



Universidade Estadual de Maringá
Centro de Ciências Exatas
Departamento de Física

Trabalho de Conclusão de Curso

**Síntese e caracterização de vidros
aluminossilicato de cálcio dopados com TiO_2
em diferentes tempos de fusão**

Acadêmico: Mateus Maioli Travain

Orientador: Prof. Dr. Vitor Santaella Zanuto

Maringá, 31 de janeiro de 2024



Universidade Estadual de Maringá
Centro de Ciências Exatas
Departamento de Física

Trabalho de Conclusão de Curso

**Síntese e caracterização de vidros
aluminossilicato de cálcio dopados com TiO_2
em diferentes tempos de fusão**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá como requisito para obtenção do título de Bacharel em Física.

Acadêmico: Mateus Maioli Travain

Orientador: Prof. Dr. Vitor Santaella Zanuto

Maringá, 31 de janeiro de 2024

*All those moments will be lost in
time, like tears in rain.*

Roy Batty, Blade Runner

Dedicatória

Dedico esse trabalho a todos que acreditaram em mim e que estiveram ao meu lado por todos esses anos.

À minha mãe pelo carinho e compreensão e por me ajudar a enfrentar meus medos de cabeça erguida. Sua presença permanece viva nos seus ensinamentos e nas minhas memórias, e ainda me acompanha por todos esses anos em sua ausência.

Ao meu pai por me aconselhar e me apoiar em minhas decisões, e por continuar se dedicando à nossa família nos melhores e piores momentos. Sua orientação formou meu caráter, e até hoje é um exemplo para mim.

Ao meu irmão por toda a camaradagem e todos os momentos de descontração vividos juntos.

À toda a minha família que sempre me acolheu e me aceitou. Por todos os conselhos, todas as memórias e todo o apoio prestado até hoje.

A todos os meus amigos que me acompanharam em diversas etapas da minha vida. Obrigado por todas as risadas e memórias construídas ao decorrer de todos esses anos.

Aos meus amigos do laboratório, Brenno, Grazi e Jhonatan. Todas as discussões sobre os assuntos sendo estudados me ajudaram a evoluir como pessoa, estudante e pesquisador.

Aos meus grandes amigos da graduação, Gabriel Bandeira, João Vitor, Gabriel Marino, Mateus Piza e Renan Masson por terem me acolhido e me aceitado pela pessoa que sou, e por todos os inesquecíveis momentos vividos juntos. Por muitas vezes sua amizade é o que me motiva a seguir em frente.

Ao meu melhor amigo, Lucas Granatto. Estivemos juntos nessa jornada desde o início, e conseguimos enfim chegar até aqui. Seu apoio e bom humor sempre me levantaram e me fizeram continuar tentando todos os dias. Você é minha inspiração como pessoa, e um verdadeiro irmão.

À minha namorada Victoria por estar ao meu lado durante todo esse tempo. Sua amizade e compreensão me ajudou a superar meus piores momentos. Todo esse processo teria sido muito mais difícil sem você, e suas sugestões melhoraram muito a qualidade desse trabalho. Por isso e por todos os inúmeros momentos de apoio e carinho, eu sou eternamente grato por sua companhia. Te amo agora e para sempre.

Agradecimentos

Agradeço ao professor Dr. Vitor Santaella Zanuto pela orientação nesse trabalho. Obrigado por todos os ensinamentos e orientação nos momentos quando eu não conseguia enxergar solução. Obrigado por todos os momentos de descontração que fizeram todo esse momento ser levado com mais leveza. A você declaro o meu respeito e admiração.

Agradeço ao professor Dr. Mauro Luciano Baesso por me aceitar como aluno de iniciação científica. Essa oportunidade me levou a me interessar pelos trabalhos do grupo e pela carreira acadêmica como um todo.

Agradeço a todos os professores que fizeram parte da minha formação como profissional, em especial ao professor Dr. André Marino por ser um exemplo de professor e fazer crescer meu fascínio com o estudo da física.

Agradeço ao nosso grupo de pesquisa Grupo de Estudos de Fenômenos Fototérmicos (GEFF) e a todos os companheiros de laboratório.

Agradeço ao CNPq e Fundação Araucária pelo apoio financeiro durante esse processo, e à UEM por disponibilizar a infraestrutura para a realização desse trabalho.

Resumo

Neste trabalho estudamos a síntese e caracterização de vidros aluminossilicato de cálcio com baixa concentração de sílica dopados com 1 wt.% de TiO_2 sob diferentes tempos em temperatura de fusão, sendo 15, 30, 75 e 240 minutos. O desenvolvimento dos vidros foi realizado em um forno à vácuo em torno de 1600°C e depois foram devidamente cortadas e polidas. A caracterização das amostras foi realizada determinando a densidade de massa volumétrica por meio de uma balança analítica, investigando as propriedades espectroscópicas por meio de medidas de absorção óptica, por meio da técnica de espectrofotometria, e de luminescência, por meio da espectroscopia de luminescência, a eficiência quântica de fluorescência foi determinada em função do tempo de fusão por meio da técnica de espelho térmico e a variação de temperatura em função do tempo foi determinada por meio de uma câmera térmica. Foram encontradas bandas de absorção características dos íons Ti^{4+} na região do infravermelho (600 a 1200 nm) para as amostras com menor tempo de fusão, e as demais amostras apresentaram absorção na região do visível (400 a 650 nm), o que está relacionado aos íons Ti^{3+} . As amostras preparadas apresentaram uma banda larga de emissão, com exceção da amostra de 15 minutos de fusão, e suas emissões máximas se deslocaram a maiores comprimentos de onda conforme se aumentou o tempo de fusão. Utilizando a técnica de Espelho Térmico e a câmera térmica, observou-se que a maior presença de íons Ti^{3+} nas amostras forneceu uma maior eficiência quântica de emissão, apresentando uma eficiência quântica de 75% na amostra com 240 minutos em fusão.

Palavras chave: Vidro Aluminossilicato de Cálcio, Luminescência, Titânio.

Abstract

In this work we studied the synthesis and characterization of Low Silica Calcium Aluminosilicate glasses doped with 1 wt.% of TiO_2 under different time intervals at melting temperature, which were 15, 30, 75 and 240 minutes. Development of the glasses was undertaken in a vacuum furnace around 1600°C and then they were properly cut and polished. The characterization of the samples was carried out by determining the volumetric mass density using an analytical balance, investigating the spectroscopic properties through optical absorption measurements, using the spectrophotometry technique, and luminescence, using luminescence spectroscopy, the Fluorescence quantum efficiency was determined as a function of melting time using the thermal mirror technique and the temperature variation as a function of time was determined using a thermal camera. Characteristic absorption band of the Ti^{4+} ion was found in the infrared region (600 to 1200 nm) for the samples with lower melting time intervals, and the samples with higher melting time intervals shown absorption in the visible region (400 to 650nm) which is related to the Ti^{3+} ions. The prepared samples presented a large band of emission, with the exception of the 15 minutes sample, and their wavelengths of maximum emission were displaced to higher values as the melting time intervals were elevated. Utilizing the Thermal Mirror technique and a thermal camera, we observed that higher presence of Ti^{3+} ions in the samples gives a higher emission quantum efficiency to them, presenting a 75% emission quantum efficiency in the sample with 240 minutes in melting.

Palavras chave: Calcium Aluminosilicate Glass, Luminescence, Titanium.

Lista de Figuras

1	Rede Cristalina, apresentando periodicidade estrutural [7].	15
2	Rede Amorfa, não apresenta periodicidade estrutural [7].	16
3	Diagrama de volume por temperatura mostrando o comportamento de transição vítrea. Adaptado da Ref. [7].	16
4	Cabeça de flecha feita de obsidiana [12].	17
5	Miçangas egípcias feitas de cobalto [14].	18
6	Jarro de confecção romana datado da primeira metade do século I. A técnica do vidro soprado é o que possibilitou a criação de tal peça [15].	18
7	Peça de luxo veneziana do século XVI feita de <i>crystallo</i> [17].	19
8	Vitrais de Sainte-Chapelle em Paris, França. A coloração do vidro foi obtida com a correta seleção dos elementos com a finalidade de se obter essas cores [18].	19
9	Diagrama de funcionamento da máquina de Irvin Colburn. Adaptado da Ref. [19].	20
10	Diagrama de funcionamento da máquina de Owens adaptada por Karl Perlier. Adaptado da Ref. [20].	20
11	Transmitância óptica do vidro 2-51 fabricado no estudo de Florence e colaboradores. Adaptado da Ref. [22].	21
12	Representação ilustrativa dos orbitais da camada d [34].	24
13	Coordenação dos cátions de um metal de transição. a) Coordenação tetraédrica. b) Coordenação octaédrica [Fonte: Autor (2023)].	25
14	Diagrama de energia dos orbitais e_g e t_{2g} em uma geometria octaédrica mostrando suas energias de separação Δ_{oct} . Adaptado da Ref. [33].	25
15	Diagrama de energia dos orbitais e_g e t_{2g} em uma geometria octaédrica e tetraédrica com mesmo baricentro. Adaptado da Ref. [33].	26
16	Distorções de Jahn-Teller, quando $a > e$ e quando $a < e$ [33].	27
17	Diagrama de energia do Ti^{3+} [Fonte: Autor (2023)].	28
18	Representação esquemática do forno à vácuo [7].	31
19	Foto das amostras dopadas com TiO_2 ao lado de uma base de matriz LSCAS, com diferentes intervalos de tempo em temperatura de fusão: a) 15 minutos, b) 30 minutos, c) 75 minutos e d) 240 minutos [Fonte: Autor (2023)].	32
20	Balança e arranjo utilizado para a medida de densidade [45].	33
21	Espectrofotômetro utilizado para as medidas de absorção [Fonte: Autor (2023)].	34
22	Esquema da montagem experimental da espectroscopia de luminescência [Fonte: Autor (2023)].	34
23	Foto da montagem experimental da espectroscopia de luminescência [Fonte: Autor (2023)].	35

24	Esquema da montagem experimental da técnica de espelho térmico [Fonte: Autor (2023)].	35
25	Foto da montagem experimental da técnica de espelho térmico [Fonte: Autor (2023)].	36
26	Montagem utilizada para a realização de medidas com a câmera térmica [Fonte: Autor (2023)].	37
27	Variação da densidade de massa volumétrica das amostras em função do tempo de fusão [Fonte: Autor (2023)].	38
28	Espectros de coeficiente de absorção óptica das amostras de 300 a 1300 nm. A amostra de 30 minutos foi medida em duas posições distintas, sendo elas indicadas pelas circunferências vermelhas na foto [Fonte: Autor (2023)]. . .	39
29	Variação do coeficiente de absorção óptica em função do tempo de fusão das diferentes amostras preparadas. Linha tracejada é apenas um guia para os olhos [Fonte: Autor (2023)].	40
30	Fotografia da emissão das amostras com tempo de fusão de 75 minutos (esquerda) e 240 minutos (direita), quando excitadas por laser em 405 nm [Fonte: Autor (2023)].	41
31	Espectros de emissão das amostras sintetizadas por diferentes tempos de fusão. O <i>inset</i> é uma ampliação na região de máxima emissão de cada uma das curvas [Fonte: Autor (2023)].	41
32	Transientes de Espelho Térmico (E.T.) normalizados da amostra com tempo de fusão de 240 minutos para diferentes potências de excitação. Circunferências abertas são dados experimentais e linhas contínuas são ajustes teóricos [Fonte: Autor (2023)].	43
33	Coeficientes de absorção óptica das amostras em função do tempo de fusão das diferentes amostras preparadas em 532 nm. A linha tracejada é apenas um guia para os olhos para mostrar o comportamento das amostras [Fonte: Autor (2023)].	44
34	Eficiência quântica de emissão das amostras com tempo de fusão de 30 (região azul), 75 e 240 minutos. A linha tracejada é apenas um guia para os olhos para mostrar o comportamento das amostras [Fonte: Autor (2023)]. . .	44
35	Variação máxima de temperatura da amostra de 15 minutos [Fonte: Autor (2023)].	45
36	Variação máxima de temperatura da amostra de 30 minutos.	45
37	Variação máxima de temperatura da amostra de 75 minutos [Fonte: Autor (2023)].	46
38	Variação máxima de temperatura da amostra de 240 minutos [Fonte: Autor (2023)].	46
39	Variação da temperatura das amostras em função do tempo quando excitadas pelo laser [Fonte: Autor (2023)].	47
40	Variação máxima de temperatura em função do tempo de fusão das diferentes amostras. A linha tracejada é apenas um guia para os olhos para mostrar o comportamento das amostras [Fonte: Autor (2023)].	48
41	Esquema mostrando a diferença entre condutores, semicondutores e isolantes em termos do aumento da energia e o <i>bandgap</i> . Adaptado da Ref. [49]. . . .	50
42	Semicondutores do tipo-P e do tipo-N. Adaptado da Ref. [52].	51
43	O processo de recombinação entre Elétrons e Lacunas cria a região de depleção, que posteriormente dá origem a um campo elétrico nesta região. Adaptado da Ref. [52].	52

44	Percentuais de energia perdidos pela célula em um espectro solar de 1,5 <i>Air Mass</i> . 33% deste valor é ocasionado pelos processos de termalização. [52].	53
45	Célula solar de multijunção. Adaptado da Ref. [52].	53
46	A camada do conversor espectral ascendente é posicionada abaixo da célula fotovoltaica, e os fótons que possuem energia abaixo do <i>bandgap</i> do dispositivo são absorvidos pelo conversor e reemitidos em um comprimento de onda que terá uma resposta mais eficiente pela célula solar. Adaptado da Ref. [52].	54
47	A camada do conversor espectral descendente é posicionada acima da célula fotovoltaica, e os fótons que iniciaram o processo de termalização são absorvidos pela célula e reemitidos em um comprimento de onda adequado para melhorar a resposta da célula fotovoltaica. Adaptado da Ref. [52].	54

Sumário

Resumo

Abstract

Introdução **13**

1 Vidros **15**

- 1.1 Sólidos cristalinos e amorfos 15
- 1.2 Fabricação de um vidro 16
- 1.3 O vidro na história 17
- 1.4 Vidro aluminossilicato de cálcio ($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) 21

2 Metais de Transição **23**

- 2.1 Complexos metálicos da camada d 23
- 2.2 Teoria do campo ligante 24
- 2.3 Vidro aluminossilicato de cálcio dopado com titânio 28

3 Preparação das amostras e métodos de análise **30**

- 3.1 Síntese do vidro LSCAS 30
- 3.2 Corte e polimento das amostras 32
- 3.3 Métodos de Caracterização 33
 - 3.3.1 Densidade de massa volumétrica 33
 - 3.3.2 Espectrofotometria 34
 - 3.3.3 Espectroscopia de luminescência 34
 - 3.3.4 Espelho Térmico 35
 - 3.3.5 Câmera térmica 36

4 Resultados e Discussão **38**

- 4.1 Densidade de massa volumétrica 38
- 4.2 Absorção óptica 39
- 4.3 Emissão 40
- 4.4 Espelho térmico 42
- 4.5 Câmera térmica 45

Conclusão **49**

A Célula solar fotovoltaica **50**

- A.1 Isolantes, Condutores e Semicondutores Elétricos 50
 - A.1.1 Silício 51
- A.2 Junção PN 51
 - A.2.1 Efeito fotovoltaico 52
- A.3 Descasamento espectral e eficiência fotovoltaica 52

A.4	Soluções para o descasamento espectral	53
A.4.1	Conversão ascendente de energia	54
A.4.2	Conversão descendente de energia	54
A.4.3	Utilização do LSCAS como conversor espectral	55
Referências Bibliográficas		56

Introdução

O estudo da luz e sua interação com a matéria tem sido alvo de estudo há séculos em nossa história. Cientistas como Isaac Newton e Christiaan Huygens já estudavam princípios de reflexão e refração da luz. Em seu livro “*Opticks*” de 1704, Newton propôs a teoria corpuscular da luz, a qual dizia que a luz era formada de pequenas partículas chamadas de “corpúsculos” que viajam em linha reta com uma determinada velocidade. Por outro lado, Huygens defendia a teoria ondulatória da luz em seu livro “*Traité de la Lumière*” de 1690, em que defendeu que a luz era ondas que se propagavam, assim como as ondas sonoras.

Em 1801, com seu famoso experimento, Thomas Young demonstrou o caráter ondulatório da luz ao incidir um feixe de luz em uma fenda dupla e mostrar que a distribuição da luz poderia ser explicada como um padrão de interferência das ondas luminosas. James Clerk Maxwell ainda fez sua contribuição para essa teoria por meio de suas equações, unificando as teorias elétrica e magnética, e com isso mostrando que a luz pode ser descrita como uma onda eletromagnética. Entretanto, Albert Einstein em seu *annus mirabilis* (1905) demonstrou com a descrição do efeito fotoelétrico que a luz poderia se comportar como sendo composta por um número discreto de partículas. Descreveu como um fóton incidente poderia induzir um átomo que esteja em um estado excitado a emitir um outro fóton idêntico.

Essas descobertas, à primeira vista, contraditórias levaram à necessidade de ir um passo além das respostas que a óptica clássica poderia fornecer. Cientistas como Niels Bohr, Werner Heisenberg e Erwin Schrödinger no início do século vinte foram responsáveis pelas primeiras formulações da mecânica quântica, a qual introduziu o conceito da dualidade onda-partícula da luz. Esse conceito diz que partículas subatômicas, como os fótons, dependendo das circunstâncias podem apresentar comportamento ondulatório ou corpuscular.

Já em 1960, Theodore Harold Maiman utilizando um cristal de rubi criou o primeiro laser (do inglês *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) [1]. Desde sua criação, diversos avanços na fabricação de lasers foram realizados e lasers hoje em dia são essenciais para o estudo das propriedades que caracterizam os materiais, e justamente esse estudo dos materiais possibilita a criação de novos materiais para criação de laser. Entretanto, o desenvolvimento de um material propício para a fabricação de um laser não é uma tarefa simples, devido às inúmeras composições de materiais com diversas propriedades diferentes.

Entre esses materiais podemos citar o vidro, especialmente a matriz $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{MgO}$, os vidros aluminossilicato de cálcio. Esta já vem sendo sintetizada e investigada há anos em nosso grupo (Grupo de Estudos de Fenômenos Fototérmicos - GEFF), gerando vidros propícios à fabricação de lasers (como apresentada por J. H. Rohling em sua tese de doutorado [2]), conversores espectrais para células solares, entre outras aplicações.

Nesse trabalho, iremos abordar a síntese e caracterização de vidros aluminossilicato de cálcio com pouca concentração de sílica, também chamado de LSCAS (do inglês *Low Silica*

Calcium Aluminosilicate), dopados com TiO_2 feitos sob diferentes tempos de fusão. Este é o primeiro trabalho do nosso grupo a discutir a variação do tempo de fusão das amostras, um tópico que gera questionamentos já há um tempo. O titânio, assim como alguns dos metais de transição de configuração $3d^1$, possui absorção óptica na região do espectro do visível e do infravermelho próximo, uma larga banda de emissão na região do visível, e uma eficiência quântica de emissão considerável (maior que 50%) [3, 4]. Além disso, o titânio já é conhecido por integrar bons materiais para a fabricação de laser, como por exemplo o cristal de titânio safira ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Ti}^{3+}$) que tem papel fundamental na caracterização de materiais [5]. Também pode ser um bom material para o desenvolvimento de conversores espectrais para células solares quando utilizado ao lado do íon terra-rara itérbio (uma revisão bibliográfica sobre o desenvolvimento dessa tecnologia já foi realizada por mim em um outro trabalho e está presente no Apêndice A desse trabalho). Dessa forma, a caracterização desse material é necessária para avaliar suas possíveis aplicações tecnológicas, sendo este um dos objetivos desse trabalho. A caracterização do vidro consistiu de medidas de densidade de massa volumétrica, absorção óptica, luminescência e eficiência quântica.

Vidros

Fazendo uma rápida análise em nosso dia a dia vemos que o vidro está presente em vários objetos ou aparelhos que nos rodeiam. Dentro de casa temos espelhos, janelas, lâmpadas, copos, televisão, entre outros. Ao sair para a rua, postes de iluminação, vidros nas janelas dos carros, vitrines transparentes, edifícios espelhados, garrafas de vidro, relógios, óculos e até nas telas dos *smartphones*. Estamos cercados de vidros desde as nossas construções até os *displays* de nossos dispositivos eletrônicos. Seria no mínimo ingênuo negar a utilidade desse material na sociedade atual em que vivemos. E conforme a tecnologia avança, maior a necessidade de tipos especializados de vidros, com propriedades mais específicas para a sua aplicação tecnológica. Mas afinal, o que é um vidro?

1.1 Sólidos cristalinos e amorfos

Cristais são sólidos que possuem periodicidade estrutural de longo alcance. Possuem estrutura microscópica composta por células unitárias, as quais são compostas pelo elemento estudado. A junção de múltiplas células unitárias forma uma rede cristalina, a qual possui algumas propriedades de interesse a serem estudadas. Essas propriedades dependem da estrutura cristalina e do nível de pureza do material. A estrutura regular e periódica destes sólidos cristalinos (como apresentada na Figura 1), gera bandas de energia que são divididas entre bandas que os elétrons podem ou não ocupar, de acordo com o princípio de exclusão de Pauli [6].

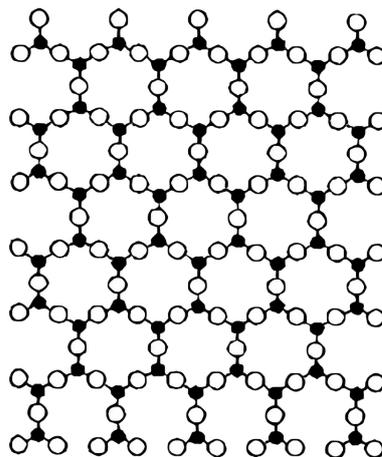


Figura 1: Rede Cristalina, apresentando periodicidade estrutural [7].

Um sólido dito “amorfo” recebe esse nome por não possuir periodicidade estrutural de longa alcance [8]. A Figura 2 apresenta um esquema bidimensional para uma hipotética rede de tipo amorfa [9].

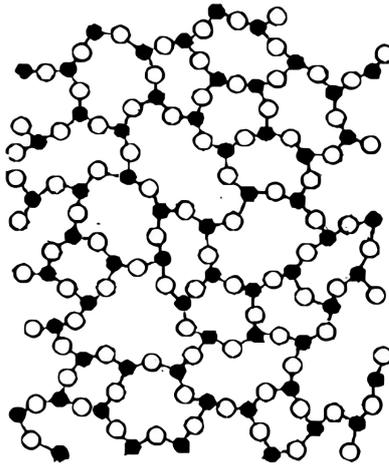


Figura 2: Rede Amorfa, não apresenta periodicidade estrutural [7].

Um vidro não possui periodicidade de longo alcance em sua organização, logo, é um sólido amorfo. Apesar de um sólido ser um material rígido, a classe dos sólidos amorfos inclui todos os materiais que possuem estrutura comparável àquela de um líquido, o qual flui quando nele é aplicada uma força moderada. Isso acontece pois quando um líquido é resfriado de maneira extremamente rápida, sua viscosidade pode aumentar a um patamar em que é possível a obtenção de um sólido que mantém algumas propriedades dos líquidos. Entre elas, a desordem em sua estrutura, o que o caracteriza como um sólido amorfo, ou ainda, um vidro [8].

1.2 Fabricação de um vidro

Como dito na secção anterior, um vidro não possui periodicidade de longo alcance. Mas o outro fator ainda mais importante para se definir o que é um vidro, é a presença de um comportamento de transição vítrea dependente do tempo, o qual acontece em uma região de temperatura chamada de região de transição vítrea [10]. O comportamento de transição vítrea pode ser explicado com o auxílio de um diagrama volume \times temperatura, como apresentado na Figura 3.

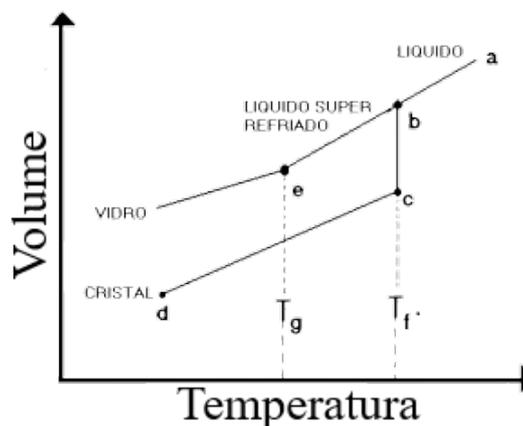


Figura 3: Diagrama de volume por temperatura mostrando o comportamento de transição vítrea. Adaptado da Ref. [7].

Primeiramente, para se obter um vidro, é necessária a elevação da temperatura de um sólido acima de sua temperatura de fusão (T_f) (a). Conforme esse líquido é resfriado, sua estrutura atômica vai gradualmente se alterando (b). Resfriar o líquido abaixo de sua temperatura de fusão gradualmente resultaria em sua conversão para seu estado cristalino. Nesse caso o volume diminui drasticamente para o valor apropriado para o cristal formado (c), e continua diminuindo progressivamente com a queda da temperatura de acordo com a capacidade térmica do cristal (d).

No entanto se o líquido puder ser resfriado abaixo de sua temperatura de fusão sem a presença de cristalização (normalmente feito de forma que o resfriamento seja extremamente rápido), obtém-se um líquido super-resfriado (e). A estrutura atômica do líquido se altera gradualmente com o decréscimo da temperatura, mas não há uma queda drástica de seu volume devido ao rearranjo descontínuo de sua estrutura. Sua viscosidade também aumenta com a queda da temperatura, o que previne os átomos de se rearranjarem para o estado de equilíbrio do líquido a tempo. Isso causa um desvio do volume na curva de equilíbrio do líquido, e após contínuo resfriamento, passa a ser determinado pela capacidade térmica desse líquido congelado. O ponto em que esse desvio começa a ocorrer é chamado de temperatura de transição vítrea (T_g). A viscosidade se torna tão grande que sua estrutura se torna fixa, suas propriedades mecânicas se tornam similares às de um sólido elástico ideal com um valor entre 10^{12} e 10^{13} Pa.s.

A região que se compreende anterior à temperatura de transição vítrea é chamada de região de transição vítrea. Após o resfriamento se der como completo, esse líquido congelado é o que chamamos de vidro [7, 10].

1.3 O vidro na história

Hoje encaramos o vidro como algo dado e a maioria nem reconhece a importância deste material em nossas vidas. Em uma análise mais aprofundada, podemos constatar que os vidros estão intimamente ligados ao desenvolvimento tecnológico da humanidade como um todo.

Vidros naturais, como as obsidianas originadas em vulcões mostrada na Figura 4, já eram utilizados por antigas civilizações. Seu principal uso era na fabricação de cabeças de flechas para a caça [11].



Figura 4: Cabeça de flecha feita de obsidiana [12].

Os registros mais antigos de vidros manufacturados datam de 7000 A.C. pela civilização egípcia, a qual continuaria a ser referência na fabricação de vidros por toda a história antiga. O vidro era inicialmente fabricado com o intuito de se tornar peças decorativas. Miçangas de vidro azuladas de confecção egípcia, apresentadas na Figura 5, foram descobertas em túmulos dinamarqueses datadas entre 1400 - 1000 A.C. [13].



Figura 5: Miçangas egípcias feitas de cobalto [14].

Com o tempo, seu uso foi abrangido de artigos decorativos para a confecção de recipientes dos mais diversos. Já na época dos romanos, o desenvolvimento da técnica do vidro soprado no primeiro século A.C. aumentou o uso de vidros para fins práticos como janelas e recipientes, como o apresentado na Figura 6. Essa técnica consiste em soprar o vidro ainda quente com a intenção de moldá-los em um formato desejado.



Figura 6: Jarro de confecção romana datado da primeira metade do século I. A técnica do vidro soprado é o que possibilitou a criação de tal peça [15].

Registros arqueológicos apontam que o primeiro uso de vidros nessa época foi como painéis nos exteriores de banhos públicos em Herculano e Pompeia [16]. Após a queda do império romano a arte da fabricação de vidros foi dispersada por outras civilizações locais, mas o império bizantino (império romano do oriente) continuou a sua ampla fabricação dos vidros.

Por volta do ano 1300 a indústria do vidro na cidade de Veneza, na Itália, se viu crescendo em força, e em torno do ano de 1450, Angelo Barovier desenvolveu um vidro limpo, transparente e sem cor e o chamou de *crystallo*, ilustrado na Figura 7. Foi responsável por fazer Veneza ser o principal centro de fabricação e exportação de vidros até o século XVII, quando surgiram diversos outros centros espalhados pela Europa [17].



Figura 7: Peça de luxo veneziana do século XVI feita de *crystallo* [17].

Em 1612 Antonio Neri publicou o livro *L'Arte Vetraria*, o qual espalhou pelo mundo a arte e as técnicas envolvidas na manufatura do vidro veneziano que os artesões da época mantinham como um segredo.

O avanço da fabricação de vidros se deu com extrema rapidez no século XVII. O vidro cortado foi feito em torno de 1600 e o uso do carvão mineral no lugar da madeira possibilitou um fogo capaz de atingir temperaturas mais altas. No final do século na Inglaterra foi adicionado à composição dos vidros o óxido de chumbo, resultando em um vidro com temperatura de fusão mais baixa, um intervalo maior de temperatura para ser trabalhado, e uma estética única devido ao seu alto índice de refração. A purificação e a melhor seleção da matéria-prima no século XVIII permitiu a fabricação de vidros mais limpos, melhor controle do ponto de fusão e condições de manuseio do material, e melhor coloração do vidro quando os elementos corretos eram escolhidos [11], por exemplo na construção de mosaicos em janelas e vitrais, como mostrado na Figura 8.

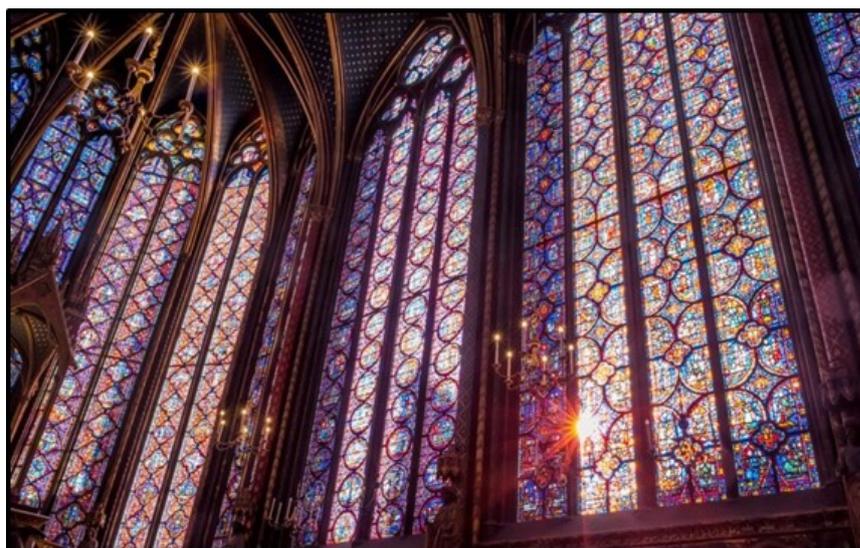


Figura 8: Vitrais de Sainte-Chapelle em Paris, França. A coloração do vidro foi obtida com a correta seleção dos elementos com a finalidade de se obter essas cores [18].

A qualidade do vidro fabricado na Europa aumentou drasticamente com a gênese da sociedade industrial do século XIX, assim como o desenvolvimento de métodos automatizados de produção de vidro, como a “máquina de soprar garrafas” e a “máquina de tiragem de vidro plano” (tradução livre do inglês de *bottle-blowing machine* e *glass sheet drawing machine*) [11].

A máquina de vidro plano, patenteada por Irving Colburn em 1902, era capaz de produzir vidros planos em larga escala para então serem cortados e utilizados posteriormente. Trata-se de uma fornalha que derrete a matéria-prima dentro de uma câmara, na qual o material é levado por esteiras até um cortador automatizado. Dessa forma, a modelagem do vidro está acoplada com a fusão da matéria-prima e o corte subsequente. A Figura 9 mostra um diagrama do funcionamento dessa máquina [11, 19].

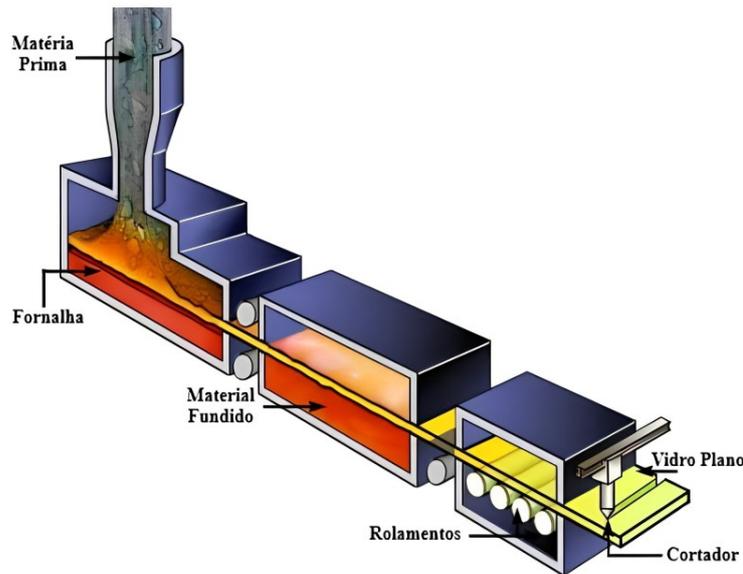


Figura 9: Diagrama de funcionamento da máquina de Irvin Colburn. Adaptado da Ref. [19].

A máquina de garrafas, patenteada por Michael Owens em 1904, era capaz de produzir o vidro soprado de maneira automatizada e em larga escala. A máquina leva o molde para um recipiente contendo a matéria-prima fundida, e o molde suga o material (como uma seringa) e o modela no formato de uma garrafa. Karl Perlier adaptou o mecanismo em 1915, trocando a sucção do material pela entrega do material diretamente ao molde com o tamanho e formato exatos para a fabricação de uma garrafa. Em 1920 a máquina de Owens já havia evoluído muito em sua eficiência, produzindo mais garrafas por hora que trabalhadores produziam em um dia. A Figura 10 apresenta um diagrama do funcionamento da máquina de Owens com a adaptação de Perlier [20].

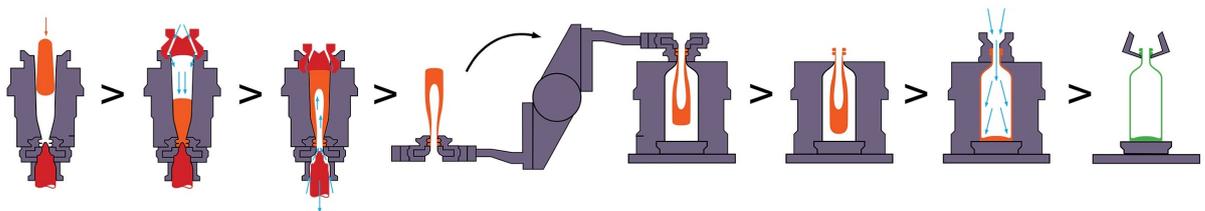


Figura 10: Diagrama de funcionamento da máquina de Owens adaptada por Karl Perlier. Adaptado da Ref. [20].

Outros métodos de produção de vidro foram surgindo com o avançar do século XX, inovando cada vez mais em sua eficiência e também variedade de produção. Com o aumento da qualidade e pureza, já era possível a fabricação de vidros especiais com diferentes formatos e composições. Vidros extremamente puros e limpos eram fabricados a fim de obter determinadas propriedades ópticas, como por exemplo as lentes para óculos ou para lupas. Novas composições de vidro são descobertas até hoje, e suas inúmeras possibilidades garantem vastas propriedades diferentes com diversas aplicações, as quais estamos apenas começando a explorar.

1.4 Vidro aluminossilicato de cálcio ($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$)

Entre as diversas composições vítreas que surgiram no início do século XX, a utilizada e discutida nesse trabalho se baseia no vidro aluminossilicato de cálcio. Logo, é interessante conduzir um breve histórico de como o conhecimento dessa matriz foi se desenvolvendo com anos de pesquisa.

Em 1909, Shepherd obteve uma pequena formação de vidro no sistema binário $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$. Nos anos que se seguiram, outros estudos mostraram que a adição de pequenas quantidades de sílica (aproximadamente 5% do peso da amostra) aumenta significativamente a estabilidade química do vidro e o intervalo de temperatura de vitrificação, permitindo a obtenção de uma maior quantidade de vidro utilizável [21].

Em 1955, Florence e colaboradores verificaram que devido à presença de moléculas de água, ou ainda radicais OH^- , na composição apresentava uma banda de absorção intensa no infravermelho [22]. Nesse mesmo estudo diversas composições de vidro foram estudadas, e o vidro de número 2-51 tem composição semelhante ao vidro LSCAS produzido pelo nosso grupo (*GEFF*). A Figura 11 apresenta a transmitância desse vidro na região do infravermelho. O vale em aproximadamente $3,0 \mu\text{m}$ se deve à absorção da água mencionada anteriormente. Eles perceberam que para aplicações em que essa absorção seria prejudicial, esse efeito poderia ser reduzido com a adição de ar seco no material fundido, o que removeria o vapor d'água [22].

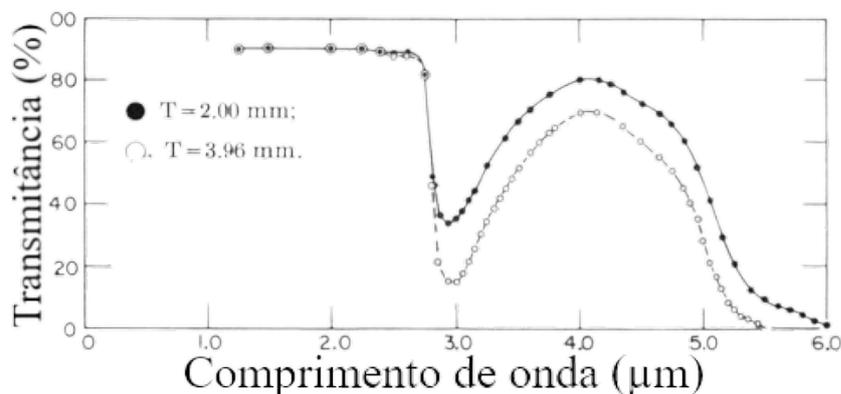


Figura 11: Transmitância óptica do vidro 2-51 fabricado no estudo de Florence e colaboradores. Adaptado da Ref. [22].

Muitas amostras foram preparadas posteriormente por Onoda e Brown (1970) [23], e chegaram à conclusão que o óxido de cálcio é essencial para a vitrificação em condições usuais de resfriamento. Além disso, uma condição necessária para facilitar a formação de vidro seria o controle da proporção de íons de oxigênio para a quantidade de cátions formadores de rede (sendo Si^{4+} e Al^{3+} os utilizados no estudo), que teria de ser aproximadamente 2,5. Também observaram que no sistema ternário com pouca sílica ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$), a temperatura da fase líquida estava abaixo de 1400°C . Isso concorda com a afirmação de que vidros são usualmente formados em materiais que possuem temperatura da fase líquida abaixo de 1500°C , sendo que em temperaturas mais altas ocorre a cristalização devido a grande quantidade de energia disponível para processos de nucleação e crescimento de cristais [23].

Vidros compostos pelo sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ com concentração de sílica variando de 4 a 10% em mol foram estudadas por Oprea [24], e foi observado que o índice de refração aumenta conforme a concentração de CaO aumenta. Dessa forma, pequenas quantidades de CaO mudam a estrutura do vidro. Essa composição vítrea também é denominada de aluminossilicato de Cálcio com baixa concentração de Sílica (do inglês *Low Silica Calcium Aluminosilicate*), também conhecido como LSCAS. Uma composição bem próxima a esta é utilizada em nosso grupo atualmente.

Diversos estudos sobre essas matrizes foram realizados por vários membros do nosso grupo no decorrer dos anos. Alguns trabalhos notáveis foram realizados por Rohling [2], Steimacher [25], Muniz [26] e Sandrini [27].

Metais de Transição

Metais de transição podem ser adicionados à matriz vítrea, o que causa uma forte interação entre a camada eletrônica $3d$ com a própria estrutura do vidro quando são adicionados íons da primeira série dos metais de transição (como o titânio e o vanádio). Isso acarreta um aumento da absorção óptica do vidro na região do visível e do ultravioleta, e as bandas de absorção geradas são resultado das transições eletrônicas ocorrendo no íon dopante. No entanto, a presença simultânea dos íons em diferentes estados de valência e coordenação torna o estudo das bandas de absorção óptica em vidros dopados com metais de transição um processo muito difícil de ser realizado [7, 28].

2.1 Complexos metálicos da camada d

Alguns modelos diferentes são utilizados no estudo dos chamados complexos metálicos da camada d . A teoria clássica para esse estudo é a Teoria da Ligação de Valência (TLV). Apesar de não ser utilizada da maneira que foi formulada na década de 1930 por Pauling, alguns de seus conceitos permanecem e os esquemas de hibridização dos orbitais sp^3d , sp^3d^2 e sp^2d em diferentes geometrias ainda podem ser utilizados para descrever a ligação dos complexos metálicos.

Outra abordagem seria a da Teoria dos Orbitais Moleculares (TOM), a qual surgiu nos anos seguintes após a formulação da TLV. Ela faz uso das interações covalentes entre os ligantes e o íon metálico central para descrever a ligação de complexos metálicos. Entretanto, para construir um diagrama de energia de orbitais moleculares para estes complexos metálicos da camada d , muitas aproximações são feitas e seu resultado pode ser considerado apenas qualitativamente preciso. A TOM serve como uma boa teoria para entender as ligações químicas entre ligantes e íons metálicos, porém seus resultados não são exatamente precisos [29].

A terceira abordagem seria a da Teoria do Campo Cristalino (TCC). Esse é um modelo eletrostático, e considera que íon metálico e seus ligantes podem ser tratados como cargas pontuais e que os elétrons dos ligantes geram um campo elétrico em torno do centro metálico. A capacidade de prever as propriedades ópticas de complexos dos metais de transição (por exemplo, como as cores dos materiais são descritas a partir das transições eletrônicas), propriedades magnéticas dos complexos metálicos e diversas outras propriedades deram uma grande exposição a essa teoria [30, 31]. No entanto, a TCC não se propõe a explicar a natureza das ligações químicas como a TOM faz.

No entanto em 1957, J.S. Griffith e L.E. Orgel propuseram uma outra abordagem, utilizando o conhecimento já desenvolvido do assunto. Com o auxílio de dados experimentais observando os fenômenos que as teorias anteriores se propuseram a descrever, eles foram capazes de desenvolver a Teoria do Campo Ligante (TCL). Uma teoria que utilizou das noções desenvolvidas pelas três abordagens citadas anteriormente, eles unificaram o

conhecimento desenvolvido por anos em uma única teoria mais complexa, porém mais eficiente em descrever os fenômenos estudados [32].

Nesse trabalho será realizada uma breve revisão bibliográfica desse conteúdo focando em sua aplicação em vidros, sem se aprofundar muito em seus cálculos e conceitos mais complexos.

2.2 Teoria do campo ligante

Ao se introduzir um metal de transição em uma matriz vítrea, o íon metálico fica sob a influência do campo elétrico gerado pelos elétrons de seus ânions vizinhos que decrescem em uma razão de $1/r^5$, motivo pelo qual consideramos apenas as interações com os vizinhos diretamente ligados aos íons metálicos ao determinarmos o espectro de absorção do vidro. Geralmente esses ânions são átomos de oxigênio os quais são referidos como “ligantes”, o que dá nome ao modelo teórico. O cátion metálico geralmente é coordenado por quatro ou seis ânions de oxigênio, formando respectivamente uma coordenação tetraédrica ou octaédrica. Esses arranjos em torno do cátion central garantem uma maximização da energia de repulsão entre as camadas eletrônicas dos íons [7, 33].

As interações entre o íon metálico e seus ligantes dependem da geometria dos orbitais. Seus arranjos espaciais vão afetar os níveis de energia dos orbitais d para o átomo metálico no centro. São esses orbitais que vão receber a densidade de elétrons doada pelos ligantes.

Observando a Figura 12, vemos as possíveis geometrias para os orbitais da camada d . Podemos separá-las em duas categorias: aquelas que estão entre os eixos das coordenadas (d_{yz} , d_{xz} e d_{xy}); e aquelas que estão em cima do eixo das coordenadas ($d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2}). Naturalmente, os ligantes tentam se aproximar do íon metálico e as interações observadas são diferentes dependendo do arranjo espacial do complexo metálico. Iremos abordar neste trabalho a geometria octaédrica e tetraédrica, apresentadas na Figura 12.

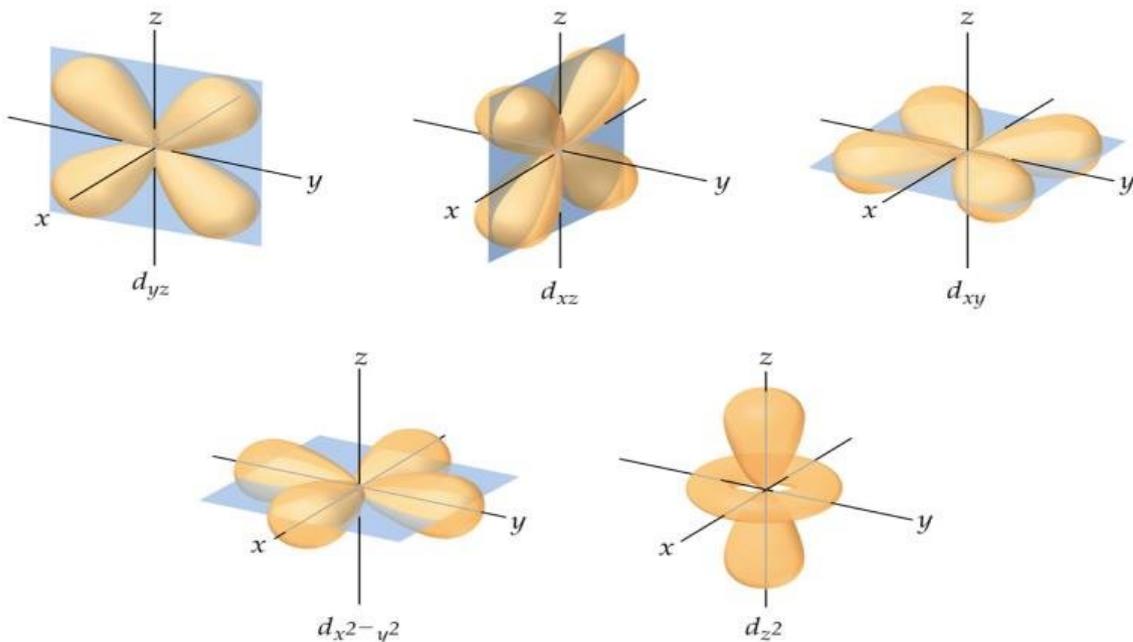


Figura 12: Representação ilustrativa dos orbitais da camada d [34].

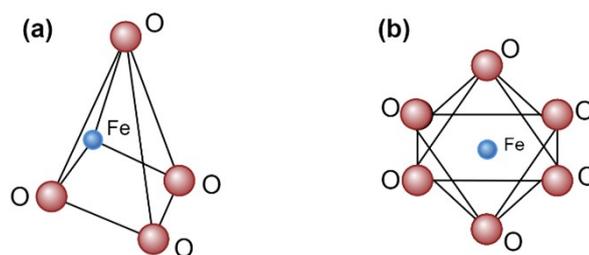


Figura 13: Coordenação dos cátions de um metal de transição. a) Coordenação tetraédrica. b) Coordenação octaédrica [Fonte: Autor (2023)].

Em uma geometria octaédrica, os ligantes se aproximam do íon metálico em cima dos eixos das coordenadas. Devido às suas cargas opostas, o íon metálico e o ligante são atraídos entre si. No entanto, há uma repulsão entre os elétrons presentes no ligante e os elétrons presentes nos orbitais da camada d . Se esse campo elétrico gerado fosse perfeitamente esférico, todos os orbitais teriam suas energias aumentadas uniformemente, no entanto, como os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} estão alinhados com os ligantes que se aproximam em cima dos eixos, suas energias são aumentadas em um valor maior que os orbitais d_{yz} , d_{xz} e d_{xy} [33].

Determina-se essa diferença entre as energias respeitando o baricentro (uma espécie de centro de equilíbrio) dizendo que os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} estão desestabilizados e os orbitais d_{yz} , d_{xz} e d_{xy} estão estabilizados. Os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} recebem a notação e_g (duplamente degenerados), e os orbitais d_{yz} , d_{xz} e d_{xy} recebem a notação t_{2g} (triplamente degenerados). A Teoria de Grupo (TG) é a responsável pela criação da notação utilizada [7].

A diferença de energia entre os orbitais e_g e os orbitais t_{2g} com respeito ao baricentro é conhecida como energia de divisão do campo cristalino (Δ_{oct} ou $10Dq$ em uma geometria octaédrica). Essa diferença de energia é separada em magnitude entre campo fraco e campo forte, e sua força é determinada pelo estado de oxidação do íon metálico, a força dos ligantes e o número de coordenação ($3d/4d/5d$). A Figura 14 apresenta os orbitais e_g e t_{2g} com seus diferentes valores de energia, e a energia de divisão do campo cristalino Δ_{oct} [33].

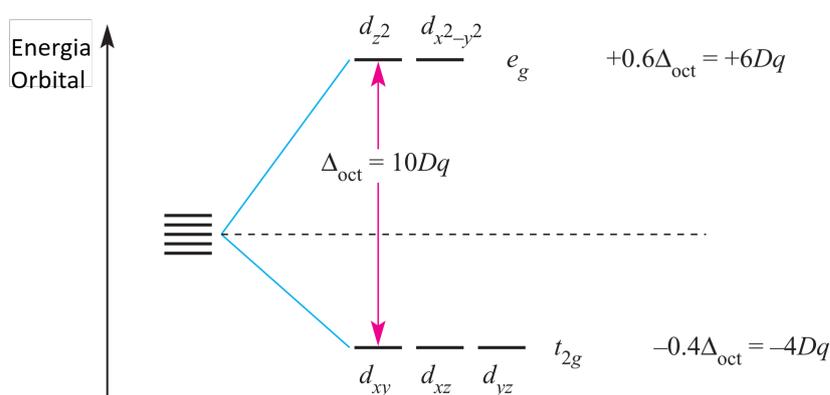


Figura 14: Diagrama de energia dos orbitais e_g e t_{2g} em uma geometria octaédrica mostrando suas energias de separação Δ_{oct} . Adaptado da Ref. [33].

Em uma geometria tetraédrica, os ligantes se aproximam do íon metálico entre os eixos das coordenadas, o que realiza um efeito inverso ao caso octaédrico. Os orbitais d_{yz} , d_{xz} e d_{xy} estão alinhados com os ligantes e ficam mais energéticos (recebem a notação e),

enquanto os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} ficam menos energéticos (recebem a notação t_2). A energia de separação entre os orbitais também muda e é chamada de Δ_{tet} , em que $\Delta_{tet} = \frac{4}{9}\Delta_{oct}$. A Figura 15 mostra a diferença entre a geometria octaédrica com a tetraédrica em um baricentro comum às duas [33].

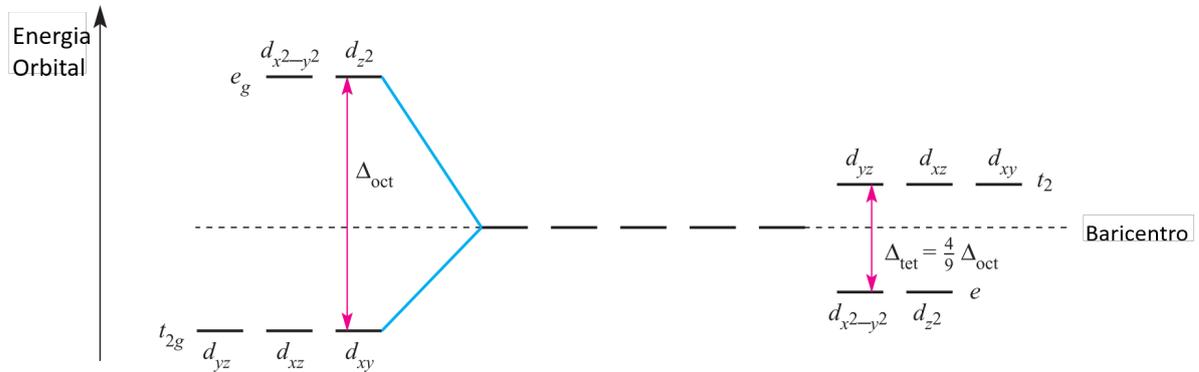


Figura 15: Diagrama de energia dos orbitais e_g e t_{2g} em uma geometria octaédrica e tetraédrica com mesmo baricentro. Adaptado da Ref. [33].

Como os níveis de energia são calculados a partir de uma configuração eletrônica d^n , os metais de transição também são capazes de formar íons com diferentes estados de valência, isso é, o íon pode entrar no vidro com diferentes estados de oxidação. Por exemplo, em vidros óxidos o íon de ferro pode coexistir como Fe^{2+} e Fe^{3+} . Se utilizarmos uma atmosfera de fusão composta por oxigênio, o desenvolvimento de íons Fe^{3+} será facilitado devido à oxidação dos íons de ferro, enquanto uma fusão feita à vácuo irá facilitar o desenvolvimento de íons Fe^{2+} justamente por não haver oxigênio em abundância para a oxidação se dar com facilidade [7, 33].

Os diferentes estados de oxidação em cada configuração eletrônica para os íons de metais de transição estão agrupados na Tabela 1.

Tabela 1: Configuração eletrônica em cada estado de oxidação dos íons de metais de transição na camada d [7].

Configuração eletrônica	Íons
d^0	Cr^{6+} Ti^{4+} V^{5+}
d^1	Mn^{6+} Ti^{3+} V^{4+}
d^2	V^{3+}
d^3	Cr^{3+}
d^4	Cr^{2+} Mn^{3+}
d^5	Fe^{3+} Mn^{2+}
d^6	Co^{3+} Fe^{2+}
d^7	Co^{2+}
d^8	Ni^{2+}
d^9	Cu^{2+}
d^{10}	Cu^+

Levando em conta a energia de divisão do campo cristalino, podemos agora considerar os efeitos decorrentes de diferentes números de elétrons ocuparem os orbitais da camada d . Por exemplo, para um sistema d^1 o estado estacionário corresponde à configuração t_{2g}^1 . Existe uma energia de estabilização para t_{2g}^1 com valor de $-0,4 \Delta_{oct}$ (como mostrado na Figura 14). Essa energia é o que chamamos de Energia de Estabilização do Campo Cristalino (EECC) [33].

A intensidade da energia de estabilização cria duas novas possibilidades de configuração. Na primeira, a energia de divisão é pequena e não é suficiente para superar a repulsão entre os pares de elétrons. Assim, os elétrons darão preferência a ocupar os orbitais e_g antes de preencher completamente os orbitais t_{2g} . Esse é o chamado complexo de alto spin. Na segunda, a energia de divisão é muito alta e o sistema vai dar preferência a permanecer em menor energia, dobrando os elétrons nos orbitais t_{2g} . Esse é o chamado complexo de baixo spin. Ligantes de campo forte favorecem a formação de complexos de baixo spin enquanto ligantes de campo fraco favorecem a formação de complexos de alto spin [33].

Complexos de geometria octaédrica, em algumas condições, podem possuir uma distorção, de forma que duas de suas ligações possuem comprimento diferente das outras quatro ligações, como ilustra a Figura 16. Tomando como exemplo o sistema d^4 de alto spin, um dos orbitais e_g contém um elétron e o outro está vazio. Se o elétron ocupado está em d_{z^2} , a maior parte da densidade eletrônica desse orbital estará concentrada entre o cátion e os dois ligantes no eixo z . Logo, esses dois ligantes sofreram uma repulsão mais forte que os outros quatro, e isso causa um alongamento da ligação. Esses alongamentos também poderiam ocorrer em outros eixos, e eles ocorrem com o objetivo de formar um sistema de menor energia e simetria, assim removendo as degenerescências presentes. Esse efeito é chamado de distorções de Jahn-Teller [33].

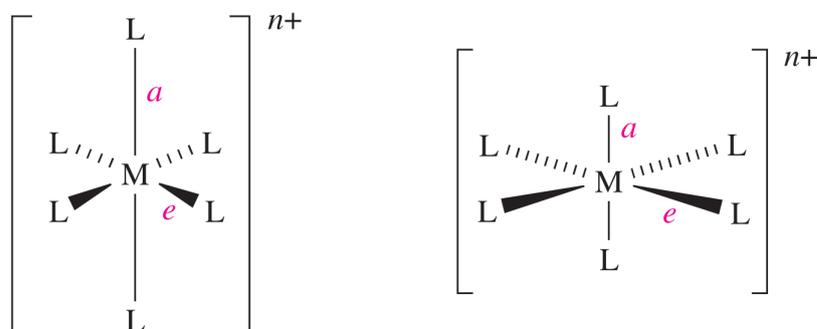


Figura 16: Distorções de Jahn-Teller, quando $a > e$ e quando $a < e$ [33].

Uma característica notável dos complexos metálicos da camada d são suas variadas colorações. Isso ocorre pois eles absorvem a luz na região do espectro do visível, e essas absorções ocorrem devido a transições entre os níveis de energia do íon.

Os níveis de energia são divididos em diferentes grupos, cada grupo apresenta níveis de energia que possuem aproximadamente a mesma quantidade de energia. Esses grupos são chamados de múltiplos, cada um possuindo um determinado valor de momento angular (L) e momento de spin (S). Essa diferença de energia entre os grupos acontece devido ao acoplamento dos elétrons (conhecido como acoplamento spin-órbita). O que caracteriza um nível de energia é ^{2S+1}L , em que $L = 0, 1, 2, 3, \dots$, equivale respectivamente à S, P, D, F. Logo, o estado fundamental de um íon d^1 equivale a 2D , d^2 equivale a 3F , e assim por diante [7, 33].

2.3 Vidro aluminossilicato de cálcio dopado com titânio

Com uma configuração $[Ar] 4s^2 3d^2$, o titânio pode ser encontrado em vidros como o Ti^{4+} (d^0) e Ti^{3+} (d^1), sendo um dos mais importantes elementos entre os metais de transição quando se trata de absorção óptica em vidros. Muitos estudos envolvendo o titânio têm sido realizados pois o mesmo possui uma configuração eletrônica relativamente simples para ser analisada por possuir apenas um elétron na camada eletrônica $3d$ e possuir uma geometria octaédrica. A Figura 17 mostra o diagrama de energia do Ti^{3+} [7, 33].

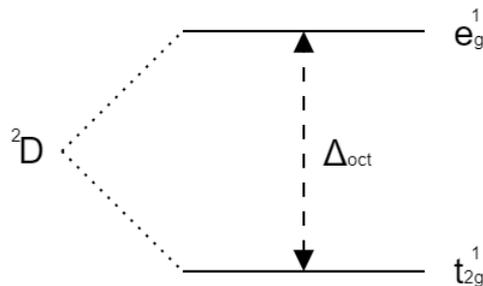


Figura 17: Diagrama de energia do Ti^{3+} [Fonte: Autor (2023)].

O titânio reduzido a Ti^{3+} não é facilmente obtido em vidros silicatos fundidos em contato com oxigênio devido à maior probabilidade do Ti^{3+} oxidar para Ti^{4+} . Smith e Cohen em 1963, encontraram em vidros do sistema $Na_2O-3SiO_2$ contendo 2.2% de TiO_2 bandas de absorção em torno de 400 e 800 nm, com seu máximo em torno de 550nm. Essa banda foi atribuída à presença do íon Ti^{3+} na matriz vítrea [35].

Carson e Maurer em 1973, verificaram uma coloração amarelada no vidro em um estudo envolvendo o sistema SiO_2-TiO_2 (com menos de 10% de titânio em massa), e atribuíram tal coloração à presença do íon Ti^{3+} no vidro. Também observaram uma alteração da banda de absorção para o vidro com e sem tratamento térmico, em que o vidro não tratado possuía uma absorção mais alta no espectro do visível. Ainda sugeriram que a redução de absorção no vidro tratado era devido à oxidação do Ti^{3+} durante o tratamento térmico [36]. Friebele em 1974, confirmou essa hipótese mostrando que o tratamento térmico em um vidro dopado com um elemento multivalente como o titânio pode de fato induzir sua oxidação [37].

Paul em 1975, utilizou TiO_2 em diversas concentrações em vidros borato ($Na_2O-B_2O_5$) e fosfato ($Na_2O-P_2O_5$). No vidro fosfato foram observadas uma banda larga de absorção entre 500 e 715 nm. No vidro borato a resolução das bandas foi muito pequena para se tirar qualquer conclusão significativa [38].

Huimim em 1984, observou em um vidro fluorofosfato dopado com TiO_2 , uma larga banda de absorção entre 300 e 555 nm. A absorção intensa na região do ultravioleta pode ser atribuída à transferência de carga entre os íons Ti^{3+} e Ti^{4+} . Também detectaram uma banda larga de emissão em torno de 560 nm [39].

Bausá em 1991, discutiu que o equilíbrio redox entre Ti^{3+} e Ti^{4+} tende fortemente ao

seu estado de maior valência, e seria necessária a redução da atmosfera de fusão do vidro para obter maiores quantidades de Ti^{3+} . Também observou três diferentes tipos de centros de absorção ao dopar um vidro fosfato com TiO_2 em diferentes concentrações (entre 0,05% e 2%). Um dos centros era devido ao Ti^{3+} em 565 nm, outro em 725 devido ao efeito de Jahn-Teller (que provoca uma distorção tetraédrica em uma coordenação octaédrica), e o último sendo uma junção das contribuições de Ti^{3+} e Ti^{4+} , que geram uma banda em 450 nm [40].

Singh em 2001, estudou como era o comportamento espectroquímico das bandas de transferência de carga pelos íons d^0 , d^5 e d^{10} em vidros de silicato de sódio dopados com titânio, e percebeu intensas bandas de absorção em 290 e 375 nm. Essas bandas aparecem devido à presença do Ti^{4+} , que em condições usuais aparece em abundância devido à oxidação do mesmo por meio da transferência de um elétron dos oxigênios ligantes para preencher os orbitais d^0 vazios dos íons metálicos [41].

Andrade em 2008, detectou um alto nível de fluorescência em vidros aluminossilicatos de cálcio com baixa concentração de sílica dopados com titânio. Também encontraram uma larga banda de emissão desde 500 até 800 nm devido à significativa presença de Ti^{3+} no vidro. A maior concentração de íons Ti^{3+} obtida na amostra foi devido à fusão à vácuo dos reagentes, evitando a oxidação do Ti^{3+} para Ti^{4+} [42].

Morassuti em 2020, detectou largas bandas de emissão em vidros aluminossilicatos de cálcio com baixa concentração de sílica dopados com titânio e európio. Por meio da transferência de energia dos íons de titânio para os de európio, eles observaram um pico de emissão na região do ultravioleta devido ao európio, e uma larga banda de emissão na região do visível devido ao titânio [43].

Preparação das amostras e métodos de análise

Neste capítulo será abordado a produção das amostras de vidros LSCAS dopados com titânio TiO_2 e o seus preparos para caracterização. Também são apresentados os métodos utilizados para fazer a análise das mesmas.

3.1 Síntese do vidro LSCAS

O vidro LSCAS dopado com TiO_2 foi preparado utilizando de reagentes com alto grau de pureza (maior que 99,99%). A composição nominal em peso percentual (wt.%) dos reagentes para a síntese foi de: 46,90 wt.% de CaO , 41,00 wt.% de Al_2O_3 , 7,00 wt.% de SiO_2 , 4,10 wt.% de MgO e 1,00 wt.% de TiO_2 . É interessante ressaltar que a composição considera a presença do composto CaO , no entanto é utilizado CaCO_3 , esse fato será discutido com mais detalhes em breve. Todos os reagentes foram devidamente pesados em uma balança analítica com precisão de 10^{-6}g para serem preparadas amostras com cerca de seis gramas.

Após a pesagem, os reagentes foram misturados e homogeneizados em um moinho de homogenização por 12 horas [44].

A fusão dos reagentes foi realizada utilizando um forno à vácuo produzido pelo GEFF na Universidade Estadual de Maringá, o qual é refrigerado por um fluxo contínuo de água sob pressão. Os reagentes são colocados em um cadinho de grafite suspenso por uma haste. O forno é fechado, e a bomba de vácuo remove todo o ar presente no interior do forno. A Figura 18 mostra como é a disposição de todos os componentes do forno [2].

A importância de se utilizar um forno à vácuo para a síntese destes vidros se dá para evitar a formação de Ti^{4+} , pois na presença de oxigênio a produção dessa valência é facilitada. Com o vácuo podemos reduzir esse efeito e conseguir uma maior concentração de íons Ti^{3+} no vidro. Outro fator importante é a utilização do cadinho de grafite, que em altas temperaturas interage com o líquido fundido e forma CO_2 , o qual é retirado do forno por meio da bomba de vácuo. Isso cria um ambiente redutor, e possibilita a formação de íons Ti^{3+} no vidro.

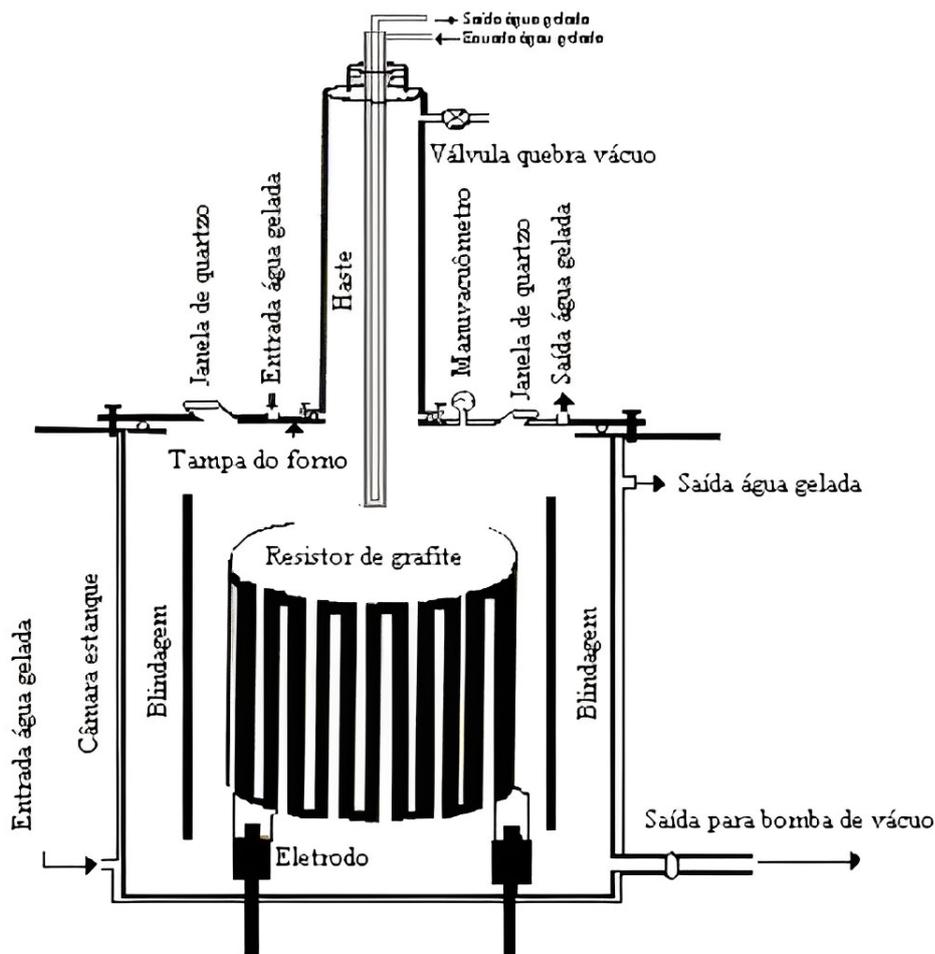


Figura 18: Representação esquemática do forno à vácuo [7].

Quando o vácuo é estabilizado, o processo de aquecimento do forno pode ser iniciado. A temperatura é elevada por meio de uma corrente elétrica que passa pela resistência de grafite, e a elevação deve ser feita de forma lenta para que não haja variação drástica na pressão interna (o que causa um possível vazamento dos reagentes do cadinho). A primeira fase do processo consiste em elevar a temperatura para que o CO_2 presente no CaCO_3 pesado seja evaporado, e apenas o CaO permaneça. Essa é uma fase lenta, que consiste em pequenos aumentos da corrente elétrica e um cuidadoso monitoramento da pressão interna do forno. Uma leve variação na pressão pode ser o suficiente para causar o vazamento dos reagentes.

A segunda fase consiste na fusão dos reagentes, em que a corrente elétrica passada pela resistência de grafite eleva a temperatura do forno a aproximadamente $1600\text{ }^\circ\text{C}$, a qual definimos como a temperatura de fusão. Os reagentes ficam em fusão por cerca de duas horas, porém percebemos que ao alterar o tempo de fusão as amostras ficam com aspecto diferente uma das outras. Logo, para as amostras de titânio utilizadas neste trabalho, o tempo de fusão foi variado a fim de estudar a alteração das propriedades do vidro.

Depois do tempo de fusão estabelecido, a haste que segura o cadinho é elevada rapidamente até a câmara superior para que ocorra o choque térmico e, simultaneamente, a corrente fornecida para a resistência é desligada. Nesta câmara superior o cadinho é mantido por cerca de sete minutos aguardando que a parte inferior se resfrie a uma temperatura abaixo do T_g do vidro, então é abaixado novamente à câmara de fusão. Lá o líquido super-resfriado irá permanecer por cerca de duas horas. Nesse momento, a amostra

está sofrendo um tratamento térmico, responsável por aliviar estresses mecânicos internos devido ao choque térmico, aumentando a dureza do vidro, e também, evitando um possível trincamento do material.

As amostras permaneceram em temperatura de fusão por intervalos de tempo variados, sendo: 15 minutos (amostra 692), 30 minutos (amostra 688), 75 minutos (amostra 693) e 240 minutos (amostra 689).

3.2 Corte e polimento das amostras

Depois de prontos, os vidros foram cortados em fatias de cerca de 2 mm de espessura por uma serra de fio diamantado, sendo essas fatias apresentadas na Figura 19.

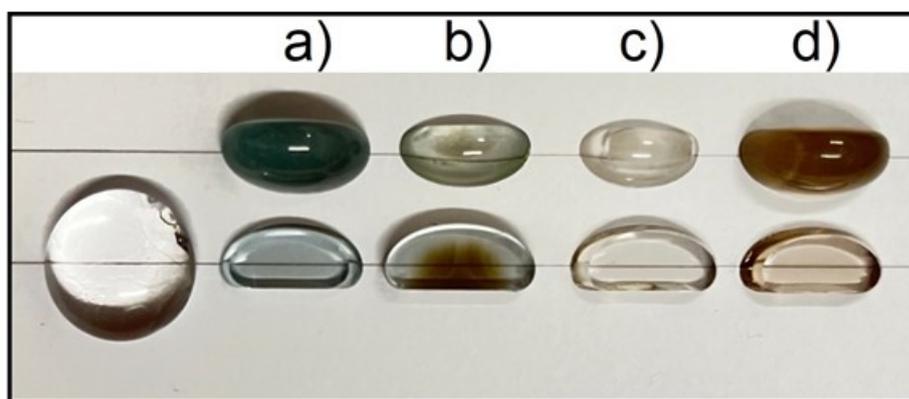


Figura 19: Foto das amostras dopadas com TiO_2 ao lado de uma base de matriz LSCAS, com diferentes intervalos de tempo em temperatura de fusão: a) 15 minutos, b) 30 minutos, c) 75 minutos e d) 240 minutos [Fonte: Autor (2023)].

Após o corte, cada uma das fatias receberam polimento em lixas de carbetto de silício de gramaturas 400, 600, 1200, 1500, 2000 e 2500. O polimento foi finalizado em pano com pasta diamantada com granulometrias de 3 e 1 μm .

3.3 Métodos de Caracterização

3.3.1 Densidade de massa volumétrica

As medidas de densidade de massa volumétrica foram realizadas utilizando o arranjo apresentado na Figura 20.



Figura 20: Balança e arranjo utilizado para a medida de densidade [45].

Se trata de uma balança de alta precisão da marca Shimadzu, modelo A UW220D, com acessório para medição de densidade volumétrica também da marca Shimadzu modelo SMK-401. O método de obtenção dos valores de densidade de cada amostra é baseado no princípio de Arquimedes, medindo a massa da amostra quando em contato com o ar (m_{ar}) e a massa aparente da amostra (m_{sub}) quando submersa em um fluido de densidade conhecida (ρ_{fluido}). O fluido utilizado foi a água destilada, a qual possui à 20°C densidade de $0,9982 \text{ g.cm}^{-3}$. Por meio da Equação 1, obtém-se a densidade da amostra ($\rho_{amostra}$).

$$\rho_{amostra} = \left(\frac{m_{ar}}{m_{ar} - m_{sub}} \right) \times \rho_{fluido} \quad (1)$$

As medidas foram realizadas múltiplas vezes e o valor médio de massa para cada amostra em contato com o ar e água destilada foram registrados.

3.3.2 Espectrofotometria

Para as análises de absorção óptica foi utilizado um espectrofotômetro da marca PerkinElmer, modelo LAMBDA 1050+ UV/Vis/NIR, no modo transmitância.



Figura 21: Espectrofotômetro utilizado para as medidas de absorção [Fonte: Autor (2023)].

Foi utilizado um passo de 1 nm para a obtenção do espectro, com uma fenda correspondente para tal sensibilidade. Foi realizada uma varredura (de 200 a 1300 nm) na qual foram usados dois sensores. Para o espectro no visível, de 200 a 870 nm, foi utilizada a fotomultiplicadora de silício, e para o espectro no infravermelho (de 870 a 1300 nm) foi utilizado o sensor InGaAs.

3.3.3 Espectroscopia de luminescência

Para as análises de espectroscopia de luminescência foi utilizada a montagem apresentada na Figura 22 e 23.

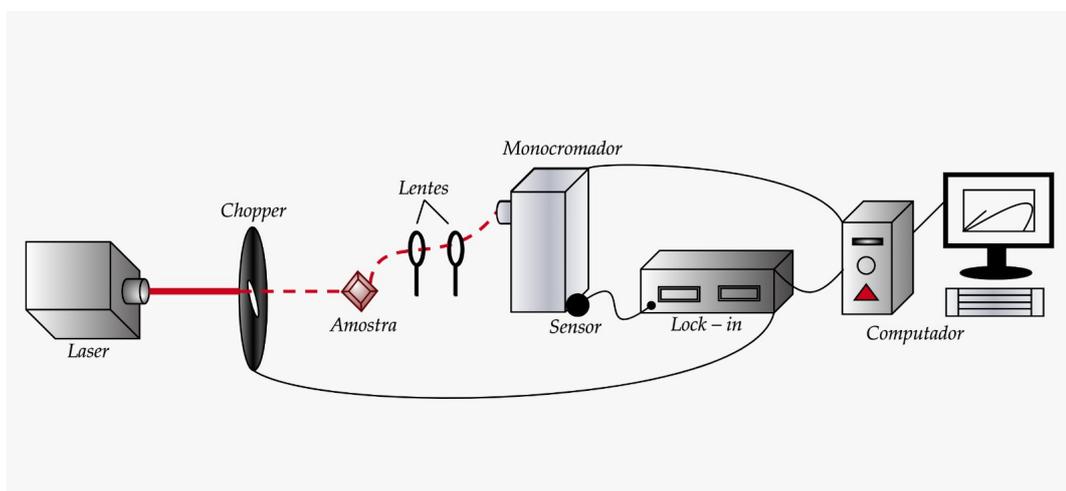


Figura 22: Esquema da montagem experimental da espectroscopia de luminescência [Fonte: Autor (2023)].

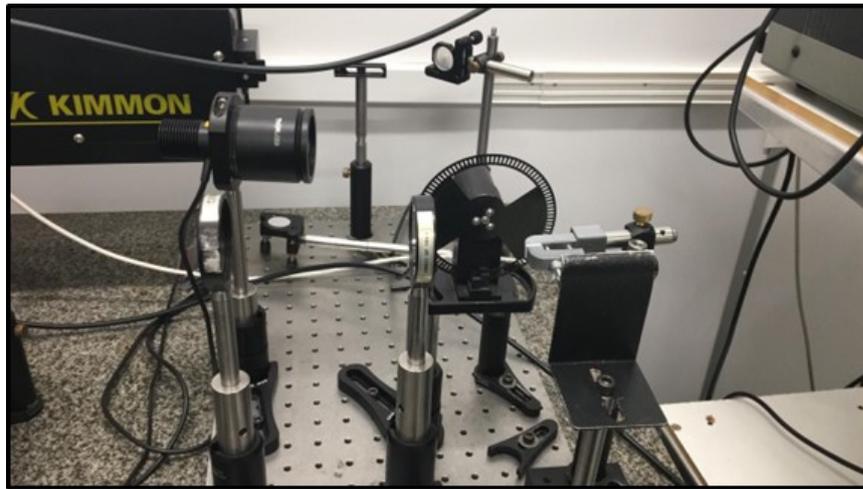


Figura 23: Foto da montagem experimental da espectroscopia de luminescência [Fonte: Autor (2023)].

Consiste em um LED da marca ThorLabs utilizado como fonte de excitação (com comprimento de onda de 385 nm) focalizado na amostra utilizando uma lente de quartzo com distância focal de 20 cm. O feixe de excitação foi modulado por um *chopper* configurado a uma frequência de 23 Hz no momento da medida. A emissão foi coletada por duas lentes de quartzo posicionadas e alinhadas para direcionar a maior intensidade de luz possível a um monocromador da marca Newport, que seleciona os comprimentos de onda a serem monitorados. Para a detecção da emissão foi utilizado uma fotomultiplicadora de silício, juntamente de um amplificador de sinal *lock-in* da marca Stanford Research Systems, modelo SR830. Todo o sistema foi controlado por um microcomputador, assim como a aquisição dos dados. Foi utilizado um passo de 1nm para a obtenção do espectro, com uma abertura de fenda no monocromador de 1 mm.

3.3.4 Espelho Térmico

A técnica de Espelho Térmico pode ser utilizada para obtenção da eficiência quântica de emissão das amostras, sendo a montagem experimental apresentada na Figura 24 e 25.

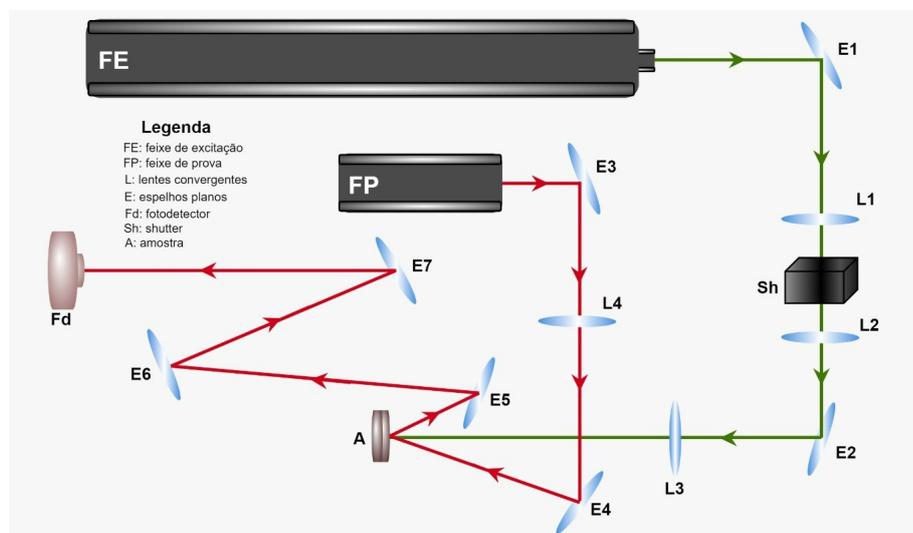


Figura 24: Esquema da montagem experimental da técnica de espelho térmico [Fonte: Autor (2023)].

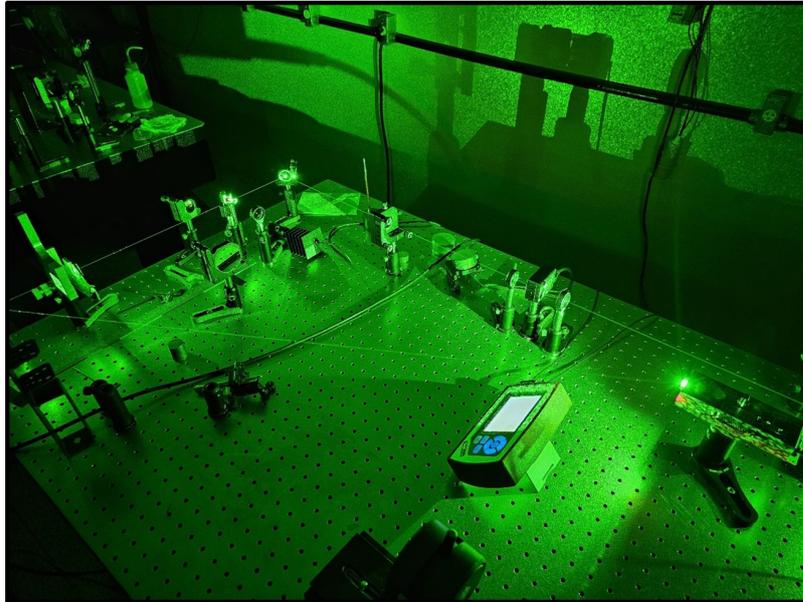


Figura 25: Foto da montagem experimental da técnica de espelho térmico [Fonte: Autor (2023)].

Para as análises de espectroscopia de espelho térmico foram utilizados dois lasers, um feixe de excitação para gerar o efeito de espelho térmico, e um feixe de prova para provar o mesmo. Como laser de prova utilizamos um laser da marca ThorLabs modelo HNL210L. Para a excitação, utilizamos um laser da marca Coherent, modelo Verdi G2, com excitação em 532 nm focalizado na amostra. O feixe de excitação foi modulado por um *shutter* da marca Stanford Research Systems modelo SR475 com um controlador de mesma marca modelo SR470 configurado para permitir a exposição do laser sobre a amostra por apenas 360 milissegundos. A intensidade da parte central do laser de prova foi coletada por um sensor da marca FEMTO modelo OE-300-SI-10-FST juntamente de um osciloscópio da marca Tektronix modelo DPO4102b. Para a excitação das amostras, o laser foi utilizado em cinco diferentes potências: 300, 600, 900, 1200 e 1500 mW.

A obtenção das propriedades do material fornecidas pela técnica de Espelho Térmico demandam ajustem dos dados experimentais com modelo teórico específico, sendo a apresentação da modelagem e procedimento de ajuste conteúdo distante ao principal objetivo deste trabalho, portanto, não é apresentado aqui, mas pode ser encontrados em dissertações e teses do grupo [46].

3.3.5 Câmera térmica

Juntamente com a técnica de Espelho Térmico, buscamos observar a variação de temperatura das amostras causada pela absorção de radiação laser, assim, foi utilizada uma câmera térmica para essa determinação, apresentada na Figura 26.

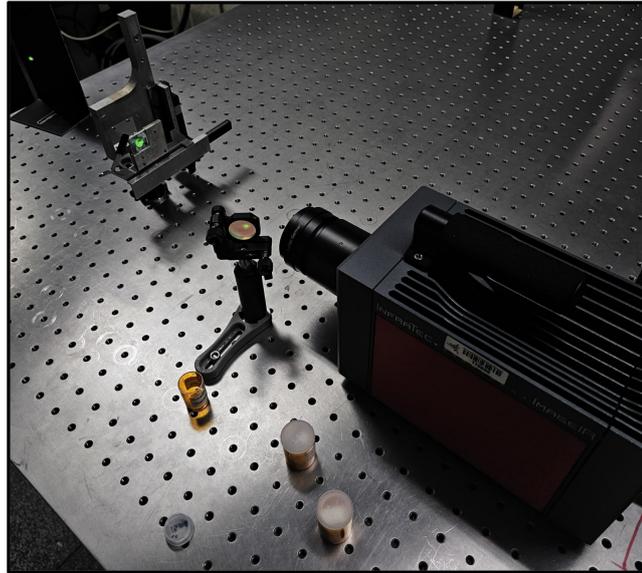


Figura 26: Montagem utilizada para a realização de medidas com a câmera térmica [Fonte: Autor (2023)].

Foi utilizada uma câmera térmica da marca InfraTec modelo ImageIR 7300 para determinação da temperatura. Um laser da marca Coherent modelo Verdi G2 com excitação em 532 nm foi utilizado para a excitação da amostra, gerando a variação da temperatura. A captação dos dados foi obtida por meio de um microcomputador conectado à câmera. Todas amostras foram excitadas pelo laser em uma potência de 2 watts.

Resultados e Discussão

4.1 Densidade de massa volumétrica

A determinação da densidade foi realizada medindo-se a massa das amostras quando em contato com o ar e quando imersas em água destilada, ambas medidas realizadas à uma temperatura de 20°C. Essas medidas foram realizadas 3 vezes, e os valores médios dessas massas estão apresentados na Tabela 2, assim como seus respectivos desvios padrões. Por meio da Equação 1, as densidades das amostras foram calculadas, sendo apresentadas também na Tabela 2, e também ilustradas na Figura 27.

Tabela 2: Média aritmética dos dados obtidos experimentalmente para m_{ar} e m_{sub} em gramas das diferentes amostras

Amostras	m_{ar} (mg)	m_{sub} (mg)	$\rho_{amostra}$ (g.cm ⁻³)
15 minutos	276,93 ± 0,08	182,8 ± 0,9	2,9 ± 0,1
30 minutos	1744 ± 2	1149,4 ± 0,9	2,927 ± 0,004
75 minutos	762,85 ± 0,04	497,8 ± 0,4	2,873 ± 0,002
240 minutos	245,74 ± 0,03	161,9 ± 0,3	2,925 ± 0,005

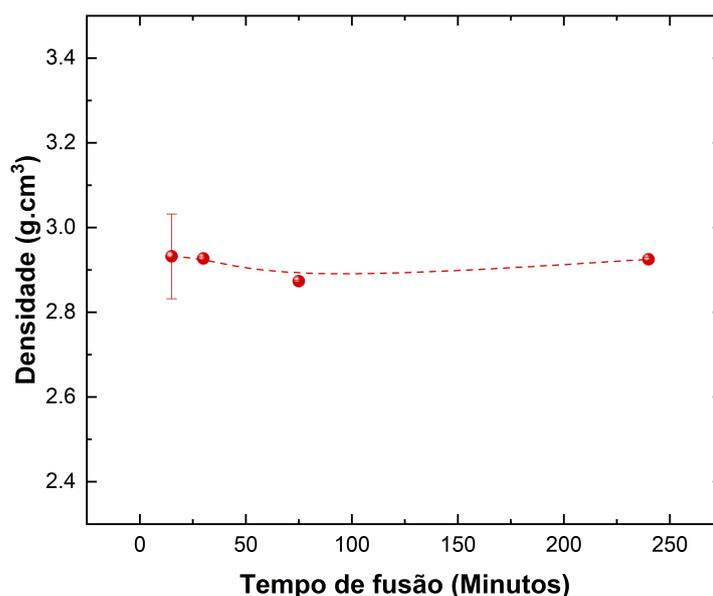


Figura 27: Variação da densidade de massa volumétrica das amostras em função do tempo de fusão [Fonte: Autor (2023)].

Observando a variação de densidade na Figura 27, nota-se que não houve significativa variação da densidade das amostras conforme o tempo de fusão foi elevado, estando esta dentro da variação esperada para diferentes processos de fusão. Fatores como a pesagem dos reagentes, eficiência da refrigeração, qualidade do choque térmico e do tratamento térmico podem ter certa influência no valor de densidade das amostras. Dessa forma, podemos concluir que a elevação do tempo de fusão das amostras não alterou o comportamento usual de variação de densidade das amostras.

4.2 Absorção óptica

As amostras apresentaram um padrão de cor evidente dependente do tempo de fusão, como já mostrado na Figura 19, o que se reflete à absorção óptica dos vidros, e isso só pode ser derivado das possíveis valências formadas dentro do material, ou ainda do balanço de proporção entre mais de uma valência. Como a comparação visual não é uma ferramenta tão precisa no quesito caracterização óptica, foram realizadas as medidas de transmitância na região espectral do UV-Vis-Infravermelho próximo (200 a 1300 nm). Com esses espectros foi possível determinar os coeficientes de absorção óptica para cada amostra, sendo apresentados na Figura 28.

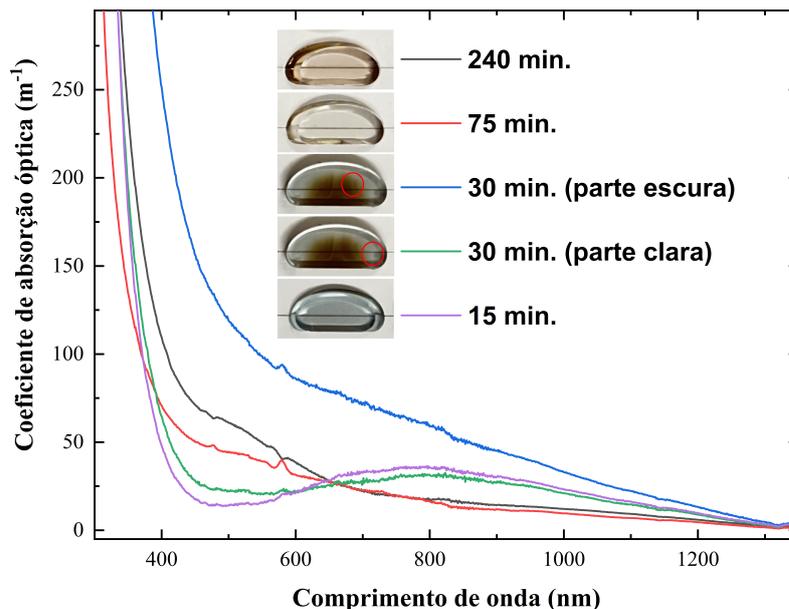


Figura 28: Espectros de coeficiente de absorção óptica das amostras de 300 a 1300 nm. A amostra de 30 minutos foi medida em duas posições distintas, sendo elas indicadas pelas circunferências vermelhas na foto [Fonte: Autor (2023)].

Os espectros de absorção da Figura 28 mostram uma nítida banda larga de absorção no infravermelho, entre 600 e 1200 nm para as amostras com menores tempos de fusão (15 e 30 minutos), que pode ser interpretado como a presença do Titânio na valência 4+, como já observado em trabalhos anteriores em outras matrizes vítreas [35]. Essa banda é proveniente da transição eletrônica do nível e para o nível excitado t_2 ($e \rightarrow t_2$), essa transição é menos energética que a transição $t_{2g} \rightarrow e_g$, característica da valência 3+. A amostra de 30 minutos possui um gradiente de cor em seu centro, revelando que deve haver uma dinâmica de formação dos íons Ti^{3+} no vidro, que são os agentes absorvedores na região do visível [36]. Esse gradiente de cor altera significativamente seu coeficiente de

absorção, conferido pela medida de transmitância de duas regiões da amostra, uma mais próxima ao centro da fatia (região escura), e outra mais próxima à borda (região clara). Observamos que na região onde a amostra é mais escura seu coeficiente de absorção é mais elevado que na parte clara e não há uma definição tão clara da banda no infravermelho, e sim uma possível sobreposição dessa banda com outra banda no visível. Essa banda no visível (400 a 650 nm) já é mais clara e evidente nas amostras que passaram por maiores tempos de fusão, 75 e 240 minutos. Logo, observamos que o aumento do tempo de fusão das amostras causou uma maior formação de íons Ti^{3+} na amostra de forma homogênea, ou seja, a transição eletrônica nessas amostras são do nível t_{2g} para o nível excitado e_g .

As tendências de diminuição da absorção em 810 nm e aumento de absorção em 490 nm conforme o tempo de fusão da amostra aumenta podem ser melhor observadas na Figura 29. Esses comprimentos de onda foram selecionados por serem os máximos valores para cada uma dessas duas bandas. Aqui foi utilizado o dado do espectro de absorção da amostra de 30 minutos na região clara, uma vez que a região escura não há definição de nenhuma banda e apresentar um espectro mais distinto que o das outras amostras. Ainda que seja necessário a síntese de mais amostras em tempos intermediários, já é possível a visualização da tendência do balanço da razão Ti^{3+}/Ti^{4+} em função do tempo de fusão. Infelizmente não conseguimos determinar quantitativamente esses valores, pois não sabemos a quantidade exata da quantidade de cada íon nas duas valências, mas podemos observar a tendência da variação.

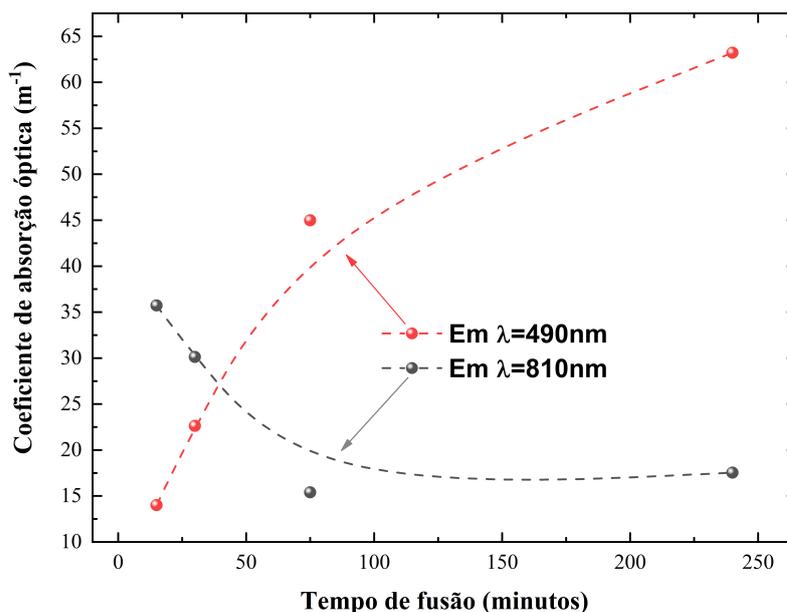


Figura 29: Variação do coeficiente de absorção óptica em função do tempo de fusão das diferentes amostras preparadas. Linha tracejada é apenas um guia para os olhos [Fonte: Autor (2023)].

4.3 Emissão

A Figura 30 apresenta uma fotografia das amostras com tempos de fusão de 75 e 240 minutos quando excitadas por um laser em 405 nm. A amostra de 75 minutos apresenta uma emissão mais próxima da cor verde, enquanto que a amostra de 240 minutos já apresenta uma emissão laranja/avermelhada. Embora ambas apresentem espectros de

absorção similares, apresentados na Figura 28, suas emissões se apresentam um pouco diferentes. Também foi feito o teste com as outras amostras, mas nenhuma apresentou uma emissão detectável aos olhos, nem à câmera fotográfica.



Figura 30: Fotografia da emissão das amostras com tempo de fusão de 75 minutos (esquerda) e 240 minutos (direita), quando excitadas por laser em 405 nm [Fonte: Autor (2023)].

Para certificarmos a diferença de emissão das amostras de fusão por mais tempo, e conferir a possível emissão das amostras de tempos de fusão mais curtos, foram feitas medidas de emissão por espectroscopia de luminescência, cujos espectros são apresentados na Figura 31, no entanto, as medidas foram realizadas utilizando um LED em 385 nm. As amostras de tempo de fusão mais curto apresentaram emissão, no entanto, com baixa intensidade, portanto os espectros na Figura 31 estão normalizados respectivamente por seu maior valor de intensidade.

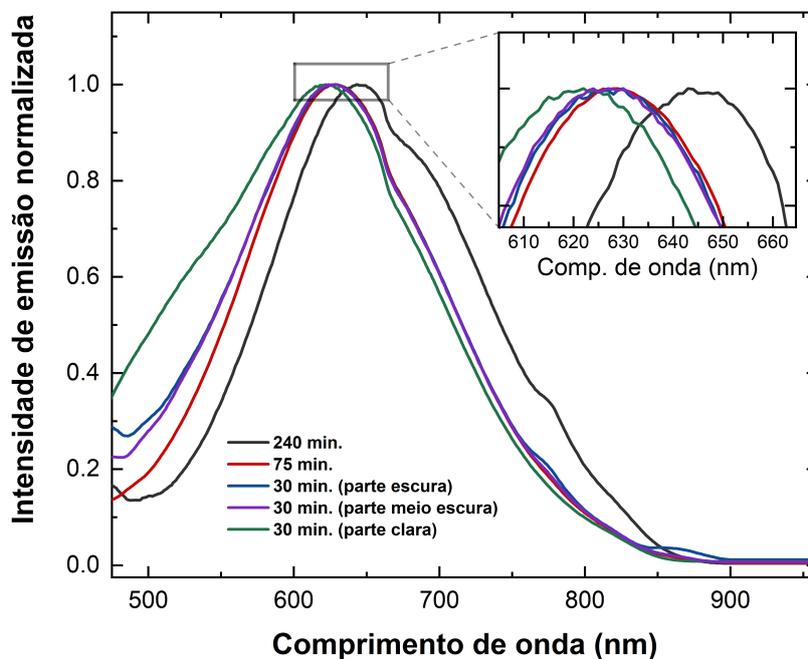


Figura 31: Espectros de emissão das amostras sintetizadas por diferentes tempos de fusão. O *inset* é uma ampliação na região de máxima emissão de cada uma das curvas [Fonte: Autor (2023)].

Analisando o espectro de intensidade de emissão, nota-se uma banda de emissão

característica do titânio entre 500 e 800 nm, esta banda é atribuída aos íons Ti^{3+} na amostra. Não foi observado um sinal de emissão da amostra de 15 minutos, por isso sua ausência na Figura 31. Podemos ver que o comprimento de onda correspondente ao máximo de intensidade das curvas apresentadas se desloca conforme variamos o tempo de fusão. O *inset* no gráfico mostra que conforme aumentamos o tempo de fusão das amostras o comprimento de onda referente ao máximo de emissão se desloca a comprimentos de onda superiores. Quando excitamos a parte clara (Azul) da amostra de 30 minutos, seu máximo de emissão se encontra em torno de 621 nm, enquanto que excitando a parte meio escura da amostra o máximo de emissão se desloca para 626 nm, e ainda observa-se mais deslocamento, para 627 nm quando é excitada a região mais escura da amostra (Marrom). Já a amostra de 75 minutos possui seu máximo de emissão em 628 nm, e a de 240 minutos em 645 nm.

4.4 Espelho térmico

Embora comentamos que a emissão das amostras com menor tempo de fusão apresentaram menor intensidade, há muitas propriedades ou características que podem interferir na intensidade de emissão de cada material. Por exemplo, a espessura da amostra, a qualidade de polimento, uma possível inhomogeneidade da amostra que está sendo usada para as medidas, o próprio alinhamento da amostra na hora da medida. Mas já de antemão, uma propriedade que é diretamente relacionada à intensidade de emissão de um material, é sua capacidade de absorver energia, aqui no caso, fótons. Logicamente, um material que absorve pouco, emitirá pouco, enquanto um material que absorve mais, emitirá mais. No entanto, não necessariamente com a mesma proporção. Essa proporção é regida por uma propriedade fundamental de materiais luminescentes, que é a eficiência quântica de emissão. Determinando essa propriedade, podemos afirmar categoricamente qual é a capacidade de cada material emitir luz.

Uma técnica capaz de fornecer essa propriedade é o Espelho Térmico (novamente, não entraremos em detalhes sobre a teoria da técnica e o fenômeno em si.). A técnica se baseia em incidir um feixe de luz que será absorvido pelo material, parte dessa energia pode ser convertida em uma emissão de outros fótons, mais ou menos energéticos que os incidentes, já a outra parte da energia pode ser convertida em calor, ou seja, uma variação de temperatura. uma variação de temperatura pode induzir uma deformação do material, que é o parâmetro observado pela técnica. Assim, a técnica monitora a deformação superficial, causada pela variação de temperatura, diretamente relacionada à eficiência quântica de emissão do material.

O ajuste teórico do Espelho Térmico nos fornece diretamente dois parâmetros, a difusividade térmica e o parâmetro θ , sendo

$$\theta = -\frac{P_e A_e \alpha_T (1 + \nu)}{\lambda_p k} \phi \quad (2)$$

em que P_e é a potência do laser de excitação incidente no material e λ_p é o comprimento de onda do feixe de prova utilizado. A_e é o coeficiente de absorção óptica linear do material no comprimento de onda do feixe de excitação. α_T , ν e k são o coeficiente de expansão térmica linear, razão de Poisson e a condutividade térmica do material, respectivamente. Por fim temos razão de calor gerado, ϕ , dado pela relação,

$$\phi = 1 - \eta \frac{\lambda_{exc}}{\langle \lambda_{emi} \rangle} \quad (3)$$

em que λ_{exc} é o comprimento de onda de excitação, $\langle \lambda_{emi} \rangle$ é o comprimento de onda médio de emissão, e η é a eficiência quântica de emissão.

A Figura 32 ilustra transientes de Espelho Térmico obtidos para a amostra com tempo de fusão de 240 minutos para diferentes potências do laser de excitação. No instante de tempo $t = 0s$ é o momento em que o laser de excitação incide sobre a amostra e o aquecimento se inicia, seguido pela deformação. Observa-se que com o aumento da potência há também o aumento da variação de amplitude do sinal de Espelho Térmico, isso já é esperado, uma vez que a amplitude depende do parâmetro θ , e este é proporcional à P_e . Já a dinâmica em que essa amplitude varia depende da difusividade térmica do material.

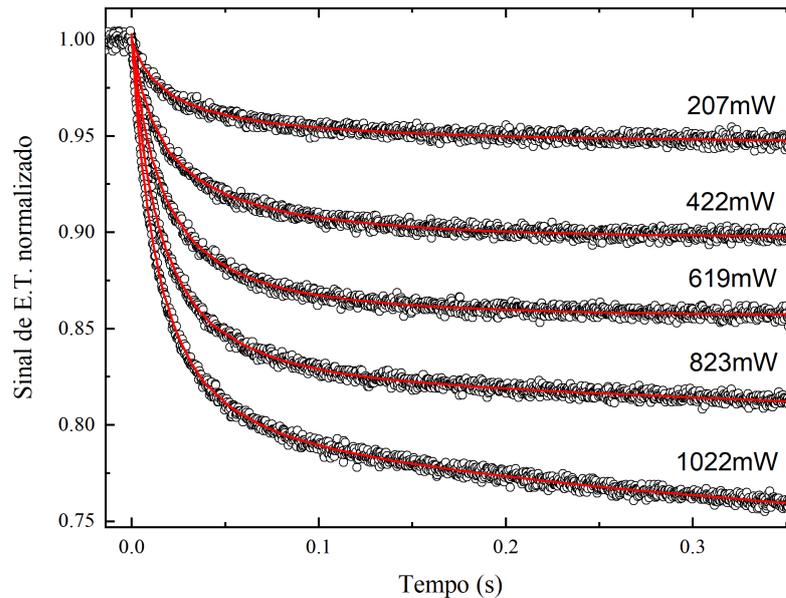


Figura 32: Transientes de Espelho Térmico (E.T.) normalizados da amostra com tempo de fusão de 240 minutos para diferentes potências de excitação. Circunferências abertas são dados experimentais e linhas contínuas são ajustes teóricos [Fonte: Autor (2023)].

Foram realizadas medidas de Espelho Térmico em todas as amostras, utilizando as mesmas potências de excitação. Essas medidas foram ajustadas utilizando o modelo teórico apropriado [46], e os parâmetros θ/P_e foram obtidos para todas as amostras. Dentro do parâmetro θ/P_e , temos que as únicas grandezas que podem possuir valores distintos de uma amostra para outra são A_e e ϕ , já as outras propriedades podem ser consideradas propriedades da matriz, ou seja, iguais para todas as amostras (α_T , ν e k). A Figura 33 mostra o comportamento do coeficiente de absorção óptica das amostras no comprimento de onda 532 nm conforme se aumenta o tempo de fusão de cada uma delas. Este comprimento de onda foi selecionado pois é o laser de excitação utilizado nas medidas de Espelho Térmico.

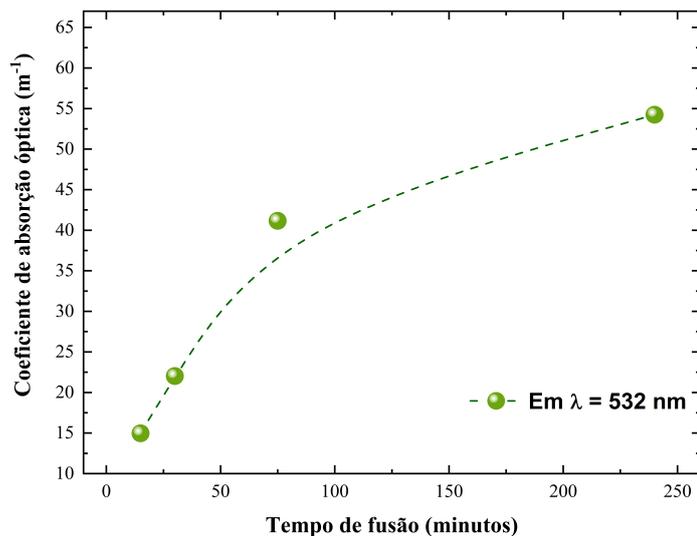


Figura 33: Coeficientes de absorção óptica das amostras em função do tempo de fusão das diferentes amostras preparadas em 532 nm. A linha tracejada é apenas um guia para os olhos para mostrar o comportamento das amostras [Fonte: Autor (2023)].

Com esses valores em mãos, e lembrando que a amostra de 15 minutos de tempo de fusão não apresentou nenhuma emissão, ou seja, sua eficiência quântica de emissão pode ser considerada nula, temos que $\phi = 1$ para a amostra de 15 minutos, então podemos normalizar os valores de θ/P_e de cada amostra pela amostra de 15 minutos (lembrando de levar em conta o valor do coeficiente de absorção óptica de cada amostra). Assim, podemos chegar ao valor da eficiência quântica de emissão de cada amostra, apresentado na Figura 34.

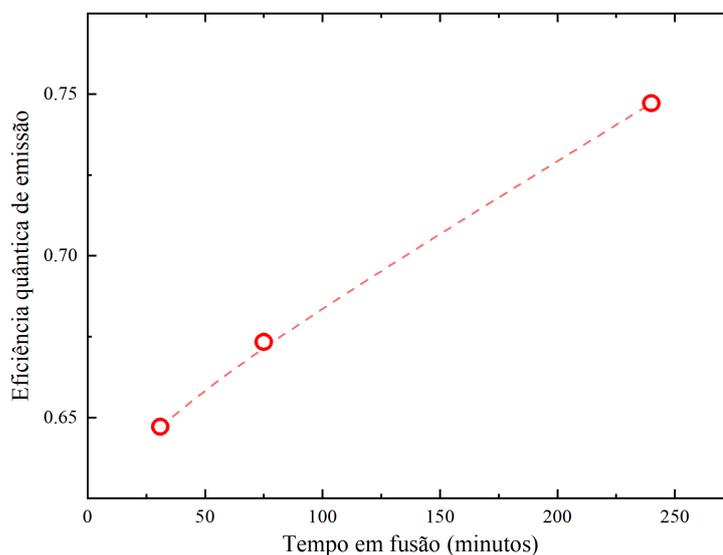


Figura 34: Eficiência quântica de emissão das amostras com tempo de fusão de 30 (região azul), 75 e 240 minutos. A linha tracejada é apenas um guia para os olhos para mostrar o comportamento das amostras [Fonte: Autor (2023)].

Pela Figura 34 podemos observar que a amostra com 240 minutos em temperatura de fusão apresentou uma eficiência quântica próxima de 75%, o que é um valor significativamente alto para amostras dopadas com metais de transição. É importante chamar a atenção que as eficiências das outras amostras apresentaram valores inferiores muito

provavelmente pelo fato da presença de uma maior quantidade de Ti^{4+} . Este podendo causar efeito de *quenching*, ou induzindo transferência de energia, ou até migração.

4.5 Câmera térmica

Embora o espelho térmico seja reconhecido como uma técnica consolidada, é viável implementar medidas adicionais para fortalecer a validação dos resultados de eficiência quântica de emissão. Como dito anteriormente, o Espelho Térmico mede a variação de temperatura de uma maneira indireta, sendo basicamente uma medida da deformação superficial de um material. No entanto a câmera térmica pode fornecer a medida direta da variação da temperatura, sendo essa proporcional ao coeficiente de absorção óptica e à eficiência quântica de emissão (além das propriedades térmicas do material, mas aqui, todas as amostras apresentam as mesmas propriedades térmicas).

A Figura 35 apresenta a variação máxima de temperatura da amostra de 15 minutos, a Figura 36 a de 30 minutos, a Figura 37 a de 75 minutos e a Figura 38 a de 240 minutos.

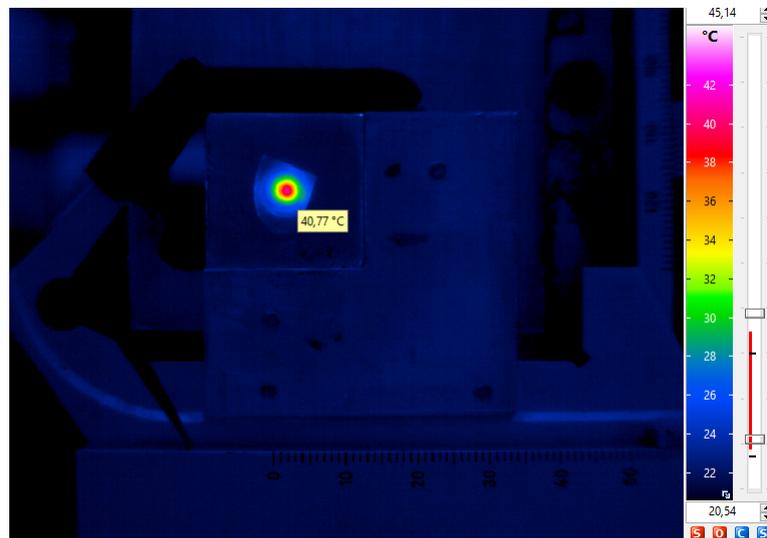
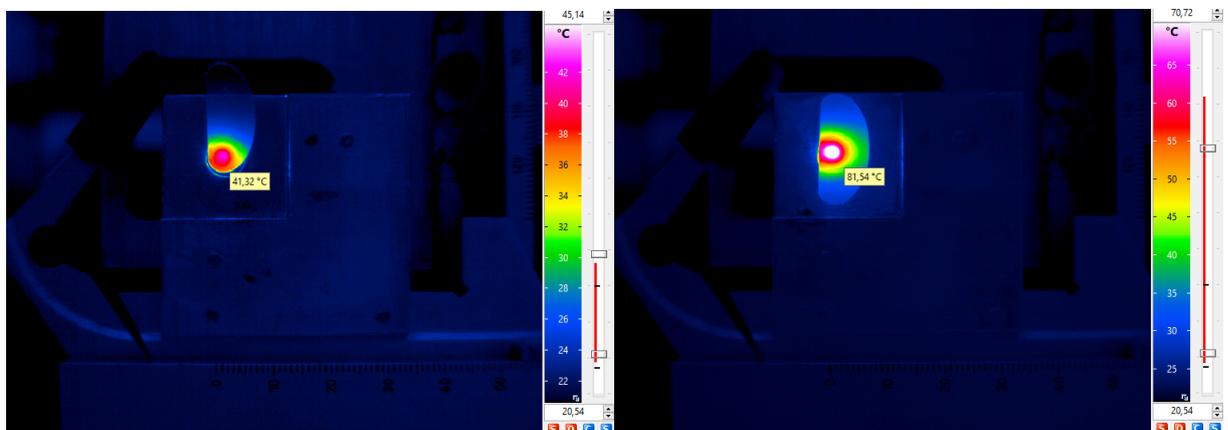


Figura 35: Variação máxima de temperatura da amostra de 15 minutos [Fonte: Autor (2023)].



(a) Parte clara

(b) Parte escura

Figura 36: Variação máxima de temperatura da amostra de 30 minutos.

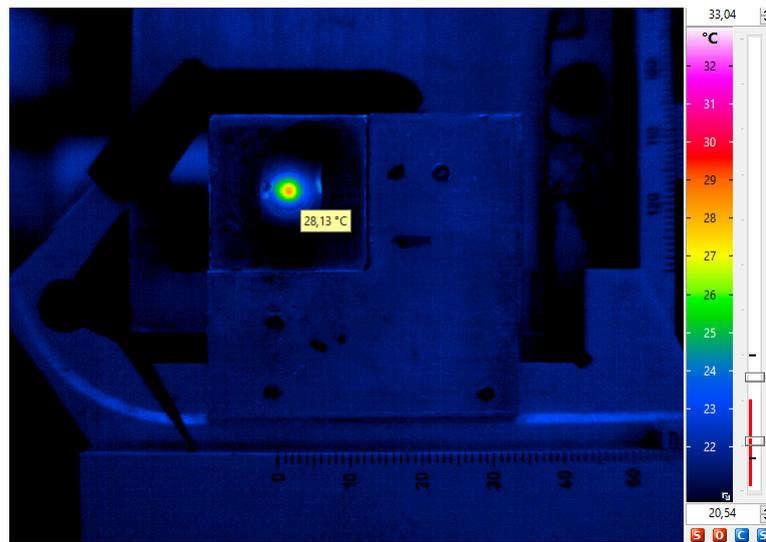


Figura 37: Variação máxima de temperatura da amostra de 75 minutos [Fonte: Autor (2023)].

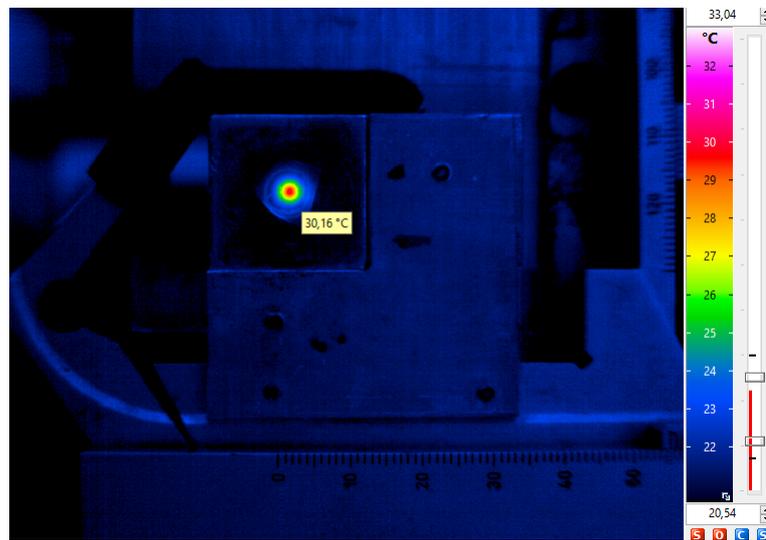


Figura 38: Variação máxima de temperatura da amostra de 240 minutos [Fonte: Autor (2023)].

Assim, a variação de temperatura das amostras em função do tempo quando excitadas por um laser em 532 nm (exatamente na mesma potência) foi monitorada pela câmera térmica, e tais variações estão apresentadas na Figura 39.

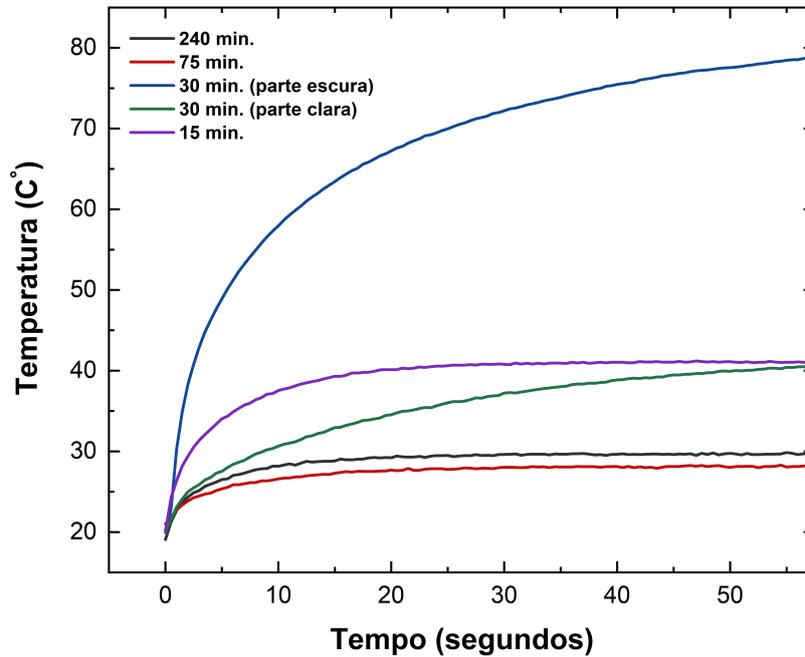


Figura 39: Variação da temperatura das amostras em função do tempo quando excitadas pelo laser [Fonte: Autor (2023)].

Analisando a variação de temperatura, podemos constatar certo grau de coerência com os dados obtidos por Espelho Térmico. Como indicado na Figura 28, a parte escura da amostra de 30 minutos foi a curva que apresentou maior coeficiente de absorção, e aqui vemos que também foi a amostra que possui uma maior variação de temperatura com a evolução do tempo. Outro ponto de interesse está na amostra de 15 minutos, a qual não apresentou sinal de emissão. Vemos que a variação de sua temperatura, com exceção a parte escura da amostra de 30 minutos, foi mais elevada que as demais amostras. Juntamente com o fato de não termos detectado sinal de emissão na amostra de 15 minutos, podemos afirmar que a maior parte da energia absorvida pela amostra é transformada em calor por meio da termalização, e uma quantidade mínima é utilizada para sua emissão.

A Figura 40 apresenta o valor de máxima variação da temperatura para cada amostra, e podemos ver uma tendência de menor variação de temperatura conforme o tempo de fusão é aumentado. Isso novamente confirma a presença de agente emissores com o aumento do tempo de fusão, ou seja, o aumento de T^{3+} , em detrimento de Ti^{4+} .

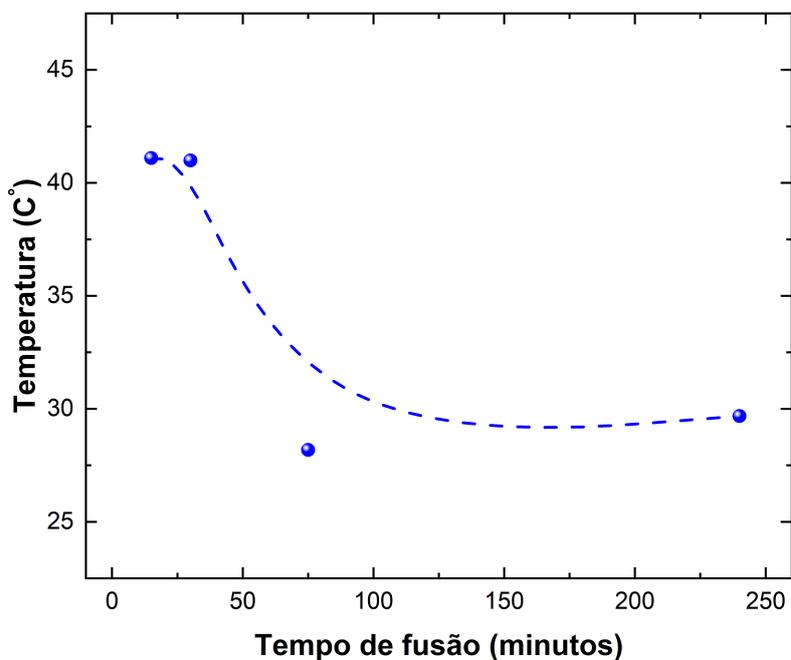


Figura 40: Variação máxima de temperatura em função do tempo de fusão das diferentes amostras. A linha tracejada é apenas um guia para os olhos para mostrar o comportamento das amostras [Fonte: Autor (2023)].

Conclusão

Amostras de vidros aluminossilato de cálcio com baixa concentração de sílica dopados com 1 wt.% de TiO_2 foram sintetizadas em diferentes tempos em temperatura de fusão. Percebeu-se que o tempo de fusão influencia a formação das valências Ti^{3+} e Ti^{4+} . Amostras com pouco tempo de fusão, por exemplo 15 minutos ficaram completamente azuladas (presença de Ti^{4+}), enquanto que amostras com 75 e 240 minutos em temperatura de fusão apresentaram uma coloração mais acinzentada e marrom, respectivamente, característico da presença de Ti^{3+} . Já a amostra de 30 minutos em temperatura de fusão apresentou um gradiente de cor marrom escura saindo de seu centro e clareando para uma cor azulada em suas bordas, ou seja um gradiente de formação de Ti^{3+} partindo do centro para as bordas em detrimento do Ti^{4+} produzido ao longo do processo de aquecimento dos reagentes.

As amostras foram caracterizadas opticamente e espectroscopicamente, apresentando banda de absorção na região do infravermelho (600 a 1200 nm), relacionada ao Ti^{4+} , para a amostra de 15 minutos em temperatura de fusão, e absorção na região do visível (400 a 650 nm) para as amostras com maiores tempos de fusão, relacionada ao Ti^{3+} .

Com exceção da amostra de 15 minutos em fusão, todas apresentaram uma banda larga de emissão, com um ligeiro deslocamento do máximo de emissão da banda para comprimentos de onda maiores conforme aumentou o tempo em temperatura de fusão.

Por fim, utilizando a câmera térmica e a técnica de Espelho Térmico pudemos observar a variação de temperatura das amostras com a incidência de um feixe laser, observando que a maior presença de Ti^{3+} nas amostras nos fornece material com maior eficiência quântica de emissão. Com a amostra fundida por 240 minutos apresentando um valor de 75% de eficiência quântica.

Célula solar fotovoltaica

A.1 Isolantes, Condutores e Semicondutores Elétricos

A estrutura regular e periódica de sólidos cristalinos, gera bandas de energia que são divididas entre bandas que os elétrons podem ou não ocupar, de acordo com o princípio de exclusão de Pauli [6, 47].

A partir dessas configurações eletrônicas podemos classificar os sólidos cristalinos esses materiais em condutores, isolantes e semi-condutores, como mostra a Figura 41 [6, 48]. O *bandgap* é a distância da banda de valência para a banda de condução, a energia mínima que é necessária para excitar um elétron na banda de valência para um estado na banda de condução.

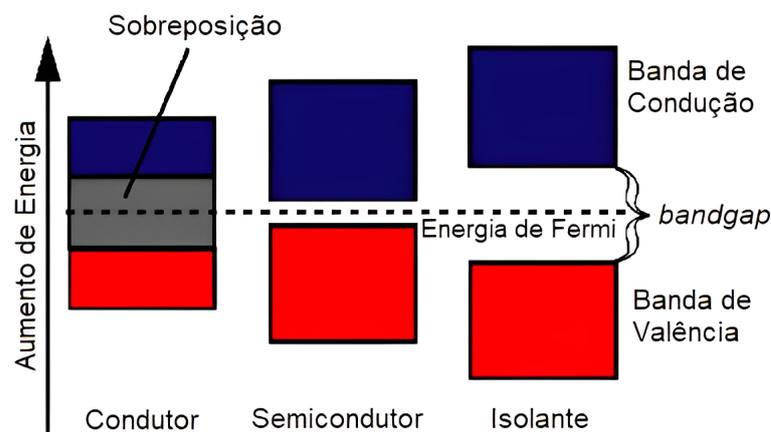


Figura 41: Esquema mostrando a diferença entre condutores, semicondutores e isolantes em termos do aumento da energia e o *bandgap*. Adaptado da Ref. [49].

Vale ainda ressaltar que as seguintes características para isolantes e condutores são válidas considerando que o material está em temperaturas próximas de zero kelvin.

Isolantes possuem níveis de energia inteiramente preenchidos em sua valência até o nível de energia de Fermi. Como a banda está completamente preenchida, a energia para levar um elétron para um estado secundário deve ser maior ou igual ao valor da energia de *bandgap* [48].

Condutores possuem níveis de energia parcialmente preenchidos, e seus elétrons são compartilhados entre todos os átomos que constituem a rede cristalina. Ao se aplicar uma diferença de potencial, esses elétrons facilmente transitam para os estados incompletos [48].

Já os **Semi-Condutores** possuem propriedades intermediárias entre isolantes e condutores. A baixas temperaturas os semi-condutores se comportam como isolantes, e conforme

sua temperatura é elevada, propriedades condutivas vão sendo estabelecidas e aumentam até um determinado limite [48].

O silício é um exemplo de material cristalino semicondutor, e é de suma importância para o estudo envolvendo células solares.

A.1.1 Silício

O silício (Si) é encontrado comumente na natureza em forma de (SiO_2), seu óxido, chamado de sílica. Após a metade do século vinte, o silício se tornou o material mais utilizado para a construção de dispositivos eletrônicos dos mais diversos. O silício não tinha maior popularidade como base para dispositivos semicondutores devido à recombinação elétron-lacuna na superfície dos semicondutores, efeito já conhecido por pesquisadores da época como Bardeen e Shockley, e o silício era o semicondutor mais afetado por tal efeito. O efeito ocorre quando os elétrons em estado excitado retornam para suas respectivas lacunas, o que impede parte do fluxo de carga e, conseqüentemente, reduz de forma drástica a corrente elétrica e eficiência total do dispositivo [44, 50, 51]. Uma solução para esse problema foi proposta por Mohamed Atalla em 1939, o qual a chamou de *passivação de superfícies*. Descobriu que se uma camada de sílica (SiO_2) fosse depositada sobre o silício cristalino (c-Si) a partir de processos térmicos, a perda causada pelo efeito de recombinação era reduzida drasticamente, o que foi suficiente para que o silício superasse a condutividade do germânio, tornando-se então o semicondutor mais utilizado na indústria eletrônica desde então [50].

A.2 Junção PN

A junção PN se trata de uma interface criada pelo contato de dois semicondutores de tipos distintos, do tipo P e do tipo N [48].

A Figura 42, apresenta dois semicondutores com diferentes portadores de carga, separados por uma certa distância. A interface PN ocorre somente se a distância de separação entre os dois for da ordem de micrômetro (10^{-6} m), se for maior, a atração entre os elétrons e as lacunas não é suficientemente forte para criar tal interface [6, 48].

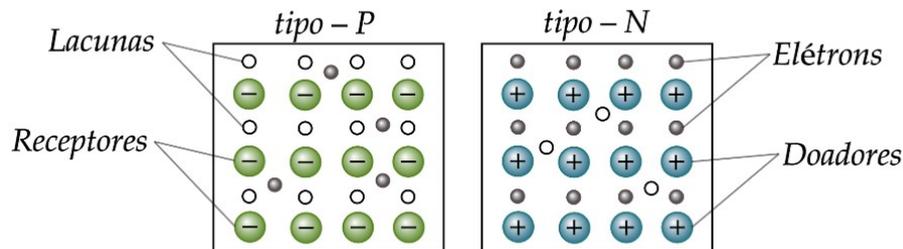


Figura 42: Semicondutores do tipo-P e do tipo-N. Adaptado da Ref. [52].

Quando a distância separando os íons for pequena o suficiente, os portadores de carga próximos à junção começam um processo de difusão de cargas, recombinando os elétrons e as lacunas, e abandonam seus respectivos átomos. Atingindo o equilíbrio, a difusão deixa

de acontecer, e os átomos nas proximidades da junção PN criam um campo elétrico, como é demonstrado na Figura 43.

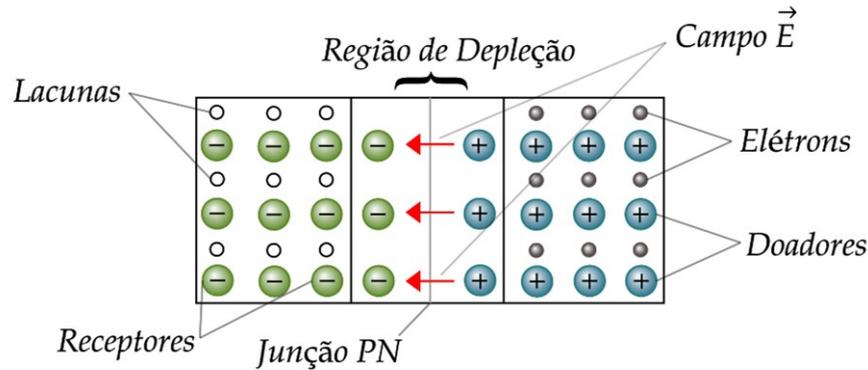


Figura 43: O processo de recombinação entre Elétrons e Lacunas cria a região de depleção, que posteriormente dá origem a um campo elétrico nesta região. Adaptado da Ref. [52].

Vale ainda ressaltar a importância do campo elétrico gerado por este processo, pois é ele que gera a barreira de potencial necessária para que tenha geração de corrente elétrica nos semicondutores utilizados.

A.2.1 Efeito fotovoltaico

O efeito fotovoltaico acontece quando há uma diferença de potencial aplicada na junção PN. Dessa forma, quando uma fonte luminosa excita os elétrons de valência por meio de fótons que tenham energia maior que o *bandgap* do material, o que resulta em um par elétron-lacuna. Ao ligar o dispositivo em um circuito os portadores de carga serão responsáveis por constituir a corrente fotovoltaica [48, 53].

A.3 Descasamento espectral e eficiência fotovoltaica

O *bandgap* é a distância energética da banda de valência para a banda de condução; que nada mais é que a energia mínima que é necessária para excitar um elétron na banda de valência para um estado na banda de condução, estado em que ele pode contribuir na condução. Quando trabalhamos com semi-condutores, é de suma importância saber a região espectral em que há absorção com maior ou menor eficiência.

O maior problema que limita a eficiência de células solares é a falta de sensibilidade da célula em relação ao espectro solar completo. O espectro de distribuição da luz solar em 1,5 “Massa de Ar” (tradução livre de *Air Mass* [AM]) é constituído de fótons com uma alta gama de comprimentos de onda, desde o ultravioleta até o infravermelho (280 - 2500 nm), entretanto, as células solares atuais não apresentam grande eficiência de conversão fóton absorvido-elétron na região com maior intensidade de emissão solar [54].

Isso acontece porque cada material presente em uma célula fotovoltaica responde a diferentes faixas de fótons que correspondem ao *bandgap* do respectivo material. Em outras palavras, somente fótons com energia maior que o *bandgap* do material são absorvidos, e os fótons não absorvidos não são aproveitados pelas células solares e são liberados como

calor. A termalização da energia proveniente dos fótons que excedem o *bandgap* e a não absorção dos fótons que não possuem energia o suficiente para atingir o *bandgap*, resulta numa perda de cerca de 50% da energia solar incidente na sua conversão para eletricidade por meio de células solares de silício. O nível teórico máximo de eficiência para o silício cristalino (*c-Si*), que possui um *bandgap* de 1.1 eV, é de aproximadamente 31% ou 41%, a qual varia com a razão de concentração de (*c-Si*) na placa de acordo com o limite de Shockley-Queisser [54]. A Figura 44 apresenta com clareza como ocorre esse descasamento espectral.

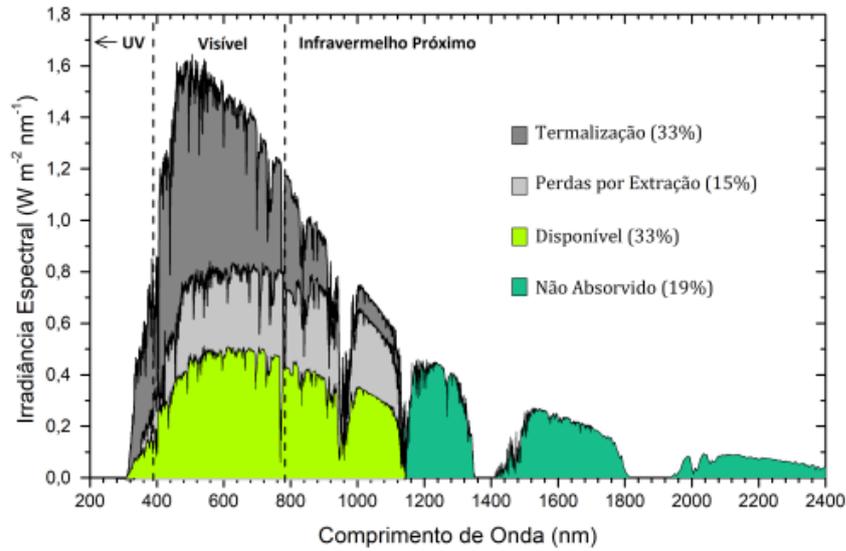


Figura 44: Percentuais de energia perdidos pela célula em um espectro solar de 1,5 *Air Mass*. 33% deste valor é ocasionado pelos processos de termalização. [52].

A.4 Soluções para o descasamento espectral

Muitas pesquisas foram desenvolvidas desde a proposta inicial Russel Ohl, o que levou a uma melhora da eficiência de células solares. Uma das maneiras pensadas para solucionar o problema do descasamento espectral foi fabricar células solares de multijunção, as quais utilizam diferentes materiais diferentes na mesma célula. Isso proporciona vários *bandgaps* distintos (um para cada material) em diferentes camadas ao longo da célula solar, o que permite a absorção em diferentes regiões do espectro da radiação solar. A Figura 45 exemplifica como é feita a construção desse dispositivo.

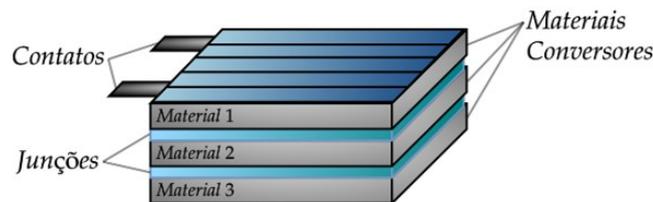


Figura 45: Célula solar de multijunção. Adaptado da Ref. [52].

Na parte superior da célula são utilizados elementos que absorvem os fótons que possuem maior energia, e cada camada inferior absorve o que foi transmitido da camada

anterior. Entretanto, a fabricação de uma placa desse tipo é algo de custo extremamente elevado. Devido a esse fato, algumas outras opções podem ser levadas em consideração [55].

A.4.1 Conversão ascendente de energia

A conversão ascendente de energia se trata da combinação da energia de múltiplos fótons, em que a energia de tais fótons seja menor que o *bandgap* do material da célula solar, convertendo os múltiplos fótons em apenas um que será absorvido pela célula solar. O conversor espectral ascendente é posicionado abaixo do dispositivo fotovoltaico, como apresentado na Figura 46 [55].

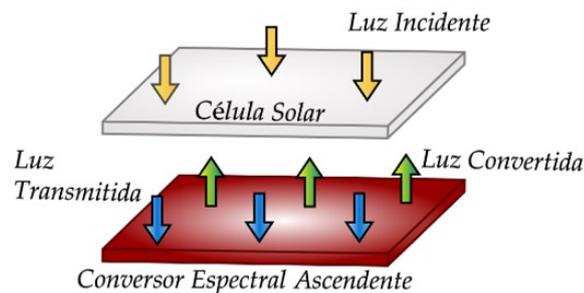


Figura 46: A camada do conversor espectral ascendente é posicionada abaixo da célula fotovoltaica, e os fótons que possuem energia abaixo do *bandgap* do dispositivo são absorvidos pelo conversor e reemitidos em um comprimento de onda que terá uma resposta mais eficiente pela célula solar. Adaptado da Ref. [52].

A.4.2 Conversão descendente de energia

A conversão descendente de energia, por outro lado, procura minimizar a perda de energia devido a termalização dos elétrons na célula solar. Fótons com energias maiores podem ser convertidos em múltiplos fótons de energias menores, o que faz suas energias se aproximarem do *bandgap* do material da célula solar, o que facilita sua absorção e alcança uma maior eficiência do dispositivo. O conversor é posicionado acima da célula fotovoltaica em forma de filme fino, como é apresentado na Figura 47. Íons terras raras e metais de transição são ótimos candidatos para atuarem como conversores espectrais dessa forma.

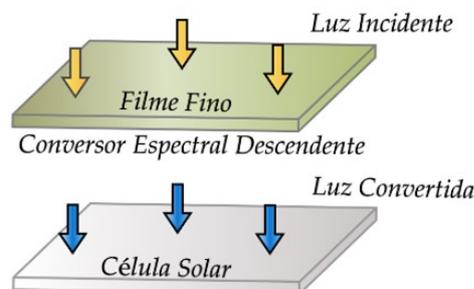


Figura 47: A camada do conversor espectral descendente é posicionada acima da célula fotovoltaica, e os fótons que iniciaram o processo de termalização são absorvidos pela célula e reemitidos em um comprimento de onda adequado para melhorar a resposta da célula fotovoltaica. Adaptado da Ref. [52].

A.4.3 Utilização do LSCAS como conversor espectral

Como evidenciado anteriormente, o uso do vidro LSCAS é promissor quando utilizado como um conversor espectral descendente de energia, em especial com o uso de vidros codopados com TiO_2 e Yb_2O_3 , propiciando a geração dos íons Ti^{3+} e Yb^{3+} . Outros íons como o Nd^{3+} são notáveis quando codopados com o itérbio, porém o titânio possui uma banda larga de absorção na região do ultravioleta e do visível, sendo dessa forma mais apropriado para a aplicação em células solares juntamente com o itérbio. Devido a esta codopagem, o Ti^{3+} é capaz de absorver a radiação solar e, por meio da transferência de energia entre íons, induzir uma emissão do Yb^{3+} na região espectral entre 980-1030 nm, onde a célula solar possui melhor resposta, o que resulta em um aumento significativo de sua eficiência. Um princípio do estudo dos vidros codopados com TiO_2 e Yb_2O_3 já foi iniciado em nosso laboratório, porém estudos mais aprofundados ainda terão de ser conduzidos para a verificação de todas as suas propriedades.

Referências Bibliográficas

- [1] T. H. Maiman, “Stimulated optical radiation in ruby,” *Nature*, vol. 187, p. 493, 1960.
- [2] J. H. Rohling, *Preparação e Caracterização do Vidro Aluminossilicato de Cálcio Dopado com Terras Raras para Emissão Laser no Infravermelho Próximo e Médio*. Tese de Doutorado em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá - PR, Brasil, 2004.
- [3] D. Ehrentraut, M. Pollnau, and S. Kück, “Epitaxial growth and spectroscopic investigation of baso4:mn6+ layers,” *Applied Physics B*, vol. 75, p. 59, 2002.
- [4] P. F. Moulton, “Spectroscopic and laser characteristics of ti:al2o3,” *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 3, p. 125, 1986.
- [5] P. Moulton, “Ti-doped sapphire: tunable solid state laser.,” *Optics News*, vol. 8, p. 89, 1982.
- [6] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, ch. 1 e 8, pp. 3–6, 187–213. John Wiley & Sons, Inc, 8 ed., 2005.
- [7] A. Novatski, *Preparação e caracterização do vidro aluminossilicato de cálcio dopado com TiO2*. Dissertação de Mestrado em Física, Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul, Maringá - PR, Brasil, 2006.
- [8] S. R. S. R. Elliott, *Physics of amorphous materials / S.R. Elliott*. Burnt Mill, Harlow, Essex, England: Longman Scientific & Technical, 1990 - 1983.
- [9] W. H. Zachariasen, “The atomic arrangement in glass,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 54, no. 10, pp. 3841–3851, 1932.
- [10] J. E. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology*. The Royal Society of Chemistry, 2 ed., 2005.
- [11] R. H. Doremus, *Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials*, ch. Glass: An Overview, p. 166. Elsevier Publishing Company, 1991.
- [12] Department of Energy’s national laboratories, “Ancient artifacts: Oddsims may reveal just how old.” <https://web.ornl.gov/info/news/pulse/arrow.jpg>. Acesso em: 02/12/2023.
- [13] J. Varberg, B. Gratuze, and F. Kaul, “Between egypt, mesopotamia and scandinavia: Late bronze age glass beads found in denmark,” *Journal of Archeological Science*, vol. 54, p. 168, 2015.
- [14] Science News, “Ancient egyptian blue glass beads reached scandinavia.” <https://www.sciencenews.org/article/ancient-egyptian-blue-glass-beads-reached-scandinavia>. Acesso em: 02/12/2023.

- [15] Department of Greek and Roman Art, The Metropolitan Museum of Art, “Glass jug.” <https://collectionapi.metmuseum.org/api/collection/v1/iiif/249470/533261/main-image>. Acesso em: 02/12/2023.
- [16] A. Berenjian and G. Whittleston, “History and manufacturing of glass,” *American Journal of Material Science*, vol. 7, p. 18, 2017.
- [17] W. P. McCray, “Glassmaking in renaissance italy: The innovation of venetian cristallo,” *The Journal of the Minerals*, vol. 50, p. 14, 1998.
- [18] Paris Perfect, “The dazzling stained glass windows of saint-chapelle.” <https://www.parisperfect.com/blog/2017/07/sainte-chapelle-stained-glass/>. Acesso em: 02/12/2023.
- [19] Patent Yogi, “This day in patent history - march 25, 1902, irving w colburn patented the sheet glass drawing machine, making the mass production of glass for windows possible.” <https://patentyogi.com/this-day-in-patent-history/this-day-in-patent-history-on-march-25-1902-irving-w-colburn-patented-the-sheet-glass-drawing-machine-making-the-mass-production-of-glass-for-windows-possible>. Acesso em: 02/12/2023.
- [20] Corning Museum of Glass, “The fabulous monster: Owens bottle machine.” <https://www.cmog.org/article/fabulous-monster-owens-bottle-machine>. Acesso em: 02/12/2023.
- [21] E. S. Shepherd, G. A. Rankin, and F. E. Wright, “The binary systems of alumina with silica, lime and magnesia,” *American Journal of Science (1880-1910)*, vol. 28, p. 293, 1909.
- [22] J. M. Florence, F. W. Glaze, and M. H. Black, “Infrared transmittance of some calcium aluminate and germanate glasses,” *The Journal of the Minerals*, vol. 50, p. 14, 1955.
- [23] G. Y. Onoda Jr. and S. D. Brown, “Low-silica glasses based on calcium aluminates,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 53, no. 6, p. 311, 1970.
- [24] C. Oprea, D. Togan, and C. Popescu, “Structure and properties of glasses with a low amount of sio₂ in a quaternary system of al₂o₃-sio₂-cao-mgo,” *Thermochimica Acta*, vol. 194, p. 165, 1992.
- [25] A. Steimacher, *Desenvolvimento e Caracterização de Vidros Aluminossilicato de Cálcio Dopados com Nd³⁺*. Tese de Doutorado em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá - PR, Brasil, 2008.
- [26] R. F. Muniz, “Estudo dos Parâmetros e Mecanismos de Cristalização de Vidros e Vitrocerâmicas Aluminossilicato de Cálcio Dopados com Nd³⁺,” Dissertação de Mestrado em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá - PR, Brasil, 2012.
- [27] M. Sandrini, “Síntese e Caracterização de Vidros Aluminossilicato de Cálcio Dopados com Európio, com Concentração de Sílica Entre 7 e 30%,” Dissertação de Mestrado em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá - PR, Brasil, 2012.
- [28] M. L. Baesso, *Influência dos Metais de Transição em Vidros de Aluninato de Cálcio e Soda-Lime*. Dissertação de Mestrado em Física, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP, Brasil, 1987.

- [29] R. S. Mulliken, "Spectroscopy, molecular orbitals, and chemical bonding," *Nobel Lectures, Chemistry*, vol. 157, p. 13, 1967.
- [30] W. G. Penney and R. Schlapp, "The influence of crystalline fields on the susceptibilities of salts of paramagnetic ions. i. the rare earths, especially pr and nd," *Physical Review*, vol. 41, p. 194, 1932.
- [31] R. Schlapp and W. G. Penney, "The influence of crystalline fields on the susceptibilities of salts of paramagnetic ions. ii. the iron group, especially ni, cr and co," *Physical Review*, vol. 42, p. 666, 1932.
- [32] J. S. Griffith and L. E. Orgel, "Ligand-field theory," *Quarterly Reviews, Chemical Society*, vol. 11, p. 381, 1932.
- [33] C. E. Housecroft and A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, ch. d-Block chemistry: coordination complexes, p. 555. Pearson Education Limited, 2005.
- [34] Geilson Rodrigues Silva, "TransposiÇão didática: Uma análise do distanciamento dos saberes de química quântica nos livros didáticos do ensino médio." https://www.researchgate.net/figure/Figura-3-Representacao-dos-cinco-orbitais-d-5_fig3_322016533. Acesso em: 08/02/2024.
- [35] H. L. Smith and A. J. Cohen, "Absorption spectra of cations in alkali-silicate glasses of high ultra-violet transmission," *Phys. Chem. Glasses*, vol. 4, no. 5, pp. 173–187, 1963.
- [36] D. S. Carson and R. D. Maurer, "Optical attenuation in titania-silica glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 11, no. 4, pp. 368–380, 1973.
- [37] E. J. Friebele, R. J. Ginther, and G. H. Sigel Jr., "Radiation protection of fiber optic materials: Effects of oxidation and reduction," *Applied Physics Letters*, vol. 24, p. 412, 1974.
- [38] A. Paul, "Optical and esr spectra of titanium (iii) in $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ and $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ glasses," *Journal of Materials Science*, vol. 10, p. 692, 1975.
- [39] L. Huimin and G. Fuxi, "Luminescence of titanium-containing fluorophosphate glass," *Journal of Luminescence*, vol. 31 & 32, p. 348, 1984.
- [40] L. Bausa, J. G. Sole, A. Duran, and J. F. Navarro, "Characterization of titanium induced optical absorption bands in phosphate glasses," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 127, no. 3, p. 267, 1991.
- [41] R. S. Singh and S. P. Singh, "Spectrochemical studies on charge transfer bands due to d_0 , d_5 and d_{10} ions in a sodium silicate glass," *Journal of materials science*, vol. 36, p. 1555, 2001.
- [42] L. H. Andrade, S. M. Lima, A. Novatski, and P. T. Udo, "Long fluorescence lifetime of Ti^{3+} -doped low silica calcium aluminosilicate glass," *Physical Review Letters*, vol. 100, pp. 027402–1, 2008.
- [43] C. Y. Morassuti, S. Finoto, J. R. Silva, and L. A. O. Nunes, "Combination of broad emission bands of $\text{Ti}^{3+}, \text{Ti}^{4+} / \text{Eu}^{2+}, \text{Ti}^{3+}$ co-doped OH^- free low silica calcium aluminosilicate glasses as emitting phosphors for white lighting devices," *Journal of Alloy and Compounds*, vol. 853, pp. 155898–1, 2020.

- [44] C. J. Phillips, *Glass: The Miracle Maker. Its History, Technology, and Applications*. New York: Pitman Publishing Royal Society of Chemistry, 1942.
- [45] Shimadzu, “Shimadzu electronic balances general catalog.” <https://www.ssi.shimadzu.com/products/balances/analytical-balances/auw-d-series/index.html>. Acesso em: 12/12/2023.
- [46] V. S. Zanuto, *Efeito de amostra finita na Espectroscopia de Espelho Térmico*. Dissertação de Mestrado em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá - PR, Brasil, 2012.
- [47] P. Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*, ch. 1, pp. 1–14. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 4 ed., 2010.
- [48] W. Smith and J. Hashemi, *Foundations of Material Science and Engineering*, ch. 2, 14 e 15, pp. 52–55, 780–849, 856–861. Mc Graw-Hill Education, 6 ed., 2019.
- [49] Energy Education, “Band gap.” https://energyeducation.ca/encyclopedia/Band_gap#:~:text=A%20band%20gap%20is%20the,it%20can%20participate%20in%20conduction. Acesso em: 24/03/2023.
- [50] L. C. Feldman, *Fundamentals Aspects of Silicon Oxidation*, ch. 1, pp. 1–8. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1 ed., 2001.
- [51] L. E. Black, *New Perspectives on Surface Passivation: Understanding the Si-Al₂O₃ Interface*. PhD Thesis on Physics, Australian National University, Canberra, Australia, 2015.
- [52] J. W. Berrar, *Descasamento Espectral e a Eficiência Fotovoltaica da Célula Solar de Silício: Princípios Fundamentais e a Medida da Espessura de Filmes Finos de Fotoconversores Espectrais*. Trabalho de Conclusão de Curso em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá - PR, Brasil, 2021.
- [53] W. Palz, *Power for the World: The Emergence of Electricity From the Sun*, ch. Part 1 and Part 2, pp. 6–20; 72. Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., 2011.
- [54] X. Huang, S. Han, W. Huang, and X. Liu, “Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters,” *Chemical Society Reviews*, vol. 42, no. 1, pp. 173–201, 2013.
- [55] J. Day, S. Senthilarasu, and T. K. Mallick, “Improving Spectral Modification for Applications in Solar Cells: A Review,” *Renewable Energy*, vol. 132, pp. 186–205, 2019.