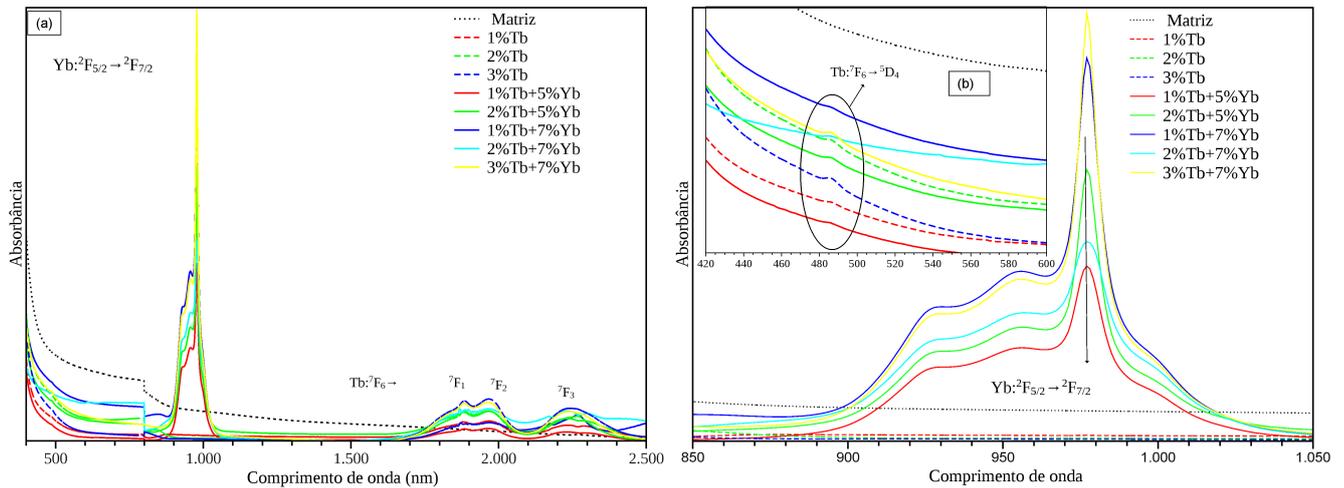


Figura 22: Espectro de absorvância das amostras TOZO com e sem dopagem. Em (a) espectro da região de interesse 400nm a 2500nm. Em (b) uma melhor visualização para a transição ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ do Itérbio e em destaque a transição ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ do Térbio.

4.1.2 Medidas de Luminescência: Amostras dopadas com Térbio

Para verificar o efeito provocado nas amostras de TOZO devido à incorporação de Térbio, foram estudadas as suas fluorescências utilizando excitação via laser de 355nm e 482nm. Estes processos de excitação estão esquematizados nos diagramas da Figura 23.

A parte (a) da Figura 23 apresenta o processo de excitação com fonte de luz de 355nm= 28169cm^{-1} referente a transição ${}^7F_6 \rightarrow {}^5L_9$ do Térbio (processo 1), em seguida o sistema decai não radiativamente para o estado 5D_3 (processo 2), através de relaxação cruzada o sistema decai para o

estado 5D_4 (processo 3) para então emitir luz através das transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_0, ^7F_1, ^7F_2, ^7F_3, ^7F_4, ^7F_5$ e 7F_6 , e no processo 5 o resto da energia é dissipada via fônons. Outro caminho é o sistema decair radiativamente do estado 5D_3 , mas este processo ocorre com menor intensidade [15]. A parte (b) da Figura 23 esquematiza o processo de excitação com luz de $482\text{nm} = 20746\text{cm}^{-1}$ referente a transição $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$ do Térbio (processo 1), após isto o sistema decai radiativamente para os estados $^7F_0, ^7F_1, ^7F_2, ^7F_3, ^7F_4$, e 7F_5 .

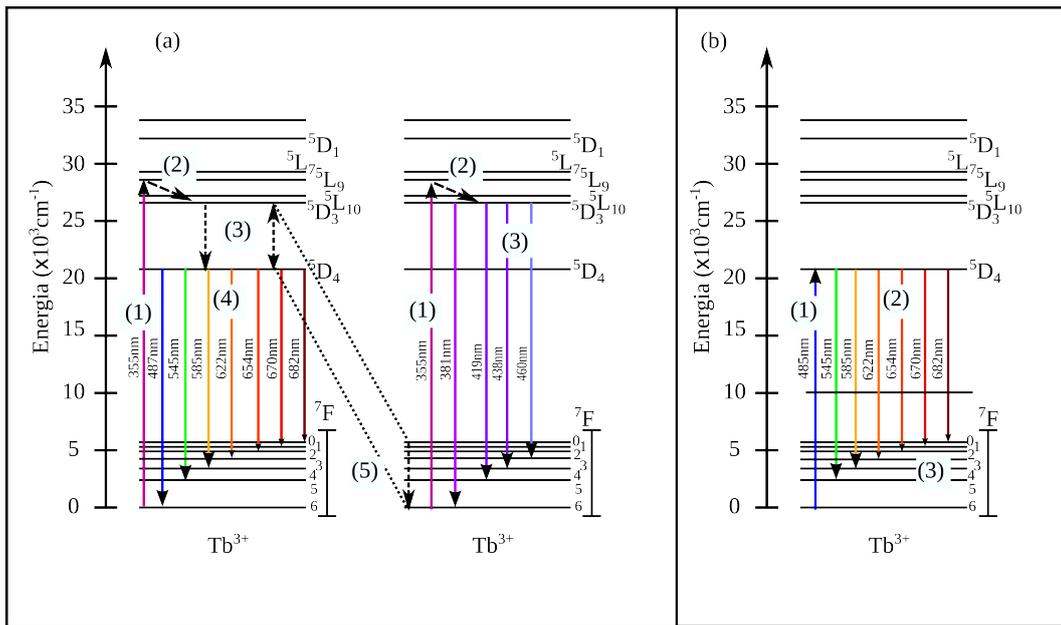


Figura 23: Diagramas de Dieke para o íon trivalente de Térbio esquematizando os dois processos de excitação utilizados neste trabalho. (a) através de excitação com fonte de luz de 355nm o sistema é excitado para o estado 5L_9 e em seguida decai não radiativamente para o estado 5D_3 , a partir deste estado o sistema pode decair radiativamente para os níveis 7F_i ou não-radiativamente para o estado 5D_4 através de relaxação cruzada e decaimento multifônons. (b) através de excitação com fonte de luz de 482nm os íons de Térbio são excitados para o estado 5D_4 para então decair com a emissão de fótons para os estados 7F_i .

Neste caso espera-se que com o aumento da concentração de Térbio, as amostras de TOZO intensifiquem sua fluorescência no visível [26] através de uma maior quantidade de fótons absorvidos.

4.1.2.1 Excitação com 355nm

Foram realizadas medidas de luminescência utilizando como fonte de excitação um laser Nd:YAG:355nm. Este opera com pulso de duração de 10ns. Foi utilizada taxa de repetição de 20Hz. O nível 5L_9 do Tb^{3+} foi excitado, como descrito na Figura 23 (a). Os resultados destas

medidas estão apresentados na Figura 24, a qual mostra a luminescência para as amostras TOZO dopadas com Tb^{3+} com excitação via laser de 355nm.

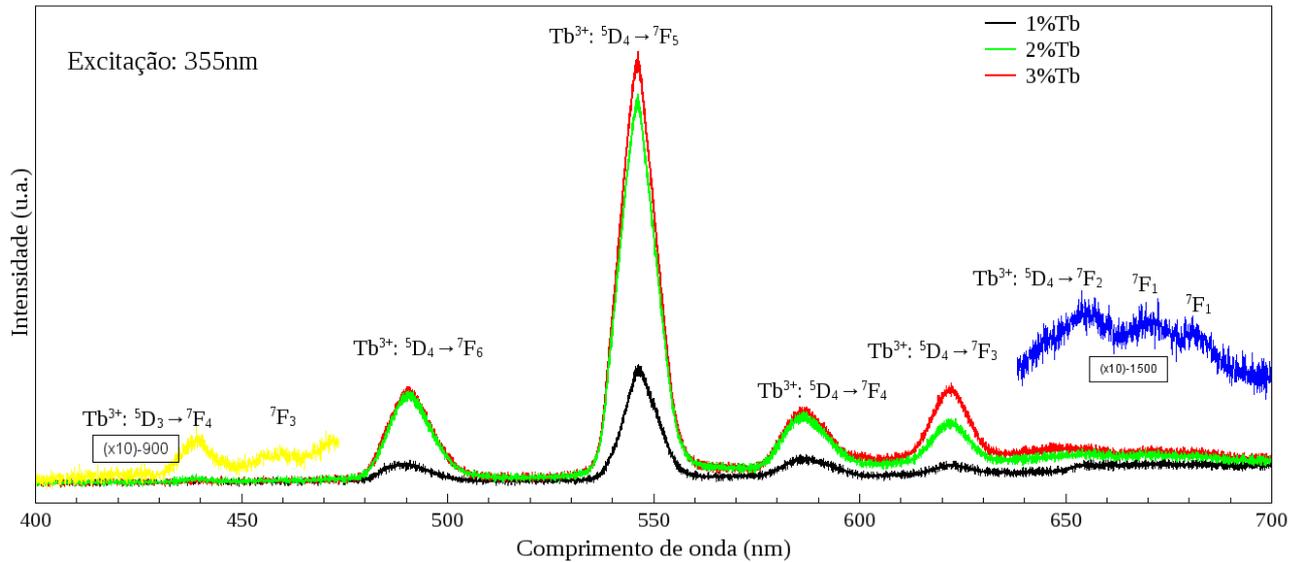


Figura 24: Espectro de luminescência para as amostras de $85TeO_2-15ZnO$ (TOZO) dopadas com íons de Tb^{3+} com excitação via terceiro harmônico do laser de Nd:YAG taxa de repetição de 20Hz.

Observam-se as emissões referentes as transições ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$, $j = 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0$ do Tb^{3+} . Dentre estas, quatro transições apresentam maior intensidade ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$, 7F_5 , 7F_4 e 7F_3 , enquanto que as outras três emissões referentes as transições ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_2$, 7F_1 e 7F_0 são pouco distinguíveis da linha de base do detector. Elas são apresentadas em destaque azul com um aumento de 10 vezes e deslocadas por 1500 unidades para baixo, para a amostra com 3% Tb^{3+} . Também em destaque de cor amarelo, e com menor intensidade, duas transições originárias do estado 5D_3 , também para a amostra com 3% Tb^{3+} , elas estão com um aumento de 10 vezes e deslocadas 500 unidades para baixo. Com estes resultados, como era esperado, foi verificado que com o aumento da concentração de Têrbio mais fótons participam do processo de Deslocamento Stokes, implicando numa maior fluorescência na região visível.

4.1.2.2 Excitação com 482nm

As medidas de luminescência das amostras de TOZO dopadas com íons de Têrbio, utilizando como fonte de excitação o sistema LIBRA é apresenta na Figura 25. Foi excitando o nível 5D_4 do Tb^{3+} Observa-se, assim como no caso de excitação com 355nm, as emissões referentes as

transições ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$, $j = 5, 4, 3, 2, 1, 0$ do Tb^{3+} , com as quatro transições de maior intensidade ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5, {}^7F_4$ e 7F_3 . As três emissões de menor intensidade ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_2, {}^7F_1$ e 7F_0 estão em destaque azul com um aumento de 10 vezes para a amostra com 3% Tb^{3+} . Este resultado também mostra o aumento na intensidade no espectro de fluorescência com o aumento da concentração de Térbio.

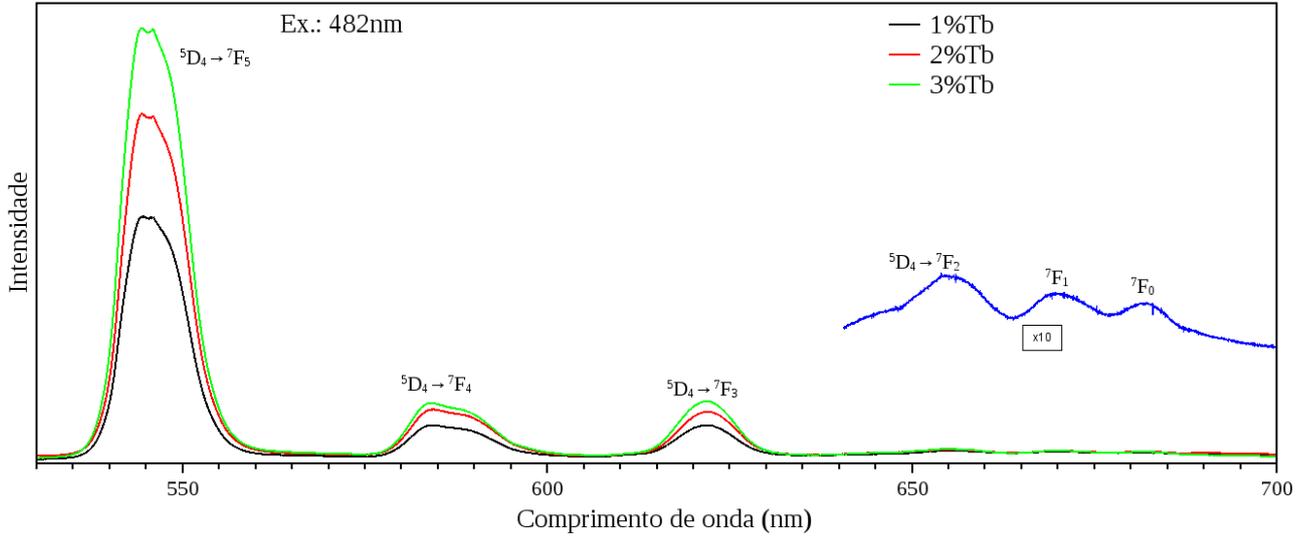


Figura 25: Espectro de luminescência para as amostras de $85TeO_2-15ZnO$ (TOZO) dopadas com íons de Tb^{3+} com excitação via laser de 482nm (transição ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$) com taxa de repetição de 1000Hz (50mW). Em destaque azul as transições de menor intensidade aumentadas $\times 10$ para a amostra com 3% Tb^{3+} .

4.2 Medidas de luminescência: Amostras co-dopadas com Térbio e Itérbio

Para realizar a conversão descendente de frequência, foram utilizadas amostras TOZO co-dopadas com íons de Térbio e Itérbio. Três processos são possíveis de geração deste mecanismo, transferência de energia assistida por fônons, cooperativa e transferência de energia em duas etapas por nível virtual, como foi explicado na seção 2.3. Transferência de energia assistida por fônons foi descartada devido a baixa energia de fônons da matriz utilizada. Os processos mais prováveis para as amostras em estudo são descritos na Figura 26.

O processo de excitação são os mesmos descritos na Figura 23. Neste caso a diferença ocorre quando o sistema está no estado 5D_4 . Podendo além de existir a emissão referente às transições ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_{0,1,\dots,6}$ existe a emissão de luz devido a transição ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ dos íons de Itérbio após

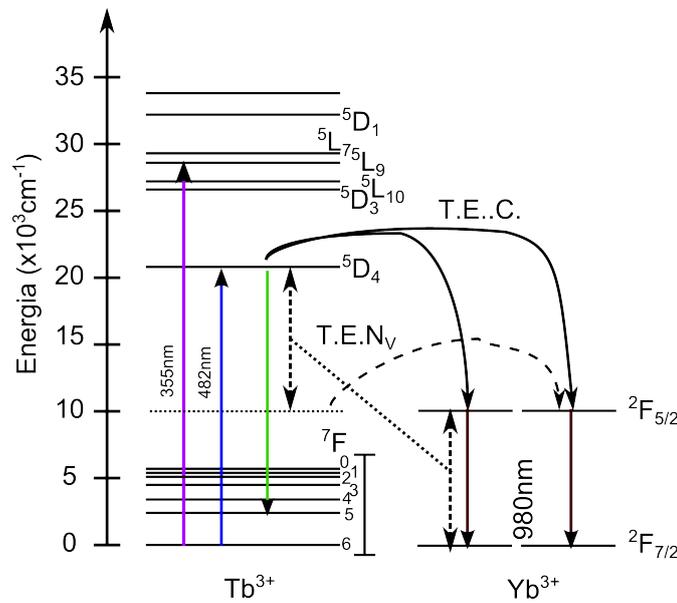


Figura 26: Diagrama esquematizado dos possíveis processos de transferência de energia nos sistemas de estudo. Transferência de energia cooperativa linhas contínuas, e transferência de energia por nível virtual linhas tracejadas.

a transferência de energia do Tértbio. Esta pode ser transferência de energia cooperativa (T.E.C) onde um íon de Tértbio transfere energia para dois íons de Itértbio ou através de transferência de energia de duas etapas, através de um nível virtual localizado em aproximadamente 10000cm^{-1} . Estes dois processos estão esquematizados na Figura 26 respectivamente por linhas contínuas e tracejadas.

4.2.0.3 Excitação com 355nm.

A Figura 27 apresenta o espectro de emissão na região de 450nm a 650nm, referente as transições $\text{Tb}^{3+}:^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ das amostras TOZO dopadas com $x\%\text{Tb}_2\text{O}_3$ ($x = 1, 2$ e 3), e codopadas com $x\%\text{Tb}_2\text{O}_3+y\%\text{Yb}_2\text{O}_3$ ($y = 0, 5$ e 7). Na parte (a) estão os espectros de emissão para as amostras $\text{TOZO}:1\%\text{Tb}_2\text{O}_3+y\%\text{Yb}_2\text{O}_3$ ($y = 0, 5$ e 7). Em (b) os espectros de emissão para as amostras $\text{TOZO}:2\%\text{Tb}_2\text{O}_3+y\%\text{Yb}_2\text{O}_3$ ($y = 0, 5$ e 7). E em (c) os espectros de emissão para as amostras $\text{TOZO}:3\%\text{Tb}_2\text{O}_3+y\%\text{Yb}_2\text{O}_3$ ($y = 0$ e 7). Em ambos os casos observa-se que não há uma diminuição relevante da emissão visível como observado em outros trabalhos [2,6,16]. Ocorre o aumento da luminescência para as amostras com $1\%\text{Tb}_2\text{O}_3$ e $5\%\text{Yb}_2\text{O}_3$, e para $3\%\text{Tb}_2\text{O}_3$ e $7\%\text{Yb}_2\text{O}_3$. Indicando uma baixa eficiência na transferência de energia entres os diferentes íons de Terras Raras. Isto pode está ocorrendo devido a baixa relação de íons aceitadores por doadores, ou

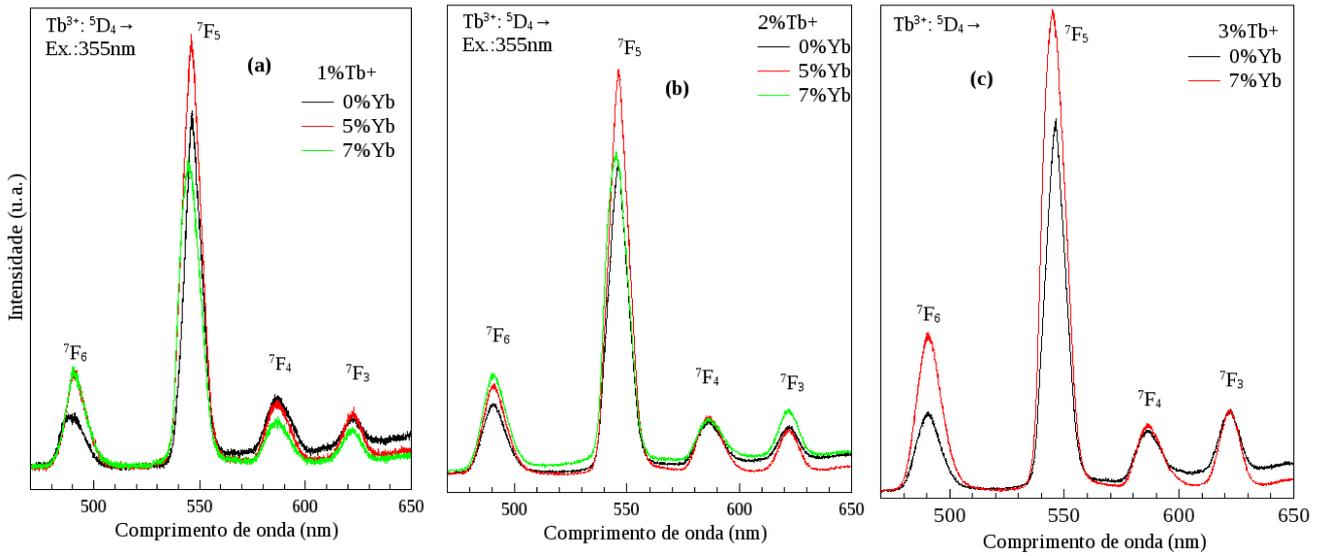


Figura 27: Medidas luminescência na região do visível referente as transições ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_{6,5,4,3}$ do Tb^{3+} com foto excitação de 355nm.

pode está ocorrendo retorno de energia para os íons de Têrbio após estes transferirem sua energia para os íons de Itêrbio. Entretanto, para nossas amostras com menor concentração de Têrbio, observa-se a diminuição nas emissões referente as transições ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_{4,3}$, assim como reportado na literatura, indicando que está havendo transferência de energia (T.E.) entre os íons de Terras Raras, mas está T.E. não é eficiente para a transição de maior emissão.

4.2.0.4 Excitação com 482nm.

A Figura 28 apresenta os espectros de emissão na região de 450nm a 650nm referente as transições $Tb^{3+}:{}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ das amostras TOZO dopadas com $x\%Tb_2O_3$ ($x = 1, 2$ e 3) e co-dopadas com $x\%Tb_2O_3+y\%Yb_2O_3$ ($y = 0, 5$ e 7). Na parte (a) estão os espectros de emissão para as amostras TOZO:1% $Tb_2O_3+y\%Yb_2O_3$ ($y = 0, 5$ e 7). Em (b) os espectros de emissão para as amostras TOZO:2% $Tb_2O_3+y\%Yb_2O_3$ ($y = 0, 5$ e 7). E em (c) os espectros de emissão para as amostras TOZO:3% $Tb_2O_3+y\%Yb_2O_3$ ($y = 0$ e 7).

Pode se observar que em ambas as amostras TOZO: $x\%Tb_2O_3+5\%Yb_2O_3$, comparando em relação as amostras sem Itêrbio, houve um incremento na emissão referente a transição ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ do Tb^{3+} . E para as amostras TOZO: $x\%Tb_2O_3+7\%Yb_2O_3$ a emissão no visível aumentou com o crescimento da concentração de Têrbio, sendo que a amostra com 1% $Tb_2O_3+7\%Yb_2O_3$

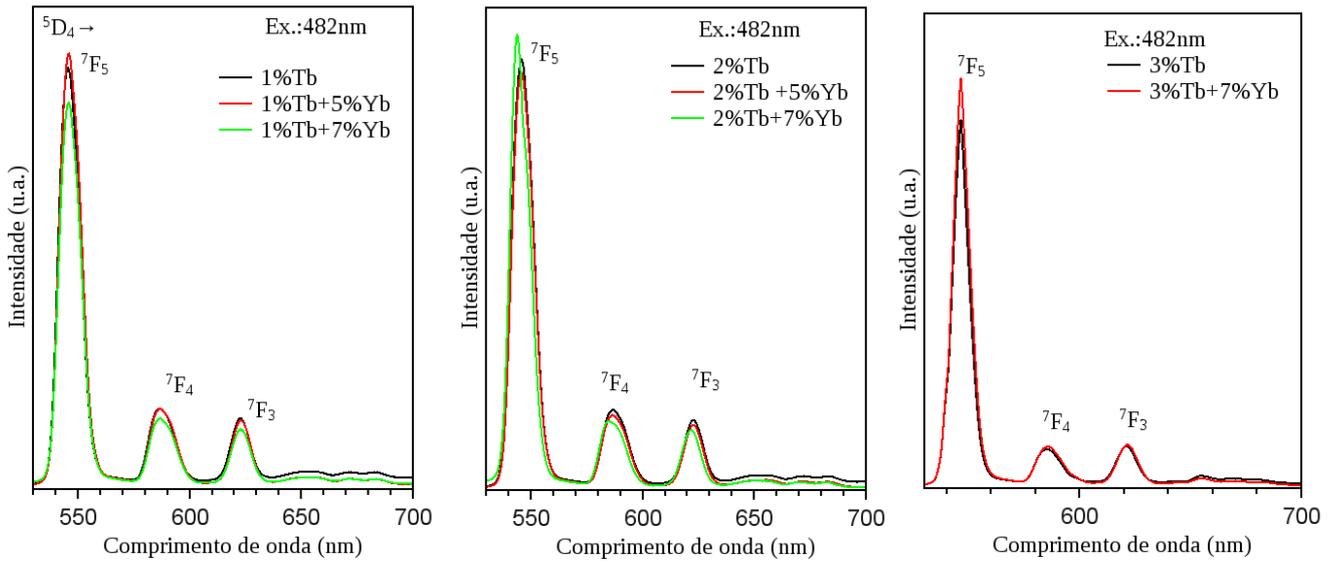


Figura 28: Medidas de luminescência para as amostras com 1%Tb₂O₃ (a), 2%Tb₂O₃ (b) e 3%Tb₂O₃ (c) com diferentes concentrações de Yb³⁺ com excitação via laser de 482nm.

apresentou resultado semelhante com a literatura. Era esperado diminuição da emissão referente a transição ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ do Tb³⁺, que deveria ocorrer devido a transferência de energia para os íons de Itérbio, o que acarretaria numa diminuição na emissão referente ao térbio, pois nível de energia 5D_4 do Tb³⁺ é o responsável para a realização desta transferência de energia [2,6,16]. Entretanto, assim como no caso com excitação de 355nm, observa-se a diminuição nas emissões referente as transições ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4, F_3$ para as amostras com menor concentração de Térbio.

Este resultado indica que o aumento da concentração de Térbio diminui a eficiência de transferência de energia para os íons de Itérbio. *X. Zhou et. al.* utilizando amostras de 60TeO₂-20ZnO-20Na₂O-0,5Tb-*x*Yb (*x* =3,10,15 em razão molar) obtiveram eficiência de transferência de energia de 14,5%, 71,8% e 80,1%. Eles também mediram uma diminuição na emissão ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ do Tb³⁺ com o incremento da concentração de Itérbio [16].

4.3 Emissão das amostras dopadas com Európio e Érbio

Utilizando como fonte de excitação laser de 482nm foram realizadas as medidas de luminescência dos vidros dopados com 1%Eu³⁺ e 5%Er³⁺. A Figura 30 apresenta a emissão referente aos íons de Európio. Observa-se a emissão devido as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_i$, (*i* = 1,2,3,5) após a transição de excitação ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$. Também há a emissão em 544nm devido ao decaimento do

estado excitado 5D_1 para o 7F_2 .

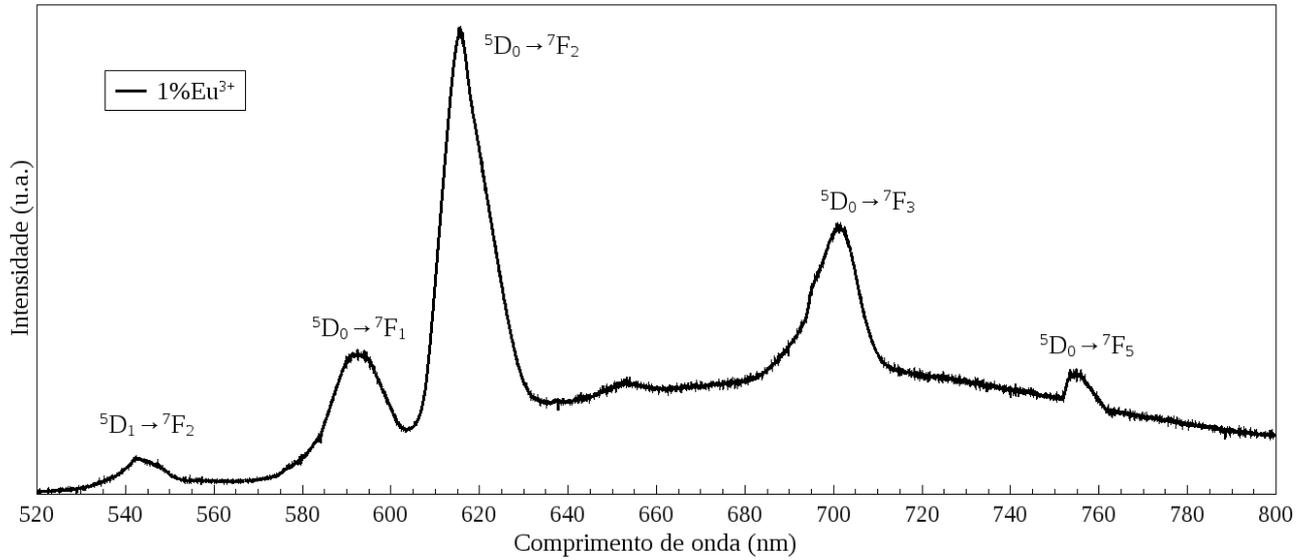


Figura 29: Luminescência devido ao vidro dopado com íons de Európio utilizando como excitação laser de 482nm.

Para o Érbio, o sistema foi excitado para o estado $^4F_{3/2}$. Na Figura 30 é apresentado o espectro de emissão referente aos íons de Érbio sob excitação de 482nm. Em (a) observa-se a emissão no visível referente as transições $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. E na parte (b) emissão no referente à transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$.

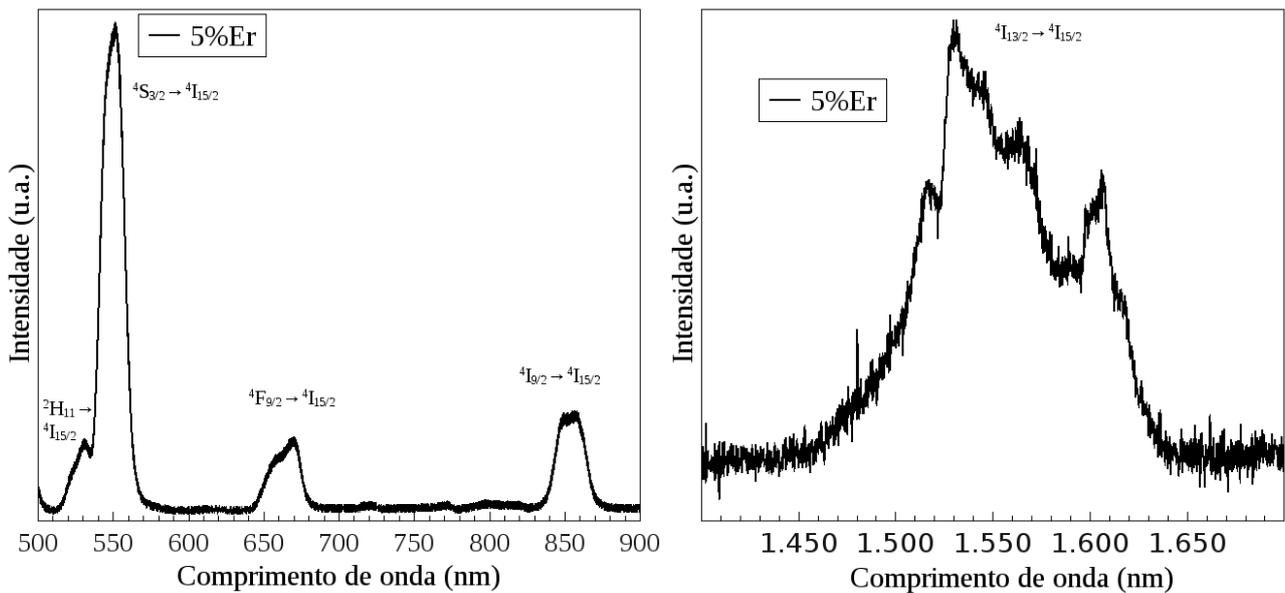


Figura 30: Luminescência devido ao vidro dopado com íons de Érbio utilizando como excitação laser de 482nm.

4.4 Emissão no Infravermelho Próximo: Conversão Descendente de Frequência.

Foram realizadas medidas de luminescência na região de infravermelho (IV). Elas tiveram como objetivo observar a conversão descendente de frequência nas amostras TOZO co-dopadas com íons trivalentes de Térbio e Itérbio. A Figura 31 apresenta o espectro de emissão referente a transição ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ dos íons de Itérbio. A excitação foi realizada com laser de 355nm. Como esperado não é observada luminescência para as amostras sem Itérbio. Para as amostras com Itérbio a maior intensidade de emissão foi obtida com a dopada com 5% Yb^{3+} . As amostras com 7% Yb^{3+} apresentaram auto-supressão da fluorescência. Isto pode ser relacionado ao aumento da emissão devido a transição ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$, referente a 485nm, com o aumento da concentração de Itérbio

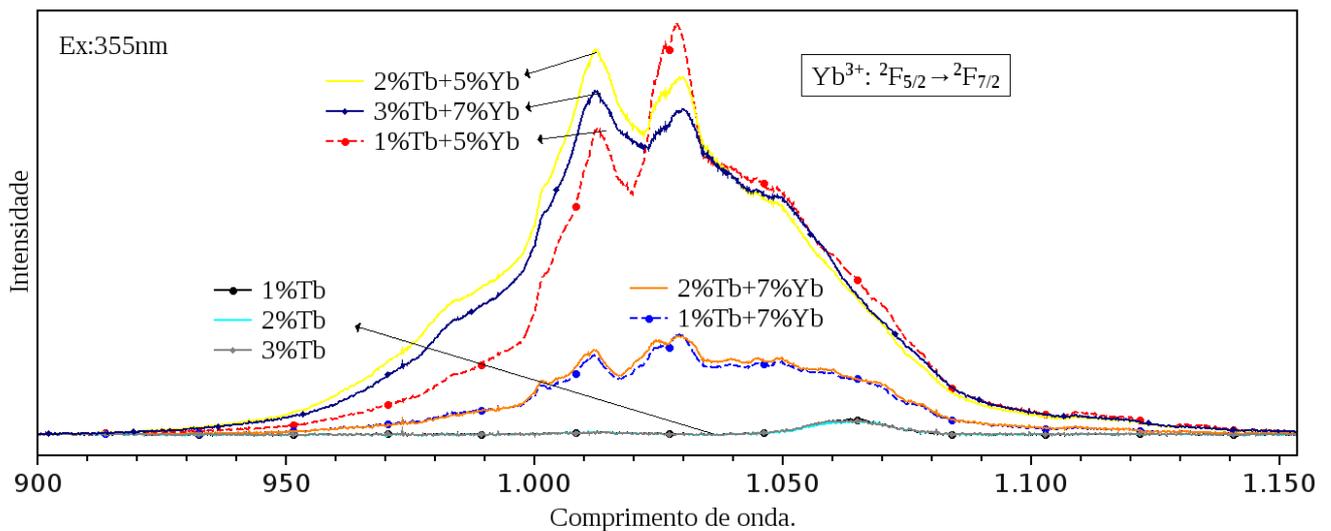


Figura 31: Luminescência no infravermelho próximo das amostras em estudo com excitação com laser de 355nm, observa-se a maior emissão para as amostras de 5% de Térbio.

A Figura 32 apresenta o espectro de emissão no infravermelho para as amostras em estudo com excitação via laser de 482nm, não apresentando emissão nas amostras dopadas apenas com Térbio. Observa-se também neste caso que as amostras com 5% de Itérbio foram as que apresentaram o melhor desempenho na emissão IV próximo. Neste caso, observa-se que a auto-supressão da fluorescência para as amostras com 7% de Itérbio é menor.

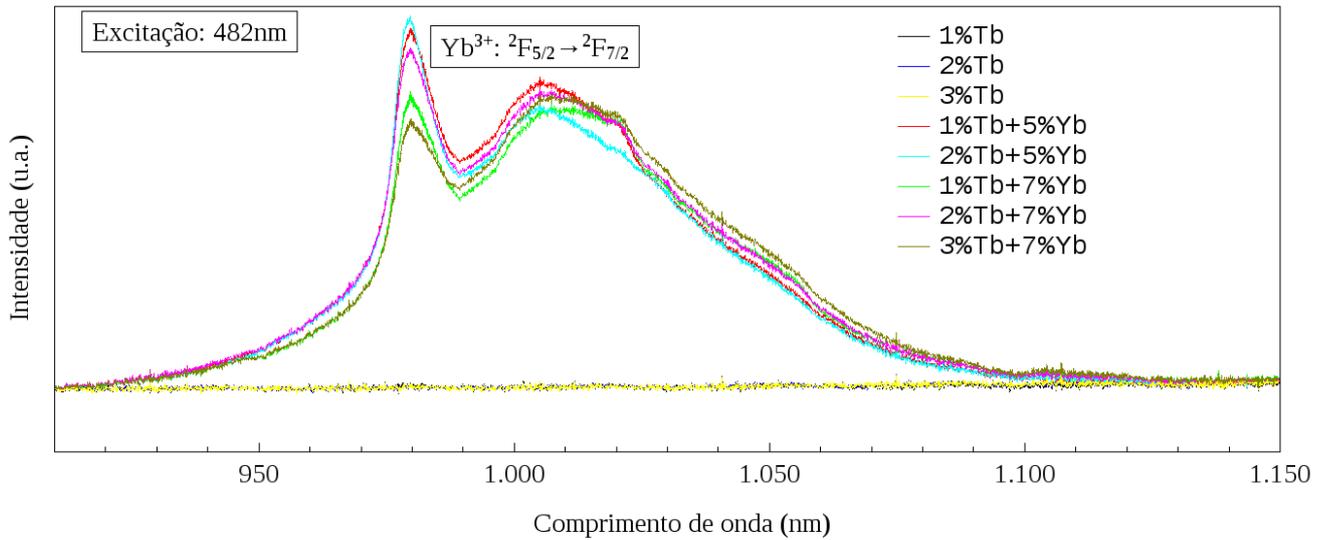


Figura 32: Fluorescência no infravermelho próximo das amostras em estudo com excitação com laser de 482nm. As amostras com 5%Yb³⁺ possuem maior emissão.

4.5 Mecanismo de Transferência de Energia

A dependência da intensidade de luminescência com a potência de excitação fornece informações sobre o processo de transferência de energia para os íons de Itérbio. Esta obedece uma lei de potência da forma $I = P^n$, onde I é a intensidade de emissão dos íons de Itérbio, P a potência de excitação e, n o número de fótons que participam do processo determina a inclinação da curva em escala logarítmica. Inclinação linear indica que a transferência de energia dos íons de Térbio para os de Itérbio é através de transferência de energia assistida por fônons, ou por transferência cooperativa de um íon de Térbio para dois íons de Itérbio. Inclinação 0,5 indica que o processo de transferência de energia ocorre em duas etapas através de um nível virtual.

Foram realizadas medidas de intensidade de emissão em função da potência de excitação. Estas tiveram o objetivo de obter uma melhor compreensão do mecanismo responsável pela transferência de energia para os íons de trivalentes de Itérbio. A dependência da emissão com a potencia de excitação é mostrada na Figura 33 (a). Utilizou como fonte de excitação o sistema LIBRA em conjunto com um OPA operando a 482nm. Esta excitação é referente à transição ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ do Tb³⁺. A monitoração foi feita em 980nm referente a transição ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ dos íons trivalentes de Itérbio. Observa-se que em ambos os casos o coeficiente angular é maior que 0,5 e menor que

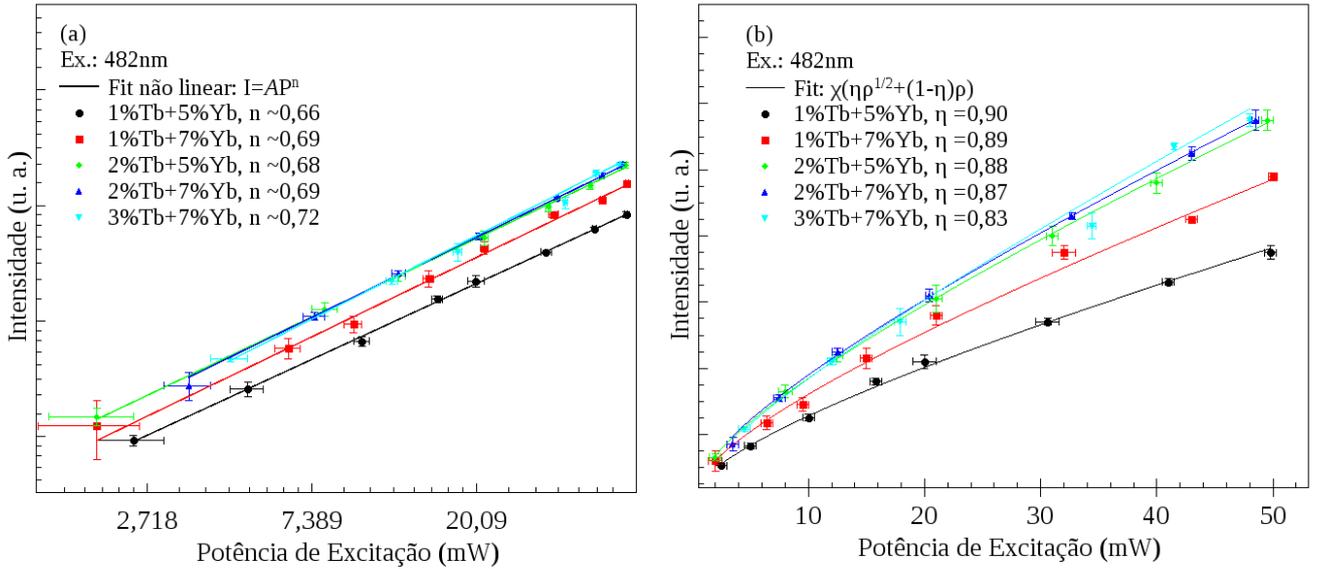


Figura 33: Gráficos da intensidade de fluorescência em função da potência de excitação. Na parte (a), gráfico $\log \times \log$, as curvas sólidas representam o ajuste apropriado da função $I \propto P^n$, onde P é a potência de excitação. E em (b), gráfico em escala linear, está a proporção dos diferentes mecanismos geradores da transferência de energia utilizando a expressão proposta por Duan *et. al.* [2].

1. Isto indica que esteja ocorrendo ambos os casos de TEC (inclinação linear) e transferência de energia em duas etapas (inclinação não linear $n = 0,5$). A transferência de energia assistida por fônons requer a dissipação de $E \approx 4000\text{cm}^{-1}$ e tem pouca probabilidade de ocorrer devido a baixa energia de fônons da matriz de Telureto $\leq 700\text{cm}^{-1}$ [10, 18], pois são necessários por volta de 5 fônons. Assim, a transferência de energia é realizada com contribuição da transferência de energia cooperativa e por duas etapas via nível virtual.

Seguido o mesmo modelo proposto por Duan *et. al.* 2012 [2], realizamos o ajuste nos dados utilizando a seguinte equação

$$I_{Yb} \propto N_{Yb1} = \chi[\eta\rho^{1/2} + (1 - \eta)\rho], \quad (4.1)$$

onde I_{Yb} é a intensidade de fluorescência dos íons de Itérbio. N_{Yb1} é a população do primeiro estado $^2F_{5/2}$ do Itérbio. χ é um fator de normalização. η é o fator que determina a proporção do processo de segunda ordem não linear e $(1 - \eta)$ do processo linear. ρ é uma constante de bombeio relacionada com a potência de excitação. Este ajuste é apresentado na Figura 33 (b). Em ambos os casos a contribuição η do processo sublinear de duas etapas está acima de 80%. Isto implica que o processo de transferência de energia de duas etapas via nível virtual é predominante nas

nossas amostras.

4.6 Medidas de Evolução Temporal

Com o objetivo de verificar a eficiência de transferência de energia entre os íons de Tértbio e Itérbio foram realizadas medidas de evolução temporal da luminescência das amostras de TOZO, dopadas com as Terras Raras em estudo, com excitação via terceiro harmônico do laser Nd:YAG operando a 5Hz e monitoração da emissão da transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (545nm) do Tb^{3+} . A Figura 34 apresenta (a) as curvas de evolução temporal da fluorescência para as amostras TOZO dopadas com diferentes concentrações de Tb^{3+} e Yb^{3+} . Os parâmetros foram calculados seguido a Referência [16]. Já a Figura 35 mostra as curvas de evolução temporal normalizadas, em (a) evolução temporal

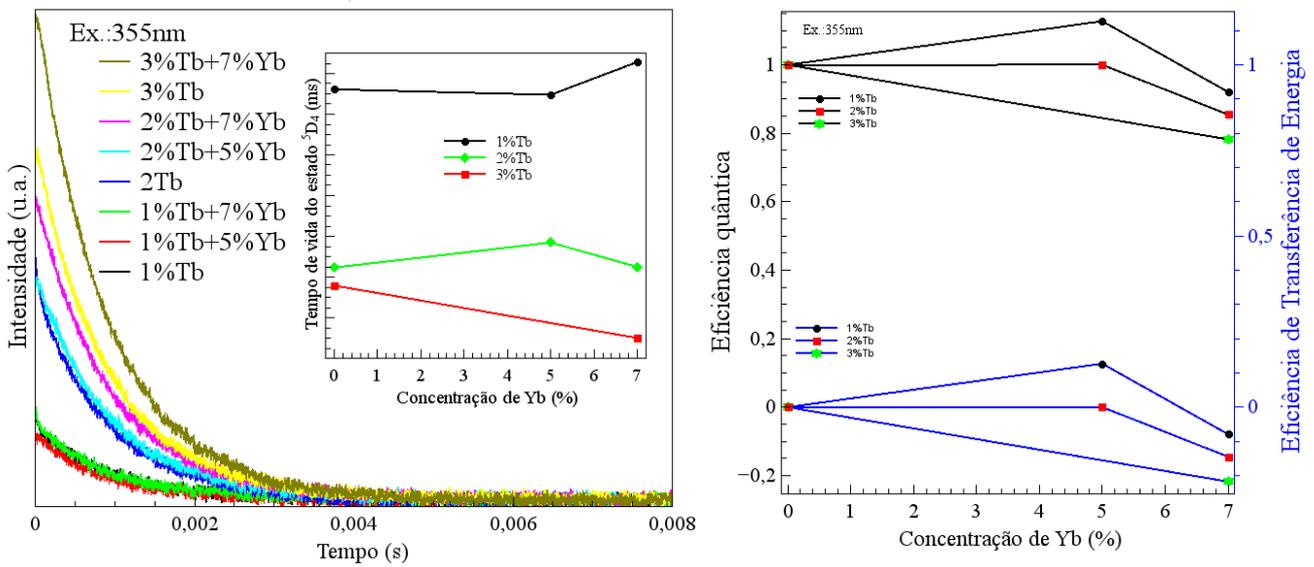


Figura 34: Medidas de evolução temporal (a) com excitação via laser de 355nm o monitoração 545nm e em destaque comportamento dos tempos de vida em função da concentração de Itérbio. Em (b) eficiência quântica e eficiência de transferência de energia em função da concentração de Itérbio.

para as amostras com $1\%Tb_2O_3-y\%Yb_2O_3$, em (b) evolução temporal para as amostras com $2\%Tb_2O_3-y\%Yb_2O_3$ e em (c) evolução temporal para as amostras com $3\%Tb_2O_3-y\%Yb_2O_3$, onde y assume os valores 0, 5 e 7.

Para a obtenção do tempo de vida médio foi utilizada a seguinte expressão:

$$\tau_m = \frac{\int_{t_0}^{\infty} tI(t)dt}{\int_{t_0}^{\infty} I(t)dt} \quad (4.2)$$

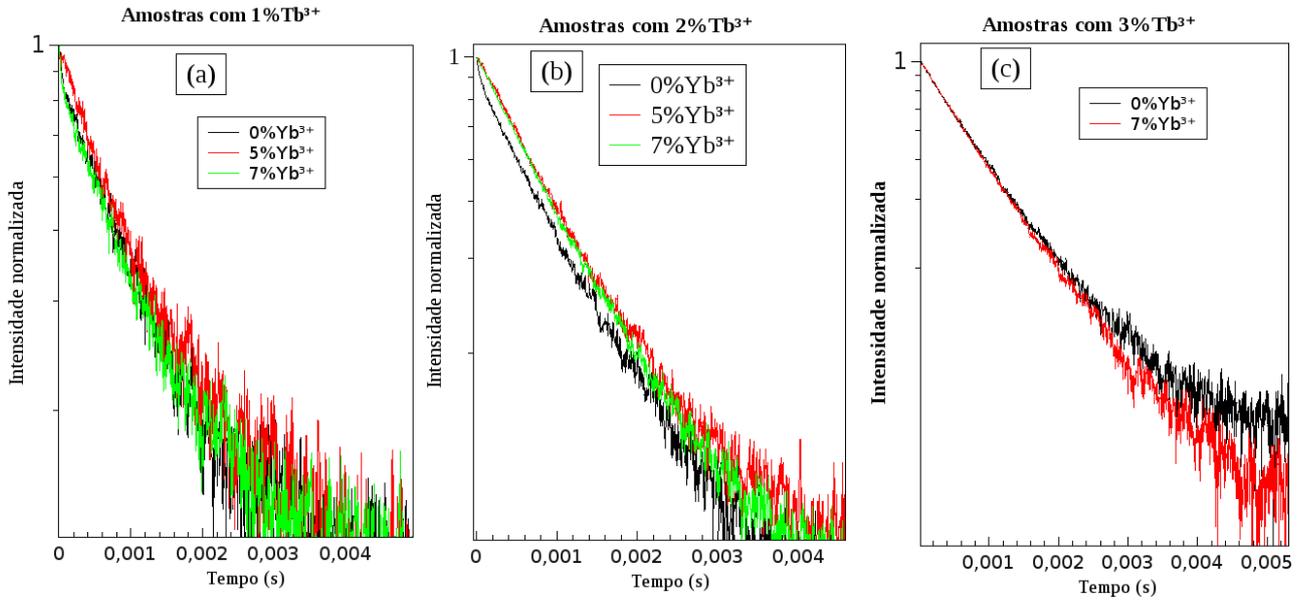


Figura 35: Medidas de evolução temporal normalizadas para as amostras com 1% Tb₂O₃ em (a), com 2% Tb₂O₃ em (b) e 3% Tb₂O₃ em (c). Foi utilizada excitação via laser de 355nm e foi monitorada a emissão referente a 545nm.

onde t_0 é o tempo zero em que se corta o bombeio, foi considerado como tempo t_0 o ponto de máximo da curva de evolução temporal, $I(t)$ é a intensidade de emissão no tempo t . Para o cálculo das integrais, foi realizado o deslocamento das curvas de evolução temporal, de tal forma que o máximo da curva aconteça no tempo zero, e que o mínimo de intensidade seja zero. Para a obtenção da eficiência de transferência de energia (E.T.E.) $\eta_{tr,x\%Yb}$ dos íons de Tértbio para os íons de Itértbio, Equação 4.3, e a eficiência quântica total (E.Q.) $\eta_{x\%Yb}$, Equação 4.4, utilizou-se as respectivas expressões:

$$\eta_{tr,x\%Yb} = 1 - \frac{\int I_{x\%Yb} dt}{\int I_{0\%Yb} dt} \quad (4.3)$$

$$\eta_{x\%Yb} = \eta_{Tb}(1 - \eta_{tr,x\%Yb}) + 2\eta_{Yb}\eta_{tr,x\%Yb} \quad (4.4)$$

Os valores obtidos estão na Tabela 2 e os gráficos na Figura 34.

Através da análise das medidas realizadas, apesar de haver emissão referente aos íons trivalentes de Itértbio, as amostras utilizadas apresentaram uma baixa eficiência na conversão descendente de frequência. Também não houve uma grande diminuição nos tempos de vida, na maioria dos casos houve aumento o que não é esperado já que a transferência de energia seria um caminho extra para decaimento do sistema. Vale destacar que a amostras com 1% Tb³⁺+5% Yb³⁺ apresentou o melhor desempenho com 112,7%. *X. Zhou et. al. 2013* obtiveram um bom desempenho na transferência de energia utilizando amostras de 60TeO₂-20ZnO-0,5Tb³⁺-10Yb³⁺. Também

Tabela 2: Tempos de vida médio e propriedades de transferência de energia com excitação de 355nm.

Amostra	τ_m (ms)	$\eta_{tr,x\%Yb}$ (E. T. E.)	$\eta_{x\%Yb}$ (E. Q)
1%Tb ³⁺	2,52	0,00	1,00
1%Tb ³⁺ +5%Yb ³⁺	2,49	$1,27 \times 10^{-1}$	1,127
1%Tb ³⁺ +7%Yb ³⁺	2,65	$-7,93 \times 10^{-2}$	0,92
2%Tb ³⁺	1,65	0,00	1,00
2%Tb ³⁺ +5%Yb ³⁺	1,77	$1,35 \times 10^{-04}$	1,00
2%Tb ³⁺ +7%Yb ³⁺	1,65	$-1,45 \times 10^{-01}$	0,85
3%Tb ³⁺	1,56	0,00	1,00
3%Tb ³⁺ +7%Yb ³⁺	1,30	$-2,2 \times 10^{-1}$	0,78

obtiveram um baixo tempo de vida em relação à amostra sem Itérbio. O autores mediram um E.T.E de 0,718 que resulta numa E.Q. de 171,8%. Isto, alinhado com os resultados obtidos em nosso trabalho, indica que o aumento da concentração de Térbio, apesar de aumentar a emissão em 980nm, não se traduz diretamente em eficiência de transferência de energia. Isto pode estar ocorrendo devido a baixa concentração de íons aceitadores em relação ao número de íons doadores, ou perda de energia para a matriz.

Também foram realizadas medidas de evolução temporal utilizando como fonte de excitação laser de 482nm, e um comportamento semelhante foi observado. Os resultados obtidos estão na Tabela 3. Nas medidas poucos fótons chegavam no detector devido a baixa luminescência. Para obter o tempo médio de vida, eficiência de transferência de energia e quântica, foram utilizadas as mesmas expressões para o caso de excitação com laser 355nm. A maior intensidade de emissão está para a amostra com 3% de Térbio e 7% de Itérbio. Nos tempos de vida foi observada a pequena variação de ± 1 ms para concentrações fixas de Térbio e variado a concentração de Itérbio. Isto mostra a baixa eficiência na transferência de energia. Na Figura 36 é apresentado os gráficos de evolução temporal obtidos (a) e das eficiências calculadas em (b). Observa-se que os resultados apresentados na Tabela 3 diferem do caso com excitação de 355nm. A maior eficiência para o caso com excitação com laser de 355nm pode está ocorrendo devido à maior absorção nesta região do ultravioleta. Entretanto os resultados seguem a mesma linha do caso de excitação com laser de 355nm, apresentando baixa eficiência de T.E..

As medidas de evolução temporal utilizando o sistema LIBRA apresentaram muito mais ruído. Isto ocorreu devido a baixa luminescência por pulso de excitação. Isto faz com que as

Tabela 3: Tempos de vida médio e propriedades de transferência de energia com excitação de 482nm.

Amostra	τ_m (ms)	$\eta_{tr,x\%Yb}$ (E. T. E.)	$\eta_{x\%Yb}$ (E. Q)
1%Tb ³⁺	1,5	0,00	1,00
1%Tb ³⁺ +5%Yb ³⁺	1,6	$-3,2 \times 10^{-1}$	0,67
1%Tb ³⁺ +7%Yb ³⁺	1,5	$-2,2 \times 10^{-1}$	0,78
2%Tb ³⁺	1,3	0,00	1,00
2%Tb ³⁺ +5%Yb ³⁺	1,2	$0,1 \times 10^{-1}$	1,01
2%Tb ³⁺ +7%Yb ³⁺	1,2	$-2,2 \times 10^{-1}$	0,78
3%Tb ³⁺	1,0	0,00	1,00
3%Tb ³⁺ +7%Yb ³⁺	1,1	$-0,5 \times 10^{-1}$	0,95

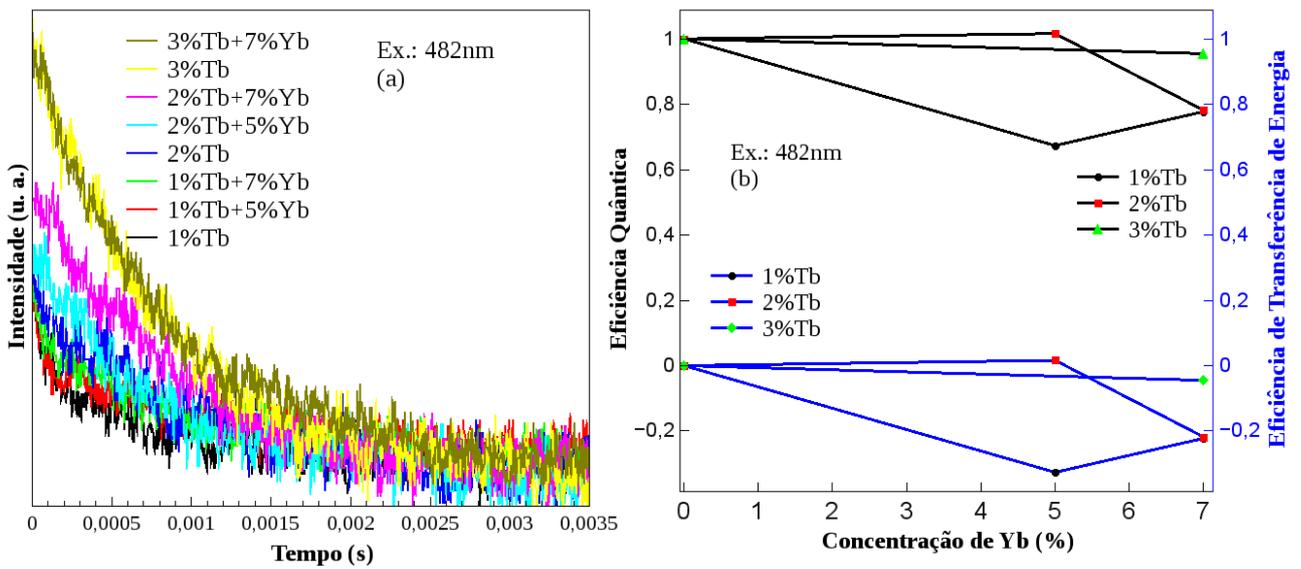


Figura 36: Medidas de evolução temporal (a) com excitação via laser de 482nm o monitoração 545nm. Em (b) eficiência quântica e eficiência de transferência de energia em função da concentração de Itérbio.

medidas utilizando o laser de 355nm sejam mais confiáveis. O objetivo da utilização deste laser nas medidas de evolução temporal foi para verificar se as baixas eficiências de transferência de energia utilizando o laser de 355nm se repetem. E as medidas não dependentes do tempo apresentaram um bom resultado.

4.7 Resumo das medidas espectroscópicas

Realizamos o estudo espectroscópico das amostras de 85TeO₂-15ZnO, dopadas com íons trivalentes de Terras Raras, Térbio e Itérbio, Európio e Érbio. Foram realizadas medidas de luminescência no visível e em infravermelho utilizando excitação via laser de 355nm e 482nm. Na

emissão visível das amostras não foi observada diminuição da luminescência mas sim o aumento com a incorporação de 5% de Yb^{3+} . Esta concentração de Yb^{3+} , representa as amostras que obtiveram maior emissão no infravermelho próximo. Estudamos o mecanismo gerador do processo de transferência de energia, a qual ocorre com a contribuição de dois processos, transferência de energia cooperativa e em duas etapas através de nível virtual. Foi determinado que o processo predominante é a transferência de energia em duas etapas via nível virtual. Para verificar a eficiência de transferência de energia (E.T.E.), estudamos a evolução temporal da luminescência monitorando a emissão de 545nm. Foi observado que o aumento da concentração de Têrbio não se reflete em eficiência transferência de energia, e a melhor eficiência ocorreu para a amostra co-dopada com $1\%Tb^{3+}+5\%Yb^{3+}$ sob excitação de 355nm. As demais amostras em estudo apresentam uma baixa eficiência de transferência de energia, o que deve ter ocorrido devido a pequena baixa concentração de receptores em relação aos doadores. Seria importante realizar um estudo com a concentração de 0,5% de Têrbio, com as mesmas concentrações de Itérbio utilizadas neste trabalho, pois estas podem apresentar uma melhor E.T.E, já que com isto dobraria a relação entre íons aceitadores e doadores ($\frac{Yb^{3+}}{Tb^{3+}}$), ou aumentando a concentração de Yb^{3+} .

5 APLICAÇÕES:

Conversão Fotovoltaica

Neste capítulo serão apresentadas as aplicações fotovoltaicas dos sistemas de conversão descendente de frequência estudados neste trabalho. Inicialmente será feita uma breve descrição do funcionamento de células solares e como a conversão de frequência pode ser utilizada no melhoramento da coleta da radiação solar, será citado os resultados de um trabalho realizado por um membro do nosso grupo de pesquisa. Em seguida apresentaremos nossos estudos afim de expandir os resultados citados.

5.1 Células Solares

Células solares ou dispositivos fotovoltaicos são dispositivos capazes de converter a energia proveniente de fótons em energia elétrica através do efeito fotovoltaico. Estes dispositivos são geralmente formados por junções de semicondutores dopados, do tipo p onde há falta de elétrons e do tipo n onde há excesso de elétrons. Através do processo de difusão gerado pelo campo elétrico proveniente do desbalanço de carga, os elétrons da camada n locomovem-se para a interface da junção. Quando na presença de iluminação devido a fótons com determinada energia (no caso de silício cristalino por volta de 1,1eV) os elétrons da camada p adquirem energia suficiente para saltar o *Gap* de energia entre a banda de condução e a banda de valência, em seguida se locomovem para a região de menor energia na camada n deixando uma lacuna (carga positiva) no seu local de origem gerando uma diferença de potencial nas extremidades do dispositivo. Este processo é mostrado na Figura 37, e a sua eficiência depende de mecanismos como qualidade da fabricação, da eficiência na condução elétrica, coleta solar.

Dispositivo fotovoltaicos possuem melhor eficiência em determinada faixa do espectro eletromagnético. Isto gera uma limitação na coleta do espectro solar. Células solares são em sua

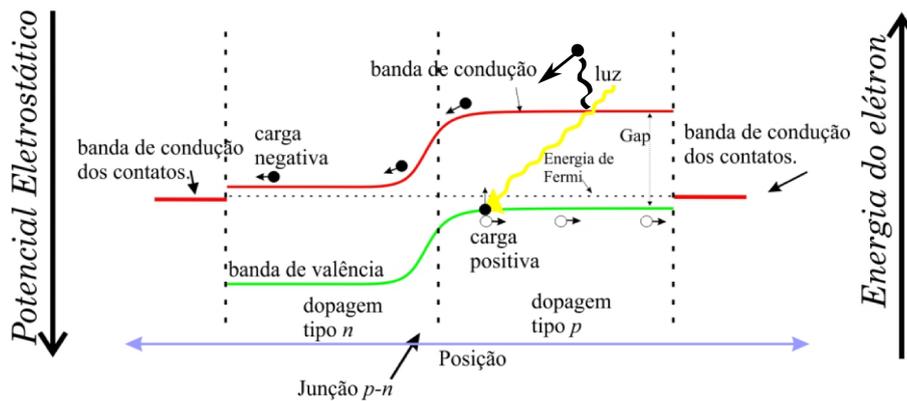


Figura 37: Diagramas das banda de valência e condução numa junção $p-n$ e esquematização do efeito fotovoltaico.

maioria fabricadas a base de silício cristalino que possui melhor resposta a fótons de 900 – 1100nm. Entretanto a maior parte da radiação eletromagnética está no visível azul, com pico em 480nm (padrão AM1.5G) e isto gera dois tipos principais de perdas na coleta solar: 1. A luz incidente não tem energia suficiente para fazer com que os elétrons sejam excitados da banda de valência para a banda de condução fazendo com que estes não sejam absorvidos; 2. A luz incidente tem energia muito acima da necessária para excitar os elétrons e o excesso de energia é dissipada e não é aproveitada na conversão fotovoltaica.

Células solares de silício (de uma única junção) possuem uma eficiência limite estimada em 31% [6]. Com a diminuição das perdas devido à incompatibilidade espectral essa eficiência limite pode subir para 47,6% [6,27] através de conversão ascendente de frequência e 38,6% [6] através de conversão descendente de frequência. *H. Wang et. al.* [7] aplicaram o processo de conversão ascendente de frequência na conversão fotovoltaica. Eles utilizaram uma matriz fluorídrica de Ítrio co-dopada com íons de $\text{Yb}^{3+} + \text{Er}^{3+}$ e uma célula solar orgânica. Então, utilizando um laser de diodo de 975nm, iluminaram a célula com e sem a presença do material conversor de frequência. Os autores mediram um aumento da corrente de curto circuito da célula solar com a presença da matriz dopada com Terras Raras. O que foi atribuído à conversão de fótons de baixa energia em fótons de maior energia, suficiente para realizar o efeito fotovoltaico.

5.1.1 Aplicações dos vidros de $\text{TeO}_2\text{-ZnO:Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

As amostras utilizadas neste trabalho foram aplicadas na conversão fotovoltaica por um membro do grupo de pesquisa. Como célula solar foram utilizados dois fotodiodos, um semicondutor de silício modelo VISHAY BPW34 e um semicondutor GaP (modelo FGAP71 da Thorlabs). Como fonte de luz foi utilizado um simulador solar LCS-100 Newport com um filtro AM 1.5 para simular o espectro solar padrão. Este simulador fornecia uma energia incidente sobre a célula solar de $1\text{W}/\text{m}^2$. Os dados das caracterizações $I \times V$ foram obtidos utilizando um *sourcemeeter* modelo 2420 Keithley. A Figura 38 mostra o esquema utilizado para o estudo da conversão fotovoltaica na presença de um material conversor de frequência. O esquema utilizado para o estudo da conversão fotovoltaica consistiu em cobrir a célula solar com os vidros, de tal forma que a luz utilizada na conversão fotovoltaica fosse a transmitida através do vidro.

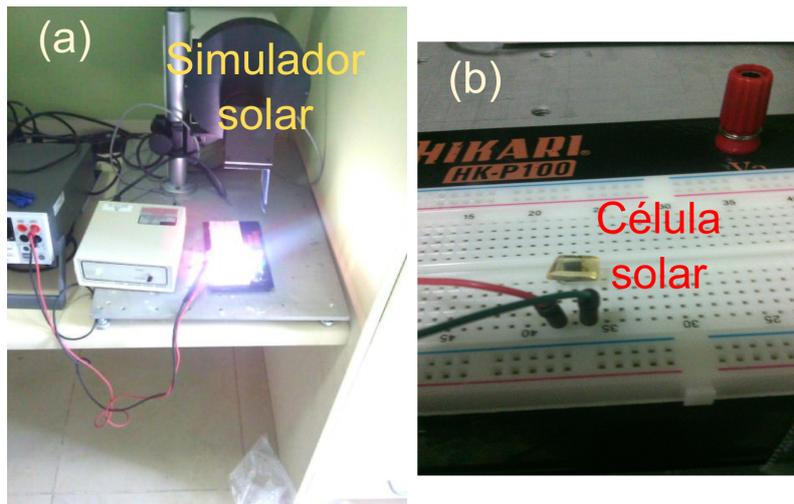


Figura 38: Foto do simulador solar em (a) e do vidro sobre a célula conectada num protoboard em (b).

As Tabelas 4 e 5 apresenta as eficiências obtidas em trabalho realizado por outros membros do grupo, L. Florêncio e Luis A. G. Malagón da Universidade de Pernambuco. Observa-se para o caso da célula do Si, que para todas as amostras dopadas com Terras Raras, apenas a amostra com $1\%\text{Tb}_2\text{O}_3$ fez com que a eficiência de conversão fotovoltaica η_F aumentasse. E para o caso da célula de Gap houve um pequeno aumento na eficiência de conversão fotovoltaica quando esta é coberta pelo vidro dopado com $1\%\text{Tb}_2\text{O}_3+5\%\text{Yb}_2\text{O}_3$. As demais amostras, ao cobrir as células solares, diminuíram a eficiência do dispositivo em relação a matriz.

Tabela 4: Parâmetros elétricos obtidos para uma célula solar de Si.

Si	
Cobertura	Eficiência [%]
matriz	6,9818
1%Tb ³⁺	7,4692
1%Tb ³⁺ +5%Yb ³⁺	6,8110
1%Tb ³⁺ +7%Yb ³⁺	6,3237
2%Tb ³⁺	6,9597
2%Tb ³⁺ +5%Yb ³⁺	6,5184
2%Tb ³⁺ +7%Yb ³⁺	6,2527

Tabela 5: Parâmetros elétricos obtidos para uma célula solar de GaP.

GaP	
Cobertura	Eficiência [%]
matriz	0,6906
1%Tb ³⁺	0,6504
1%Tb ³⁺ +5%Yb ³⁺	0,6985
1%Tb ³⁺ +7%Yb ³⁺	0,6480
2%Tb ³⁺	0,6077
2%Tb ³⁺ +5%Yb ³⁺	0,6794
2%Tb ³⁺ +7%Yb ³⁺	0,6349

Se for realizada uma comparação para uma concentração fixa de Tb³⁺, pode se observar que o aumento da concentração de Yb³⁺ diminui a η_F para a célula de Si. Entretanto era esperado que o processo de conversão descendente de frequência melhorasse a eficiência fotovoltaica. Pois foi observada a emissão referente aos íons de Yb³⁺, emissão que estava situada entre 900–1100nm, região com melhor eficiência fotovoltaica e onde o espectro solar simulado possui menor intensidade. Esta não melhora na eficiência η_F indica que a absorção dos íons trivalentes de Itérbio pode está afetando o desempenho fotovoltaico. A Figura 39 apresenta o espectro de transmissão através das amostras e o espectro do simulador solar. Observa-se que a região de maior transmissão do simulador solar através do ar é em 480nm. O espectro transmitido através das amostras dopadas com Térbio trivalente possui seu pico descolado para a região de maior emissão do Tb³⁺. Também ocorre a diminuição na transmitância no ultra-violeta, isto é atribuído a alta absorção da matriz nesta região, além do deslocamento Stokes realizado pelas Terras Raras. Fazendo a comparação apenas entre as amostras com Térbio, a transmitância acima de 800nm praticamente não muda em relação ao máximo. E não há variação observável na região acima de 950nm.

A inserção de íons trivalentes de Itérbio gera um caminho alternativo para a dissipação da energia absorvida dos fótons com $\lambda < 485\text{nm}$. Observa-se na Figura 39 a transmissão entre 950–1050nm. Esta ocorre devido ao processo de CDE, após transferência de energia dos íons de Tb³⁺ para os de Yb³⁺. Entretanto esta intensidade é relativamente baixa em relação ao máximo de transmitância, sendo que o aumento do pico em $\sim 825\text{nm}$ indica que houve diminuição na luz visível transmitida, pois durante a análise espectroscópicas não foi observada variação na região de 825nm. Isto indica que esteja havendo pouca eficiência de transferência de energia, já que também

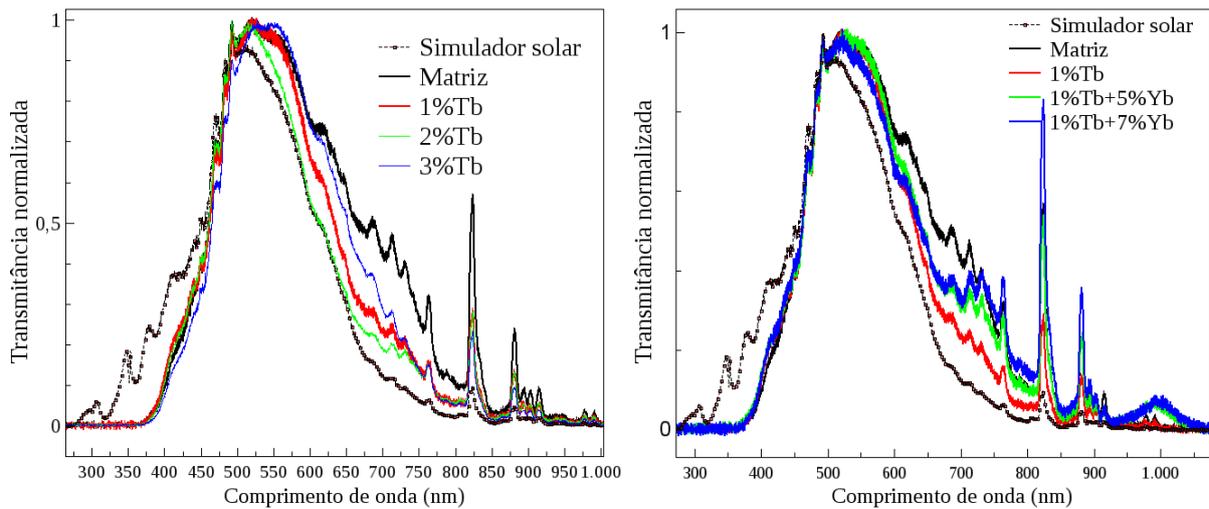


Figura 39: Modificação do espectro solar utilizando vidros TOZO dopado com íons de Terras Raras.

das análises espectroscópicas foi medido que este processo de transferência ocorre em duas etapas através de nível virtual, o qual pode possuir pouca eficiência.

Utilizando a amostra com maior eficiência, $1\%Tb^{3+}$, realizamos medidas de eficiência para duas espessuras. Amostra $1\%Tb^{3+}$ (a) com 3,1mm de espessura e Amostra $1\%Tb^{3+}$ (b) com 1,8mm de espessura. Também foi utilizado um semiconductor modelo VISHAY BPW34 como célula solar. Os resultados estão resumidos na tabela 7. A variação de aproximadamente $-0,4\%$ na eficiência de conversão em relação aos resultados citados anteriormente se deve à uma possível variação da temperatura da sala, da qualidade dos contatos elétricos utilizados, posicionamento, ou até mesmo diferenças na célula solar do mesmo modelo. Entretanto o comportamento foi o mesmo, e a melhor eficiência está para a célula solar coberta pela amostra de TOZO+ $1\%Tb^{3+}$. A diminuição na espessura da amostra que cobre a célula solar diminui a eficiência de conversão fotovoltaica. A Figura 40 apresenta as curvas corrente em função da tensão $I \times V$ e potência em função da tensão $P \times V$ medidas. A curva para a célula solar coberta pela Amostra $1\%Tb^{3+}$ (a) se assemelha à curva quando ela não é coberto pelo vidro. As demais amostras com Terra Raras apresentam curvas com áreas menores que a área quando a matriz faz a cobertura.

A Figura 41 mostra como a modificação do espectro do simulador solar depende da espessura da amostras. A transmissão no ultravioleta apresenta uma alta diminuição com a presença da matriz em relação ao máximo de transmissão. Já a transmissão para a Amostra $1\%Tb^{3+}$ (a)

Tabela 6: Eficiência de conversão fotovoltaica obtidas durante o estudo do efeito da espessura das amostras com 1% de Térbio.

Cobertura	Si
	Eficiência [%]
Célula solar	7,10
matriz	6,51
1%Tb ³⁺ (a)	7,00
1%Tb ³⁺ (b)	6,39
2%Tb ³⁺	6,32
3%Tb ³⁺	6,21

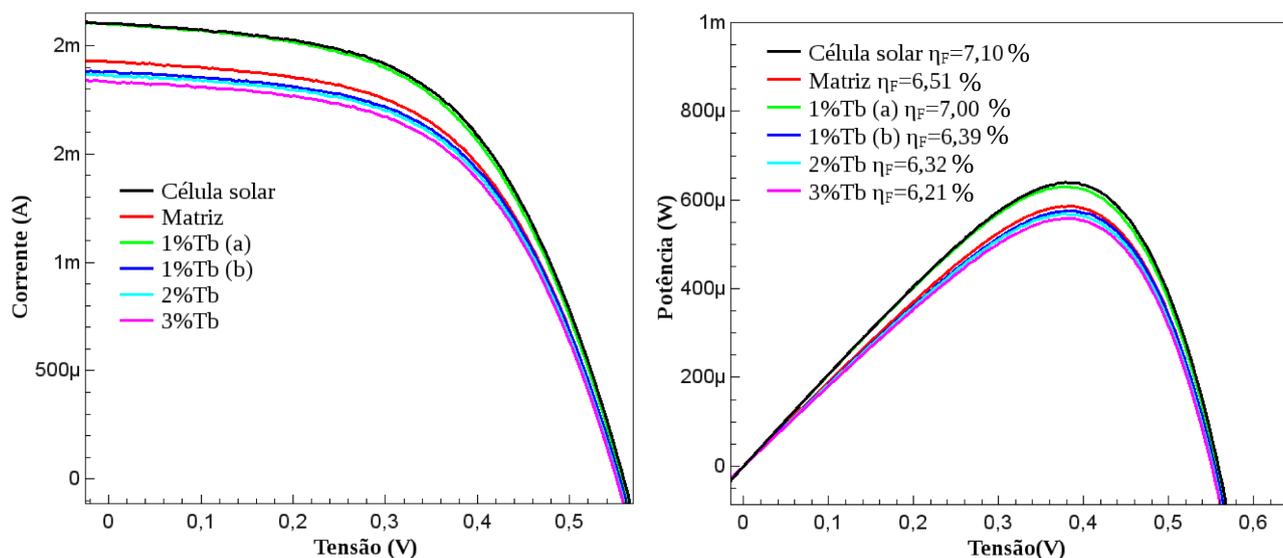


Figura 40: Curvas $I \times V$ e $P \times V$ obtidas durante as caracterizações elétricas da célula solar coberta pelos vidros dopados com íons de Terras Raras.

apresenta o máximo na região de emissão dos íons de Térbio. Entretanto com a diminuição da espessura, para a Amostra 1%Tb³⁺(b), este pico é um pouco deslocado para 488nm, já que sua transmissão é maior. Assim menos energia participa do processo de deslocamento Stokes, o que pode está diminuindo a quantidade de luz que é convertida para região de melhor eficiência do da célula solar.

5.2 Aplicações das amostras dopadas com Európio e Érbio.

Também foram aplicados os íons de Eu³⁺ e Er³⁺ como conversores espectrais na coleta de energia solar. Nas caracterizações elétricas foram utilizados os mesmo materiais para o caso de Térbio e Itérbio. As eficiências medidas apresentaram melhor desempenho quando a cobertura

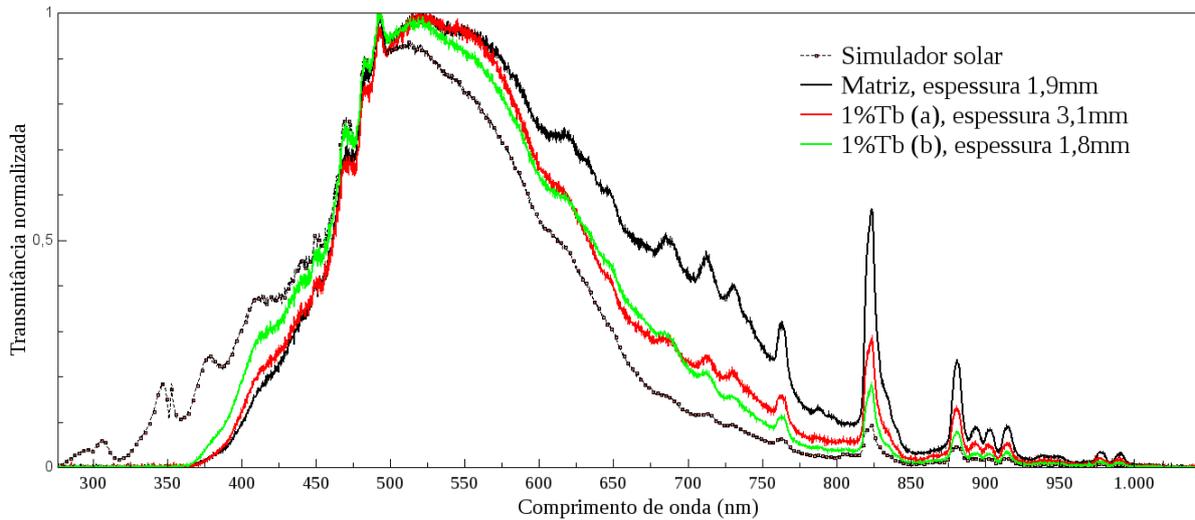


Figura 41: Variação no espectro de transmissão do simulador solar em função da espessura da amostra.

da célula solar é realizada pela amostra com 1% Eu^{3+} . Na Tabela 7 estão as eficiências para a célula solar de Si quando está é coberta pela matriz e pela matriz dopada com Eu^{3+} ou Er^{3+} . As

Tabela 7: Eficiências de conversão fotovoltaica quando a célula solar é coberta pela matriz sem dopagem e matriz dopada com Eu^{3+} ou Er^{3+} .

Si	
Cobertura	Eficiência [%]
matriz	6,51
1% Eu^{3+} (a)	6,51
1% Er^{3+}	6,39

curvas de corrente \times tensão ($I \times V$) e potência \times tensão ($P \times V$) estão na Figura 42. Na parte (a) observa-se um pequeno aumento na corrente de curto circuito fornecida pela célula solar quando está é coberta pelo vidro dopado com Eu^{3+} e uma clara diminuição para o caso do vidro dopado com Er^{3+} , gerando o mesmo efeito na potência máxima fornecida pela célula solar.

Também foram realizadas medidas de transmissão do simulador solar através dos vidros utilizados, estas medidas estão apresentadas na Figura 43. O baixo desempenho quando a célula é coberta pelo vidro dopado com Érbio deve se à grande absorção deste na região visível, e a sua emissão Stokes está na faixa de 1500nm, e esta região energética é menor que a diferença de energia entre a banda de condução e banda de valência da célula solar utilizada. Já para a amostra com Európio, houve um aumento na transmissão da luz visível em relação a infravermelha próxima, isto ocorre devido a emissão do íon de Európio.

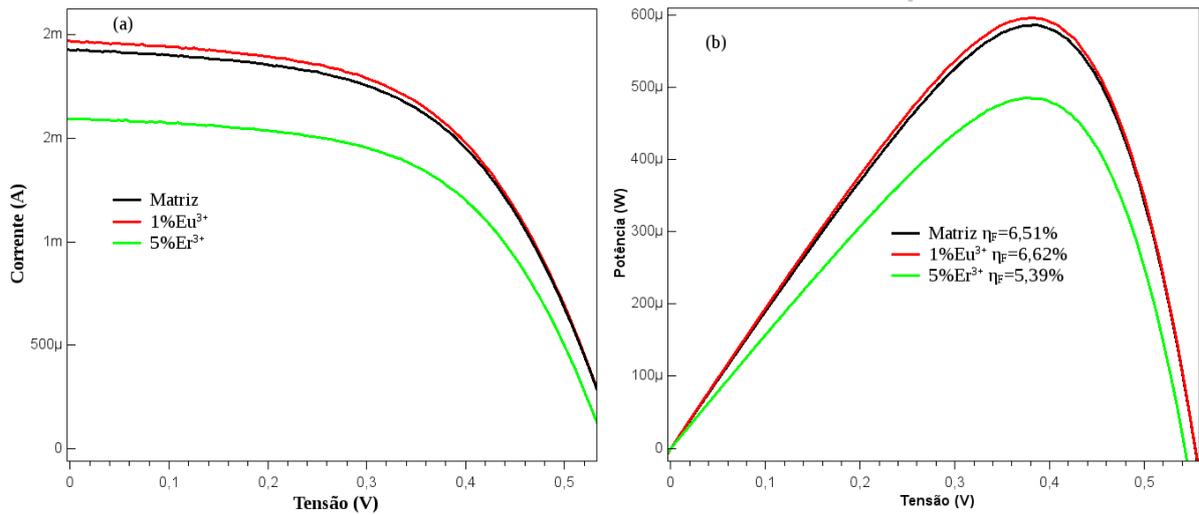


Figura 42: Curva $I \times V$ e $P \times V$ para a célula de silício coberta pelas amostras dopadas com íons trivalentes de Európio e Erbóio

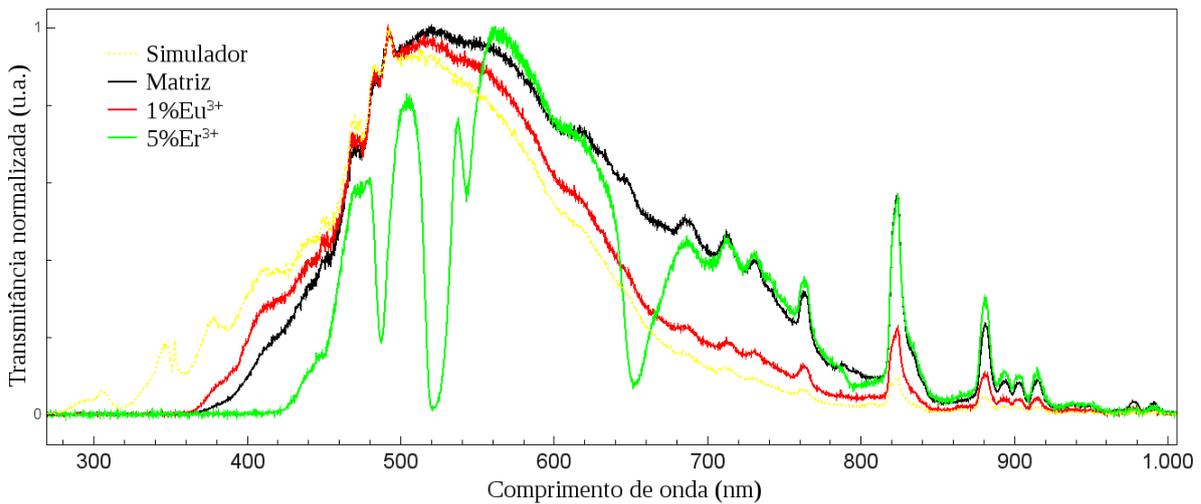


Figura 43: Variação no espectro de transmissão através do vidro sem dopagem e do vidro dopado com íons de Eu^{3+} e Er^{3+} .

As medidas elétricas mostraram que a conversão descendente de frequência pode ser utilizada na melhoria da eficiência de células solares. Observamos um aumento na eficiência da célula solar coberta com vidros dopados com íons de Terras Raras em relação à matriz vítrea sem dopagem. Entretanto deve se melhorar este processo de conversão espectral, através de um melhor gerenciamento dos elementos dopantes, para que haja melhor desempenho na conversão energética dos fótons de excitação.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O mecanismo de conversão de frequência ou energia apresenta bom potencial para aplicações na coleta da energia solar. O processo de conversão de fótons de baixa ou alta energia em fótons de maior ou menor energia pode diminuir as perdas energéticas na conversão fotovoltaica devido às incompatibilidades espectrais. Visando isso estudamos o mecanismo de conversão descendente de energia (CDE) em íons de trivalentes de Térbio e Itérbio, Európio e Érbio.

Na análise espectroscópica foi verificado o processo de conversão descendente de frequência devido a transferência de energia para os íons de Yb^{3+} . Medimos uma eficiência de transferência de 112,7%, e foi determinado que o mecanismo gerador deste processo possui a contribuição de dois processos, transferência de energia cooperativa e transferência de energia por nível virtual em duas etapas, com a predominância deste último. Entretanto não foi observada uma diminuição considerável na emissão de luz visível emitida pelo Tb^{3+} quando as matrizes são dopadas com íons de Yb^{3+} . Uma das possíveis causas deste efeito é a baixa quantidade de íons aceitadores por íons doadores, o que pode estar implicando na perda de energia para a rede por termalização, já que na literatura a relação íons aceitadores por doadores é maior.

Nossas amostras apresentaram-se promissoras para aplicações fotovoltaicas. Elas são capazes de emitir fótons no infravermelho próximo e visível ($\lambda > 540\text{nm}$), após a absorção de fótons com maior energia $\lambda < 485\text{nm}$. Este processo converte fótons de pouca eficiência em fótons de maior eficiência para conversão fotovoltaica em células solares de silício cristalino. Entretanto após a aplicação fotovoltaica, foi verificado que, a energia emitida pelos processos de conversão descendente de frequência não é suficiente para compensar as perdas geradas pela inserção de um vidro entre a célula solar e a fonte de luz. Sem levar em consideração as perdas por reflexão, era esperado uma melhora na eficiência fotovoltaica com a inserção dos íons de Tb^{3+} e Yb^{3+} na matriz hospedeira, entretanto isto não ocorreu. Este resultado indica que a absorção devido aos íons trivalentes de Itérbio e a alta absorção da matriz em $\lambda < 480\text{nm}$ não está sendo compensada pelo processo de CDE. Portanto é necessário um estudo mais detalhado dos efeitos de absorção

devido aos elementos dopantes na eficiência de conversão fotovoltaica.

Para futuros trabalhos seria interessante o estudo de amostras com concentrações menores de Tértio e com maior concentração de Itérbio ($X\%Tb^{3+}+Y\%Yb^{3+}$, $X = 0, 5, 0, 75, 1$ e $Y = 2, 5, 10, 15$). Vale destacar que a matriz utilizada nesta pesquisa é diferente das encontradas na literatura, as quais, além de óxidos de Telúrio e de Zinco, possuem óxido de Sódio ou de Cádmio, e um estudo mais aprofundado dos elementos da matriz pode ser interessante. Para futuras aplicações fotovoltaicas é necessário que haja amostras com as mesmas espessuras para diferentes elementos dopantes, para então, realizar o estudo do efeito das espessuras das amostras no aumento da eficiência de conversão fotovoltaica, através de um melhor balanceamento entre absorção e emissão.

REFERÊNCIAS

- [1] H. M. Crosswhite G. H. Dieke. *The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths*. Applied Optics, 2, n.7, 675, 1963.
- [2] Q. Duan, et. al. *Quantum cutting mechanism in Tb³⁺- Yb³⁺ co-doped oxyfluoride glass*. Journal of Applied Physics, v. 110, p. 113503., 2011.
- [3] Q. Duan, et. al. *Quantum cutting mechanism in NaYF₄:Tb³⁺, Yb³⁺*. Optics Letters, v. 37, n. 4., 2012.
- [4] J. Zhou, et. al. *A discussion on spectral modification from visible to near-infrared based on energy transfer for silicon solar cells*. Optical Materials, 34, 901-905, 2012.
- [5] G. W. Crabtree. N. S. Lewis. *Solar Energy conversion*. Physics Today, v. 60: p. 37. março de 2007.
- [6] X Huang,et. al. *Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters*. Chem. Soc. Rev., 42, 173-201, 2013.
- [7] Hai-Qiao Wang,et. al. *Rare-Earth Ion Doped Up-Conversion Materials for photovoltaic Applications*. Adv. Mater. 23, 2675-2680, 2011.
- [8] C. Yuan,et. al. *Use of colloidal upconversion nanocrystals for energy relay solar cell light harvesting in the near-infrared region*. J. Mater. Chem. 22, 16709, 2012.
- [9] H Lian,et. al. *Rare earth ions doped phosphors for improving efficiencis of solar cells*. Energy, 57, 270-283, 2013.
- [10] B. S. Richards. *Luminescent Layers for Enchanced Silicon Solar Cell Performance: Down-Conversion*. Solar Energy material & Solar cells, 90,1189-1207, 2006.
- [11] K. E. Waters A. Jordens, Y. P. Cheng. *A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals*. Minerals Engineering 41, 97–114, 2013.
- [12] H Lian,et. al. *RareEarth Elements: A Review of Production, Processing, Recycling, and Associated Environmental Issues*. EPA 600/R-12/572 — December 2012 — www.epa.gov/ord.
- [13] Y. Kanazawa.M. Kamitani. *Rare earth minerals and resources in the world*. Journal of Alloys and Compounds 408–412,1339–1343, 2006.
- [14] C. Zhanheng. *Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry*. JOURNAL OF RARE EARTHS, Vol. 29, No. 1,p.1, 2011.

- [15] I. A. A. Terra. *Investigação espectroscópica e estudo dos processos de conversão de energia em vidros e nano-cristais co-dopados com íons de Tb^{3+} e Yb^{3+}* . 218p. Tese de Doutorado —Escola de Engenharia de São Carlos, USP, São Carlos, 2013.
- [16] X. Zhou, et. al. *Cooperative downconversion and near-infrared luminescence of Tb^{3+}/Yb^{3+} co-doped tellurite glass*. Journal of Alloys and Compounds. 579, 27-30, 2013.
- [17] W. J. Zhang, et. al. *Cooperative energy transfer in Tb^{3+}/Yb^{3+} - and $Nd^{3+}/Yb^{3+}/Tb^{3+}$ - codoped oxyfluoride oxyfluoride glasses*. Physica B, 405, 1062-1066, 2010.
- [18] L. R. P. Kassab, et. al. *Frequency upconversion properties of $Ag:TeO_2-ZnO$ nanocomposites codoped with Yb^{3+} and Tm^{3+} ions*. Appl. Phys. B, 104:1029-1034, 2011.
- [19] L. R. P. Kassab, et. al. *Sensitization Effect of Yb^{3+} in Upconversion Luminescence of Eu^{3+} Codoped Y_2O_3 Phosphor*. Appl. Phys. B, 104:1029-1034, 2011.
- [20] A. Miguel, et al. *Near-infrared emission and upconversion in Er^{3+} -doped $TeO_2-ZnO-ZnF_2$ glasses*. Journal of Luminescence, 140, 38-44.
- [21] F. Auzel. *Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids*. Chem. Rev. n. 104, 139-173, 2004.
- [22] J. R. Lakowicz. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Springer, University of Maryland School Baltimore, Maryland, USA of Medicine. Ed. 3.
- [23] F. C. D Lemos, et. al. *Up-conversion luminescence in Er^{3+}/Yb^{3+} -codoped $PbTiO_3$ perovskite obtained via Pechini method*. Materials Research Bulletin 40, 187-192, 2005.
- [24] D. Lu, et. al. *Plasmon Enhancement Mechanism for the Upconversion Processes in $NaYF_4:Yb^{3+},Er^{3+}$ Nanoparticles: Maxwell versus Förster*. ACS NANO, v. 8 n. 8, 7780-7792, 2014.
- [25] W. Streck, et. al. *Power dependence of luminescence of Tb^{3+} -doped $KYb(WO_4)_2$ crystal*. Journal of Luminescence, 92, 229-235, 2001.
- [26] C. Ruvalcaba-Cornejo, et. al. *Photoluminescence properties of the $ZnO-CdO-TeO_2$ system doped with Tb^{3+} and Yb^{3+} ions*. Journal of Luminescence 128, 213-216, 2008.
- [27] M. A. Gree e P. Würfel T. Trupke. *Improving solar cell efficiencies by up-conversion of sub-band-gap light*. Journal of Applied Physics, v. 92, p. 4117., 2002.