

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS- GRADUAÇÃO EM FÍSICA

TASSO DE OLIVEIRA SALES

INFLUÊNCIA DE TRATAMENTO TÉRMICO NAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E
ÓPTICAS DE NANOCRISTAIS DE LaF_3 CO-DOPADOS COM $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$

Maceió-AL
2015

TASSO DE OLIVEIRA SALES

INFLUÊNCIA DE TRATAMENTO TÉRMICO NAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E
ÓPTICAS DE NANOCRISTAIS DE LaF_3 CO-DOPADOS COM $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da
Universidade Federal de Alagoas, como parte dos
requisitos para obtenção do Título de Mestre em
Ciências.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Carlos Jacinto da Silva.
CO-ORIENTADOR: Dr. Kagola Upendra Kumar

Maceió-AL
2015

Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecário: Maria Helena Mendes Lessa

S163i

Sales, Tasso de Oliveira.

Influência de tratamento térmico nas propriedades estruturais e ópticas de nanocristais de LaF_3 co-dopados com $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ / Tasso de Oliveira Sales. – 2015.

97 f. : il., tabs e gráfs.

Orientador: Carlos Jacinto da Silva.

Coorientador: Kagola Upendra Kumar.

Dissertação (Mestrado em Física da Matéria Condensada) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. Maceió, 2015.

Bibliografia: f. 92-97.

1. Nanofotônica. 2. Luminescência. 3. Tratamento térmico. I. Título

CDU: 535.37



Universidade Federal de Alagoas
Instituto de Física
Programa de Pós Graduação em Física

BR 104 km 14, Campus A.C. Simões
Cidade Universitária
Tabuleiro dos Martins
57072-970 Maceió - AL, Brasil
FONE : (82) 3214-1423/FAX 3214-1645

PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

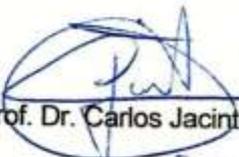
*“Influência de tratamento térmico nas propriedades
estruturais e ópticas de nanocristais de LaF_3 co-dopados
com Yb^{3+} / Er^{3+} ”.*

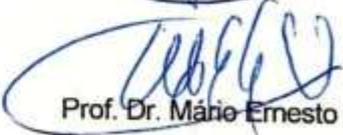
por

Tasso de Oliveira Sales

A Banca Examinadora composta pelos Carlos Jacinto da Silva (orientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Mário Ernesto Giroldo Valério, do Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe e Marcos Vinícius Dias Vermelho, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas consideram o candidato aprovado com grau "A".

Maceió, 10 de abril de 2015


Prof. Dr. Carlos Jacinto da Silva


Prof. Dr. Mário Ernesto Giroldo Valério


Prof. Dr. Marcos Vinícius Dias Vermelho

Ao meu pequeno:

Thales Davi Silva Sales.

“O que você sabe não tem valor, o valor está no que você faz com o que sabe.”
(Bruce Lee).

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço aos meus pais Manoel e Tânia, que através do trabalho duro no campo e da rígida educação me mostraram que podemos ser o que queremos desde que tenhamos dedicação e foco em nossos objetivos, fazendo de mim e de meus irmãos pessoas preparadas para o mundo.

Aos meus irmãos Messias, Benhur, Lucas e Taina, que sempre me motivaram a continuar e me propuseram grandes momentos de felicidade ao longo da vida.

Um agradecimento muito especial a minha amada esposa e companheira Rozilaine, que contribuiu muito para que eu não desistisse dos meus objetivos, pelo carinho, amor e por sempre estar ao meu lado sendo paciente.

Agradeço a todos os professores que tive ao longo da minha vida, pois todos eles contribuíram direta ou indiretamente para que eu conseguisse chegar aqui e sempre serão um exemplo para mim. Em especial, agradeço aos professores de física e matemática da UFAL-Campus Arapiraca e aos professores que tive na Pós-Graduação.

Ao professor Dr. Carlos Jacinto, pela orientação desse trabalho. Por toda dedicação, paciência e pelas orientações acadêmicas e humanas.

Também agradeço ao Dr. Kagola Upendra Kumar por estar sempre disposto a me ajudar e pelas grandes contribuições nesse trabalho.

Agradeço a Bruno e Nilson, dos laboratórios de química pela prontidão na realização das medidas de DRX e FT-IR e claro aos responsáveis pelos laboratórios da central analítica que possibilitaram tais medidas.

Aos amigos e irmãos que conheci ao longo dessa jornada, especialmente a Wesley, Ricardo, Djair, Rafael, Andressa, Flávia e Jefferson pelos bons momentos juntos e pela amizade e aos colegas do Grupo de Fotônica e Fluidos Complexos Alexandro, Wesley, Patrícia, Erving e Harrison, pela amizade e pela ajuda com dúvidas que tive ao longo dessa pesquisa.

A todas as pessoas que não constam aqui, mas que contribuíram direta ou indiretamente para a minha formação acadêmica.

A CAPES pelo apoio financeiro.

Enfim, gostaria de agradecer a mim mesmo por ter acreditado que eu seria capaz, pois aquele que tem fé em si próprio, não precisa de Deus na sua história.

RESUMO

Neste trabalho, investigamos o resultado do tratamento térmico nas propriedades estruturais e espectroscópicas de nanocristais de Fluoreto de Lantânio (LaF_3) co-dopados com os íons terras-raras Er^{3+} e Yb^{3+} . Para isso foram preparados dois conjuntos de amostras: No primeiro fixamos as concentrações de Yb^{3+} e Er^{3+} em 5 e 20 mol%, respectivamente, e foram feitos tratamentos térmicos após sínteses nas temperaturas de 60 (sem tratamento), 300, 400, 500, 600, 700, 800 e 900 °C. No segundo conjunto, fixamos a concentração de Yb^{3+} em 10 mol% e a temperatura de tratamento térmico em 500 °C e variamos a concentração de íons de Er^{3+} . Para a caracterização estrutural foram feitas medidas de DRX, FT-IR, MEV, MET, EDX e Raman, e para a caracterização óptica foram executadas medidas espectroscópicas (luminescência) nas regiões do visível e infravermelho. Todas as análises foram realizadas com o intuito de obter a melhor amostra para aplicações fotônicas com os nanocristais de LaF_3 . Dos resultados, verificamos que, com o aumento da temperatura de tratamento térmico, foi observado uma melhora na estrutura cristalina da matriz LaF_3 e um aumento na intensidade da luminescência. No entanto, para temperaturas de tratamento acima de 500 °C observamos o surgimento de uma nova fase cristalina, que provoca modificações na forma do espectro de emissão, indicando que a temperatura máxima de tratamento térmico para se trabalhar com a matriz LaF_3 é 500 °C. A partir dos dados de luminescência foi constatado um aumento da emissão com a temperatura de tratamento e a amostra tratada a 500 °C foi apontada como a melhor matriz LaF_3 . Com relação à investigação variando a concentração de íons de Er^{3+} , mantendo fixa a de Yb^{3+} em 10 mol%, observamos que para concentrações de Er^{3+} superiores a 2,0 mol% a intensidade das bandas de emissão diminuem devido à *quenching* de concentração causados nos íons de Er^{3+} . Como resultado das análises, identificamos que os nanocristais de LaF_3 que apresentam a maior intensidade luminescente, de forma que a fase cristalina seja conservada, são as tratadas termicamente a 500 °C e co-dopados com 10 mol% de Yb^{3+} e 2,0 mol% de Er^{3+} . Os resultados obtidos e apresentados nesta dissertação abrem perspectivas para várias outras pesquisas e de utilização dessa matriz para diversas aplicações fotônicas.

Palavras-chave: Nanofotônica. Luminescência. Tratamento Térmico.

ABSTRACT

In this work, we have investigated the role of heat treatment on the structural and spectroscopic properties of Rare-earth Er^{3+} and Yb^{3+} co-doped Lanthanum Fluoride (LaF_3) nanocrystals. To this study, two sets of samples were prepared: In the first one we fixed the Yb^{3+} and Er^{3+} concentrations at 5 and 20 mol%, respectively, and it was carried out heat treatment after synthesis at the temperatures of 60 (without treatment), 300, 400, 500, 600, 700, 800, and 900 °C; in the second set of samples, we fixed the Yb^{3+} concentration at 10mol% and the heat treatment temperature at 500 °C and the Er^{3+} concentration was varied. To the structural characterization XRD, FT-IR, SEM, TEM, EDX and Raman measurements were carried out, while to the optical characterization luminescence in the visible and infrared regions were performed. All the analyses were carried out aiming the best sample to photonics applications with LaF_3 nanocrystals. From the results, it was verified, increasing the temperature of heat treatment, an improvement in the LaF_3 matrix crystalline structure and an increment in the luminescence intensity. However, for treatment temperatures over 500 °C a new crystalline phase was observed, inducing modification in the emission spectrum shape and, therefore, pointing out that the maximum temperature to heat treatment keeping the LaF_3 structure is 500 °C. From the luminescence data, it was found an improvement of the emission with the treatment temperature and the sample treated at 500 °C was considered as the best LaF_3 matrix. Regarding the results varying the Er^{3+} concentration, keeping fix the Yb^{3+} at 10 mol%, to Er^{3+} concentrations over to 2 mol% the emission bands intensity diminished due to concentration quenching caused in Er^{3+} ions. As a result of the analyses, the LaF_3 nanocrystals that present a higher luminescence intensity and keeping the crystalline phase are those thermally treated at 500 °C and co-doped with 10 mol% of Yb^{3+} and 2.0 mol% of Er^{3+} . The results obtained and presented in this dissertation open perspectives to several other researches and to use the current matrix to many photonics applications.

Key Words: Nanophotonics. Luminescence. Heat Treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Distribuição Radial dos elétrons 4f, 5s, 5p e 6s para o Gd^{3+}	20
Figura 1.2: Intensidade de uma transição eletrônica para um conjunto de átomos em função da frequência. (a) Largura de linha homogênea (rede cristalina) e (b) largura de linha não homogênea (rede vítrea).	21
Figura 1.3: Diagrama de energia obtido por Diex e Crosswhite para alguns íons TR em sua forma trivalente em um cristal de $LaCl_3$	22
Figura 1.4: Diagrama do efeito dos diferentes termos do Hamiltoniano sobre a divisão de energia.	24
Figura 1.5: Diagrama parcial de níveis energia do íon de Er^{3+} indicando as possíveis transições referentes à excitação em 980nm.	25
Figura 1.6: Diagrama parcial de níveis de energia do íon Yb^{3+} indicando as transições correspondentes à excitação em 980 nm [20].	27
Figura 1.7: Representação, esquemática dos processos de absorção e emissão de energia no deslocamento Stokes.	29
Figura 1.8: Espectro representativo do deslocamento a) Stokes (downconversion) e b) anti-Stokes (upconversion).	29
Figura 1.9: Esquema de excitação para (a) AEE, (b) TE e (c) RC para íons hipotéticos.	30
Figura 1.10: Esquema de possíveis mecanismos <i>Down-shifting</i> para emissão por CDE em (a) um único íon e (b) dois íons.	32
Figura 1.11: Esquema de possíveis mecanismos <i>Quantum cutting</i> para emissão por CDE em (a) um único íon e (b, c e d) dois íons.	33
Figura 1.12: Diagrama de níveis de energia para íons de Er^{3+} e Yb^{3+} esquematizando a transferência de energia do Yb^{3+} para o Er^{3+} [20].	34
Figura 1.13: Célula unitária do cristal de LaF_3 , contendo o grupo espacial e parâmetros de rede.	36
Figura 2.1: Descrição esquemática da difração de dois planos consecutivos da rede.	40
Figura 2.2: Representação esquemática dos tamanhos de grão, cristal e cristalito.	41
Figura 2.3: Representação das diferentes interações ocorridas quando um feixe de elétrons colide e penetra na superfície de uma amostra.	45
Figura 2.4: Aparato experimental das medidas de luminescência.	46
Figura 3.1: Padrões de DRX para nanopartículas de LaF_3 co-dopadas com 5mol% de $ErCl_3$ e 20mol% de $YbCl_3$ tratadas termicamente nas temperaturas de (a) 300 °C, (b) 400 °C, (c) 500 °C, (d) RT. (e) Padrão de DRX da literatura para nanopartículas de LaF_3	49
Figura 3.2: (a) Padrão de DRX da literatura para nanopartículas de LaF_3 . Padrões de DRX para nanopartículas de LaF_3 co-dopadas com 5 mol% de $ErCl_3$ e 20 mol% de $YbCl_3$ tratadas a (b) 600 °C, (c) 700 °C, (d) 800 °C e (e) 900 °C. (f) Padrão de DRX da literatura para nanopartículas de $LaOF$	50
Figura 3.3: Espectros Raman dos nanocristais de LaF_3 co-dopados com 5 mol% de Er^{3+} e 20 mol% de Yb^{3+} para as temperatura de tratamento a 300°C, 400°C, 500°C e RT.	53
Figura 3.4: Espectros de FT-IR de nanocristais de LaF_3 co-dopados com 5mol% de $ErCl_3$ e 20mol% de $YbCl_3$ para temperaturas de tratamento de 300°C, 400°C, 500°C e RT.	55

Figura 3.5: Espectros de FT-IR de nanocristais de LaF ₃ co-dopados com 5mol% de ErCl ₃ e 20mol% de YbCl ₃ para temperaturas de tratamento de 600, 700, 800 e 900 °C.....	56
Figura 3.6: a) Imagens de MET e b) distribuição do tamanho das partículas para nanocristais de LaF ₃ não tratados termicamente.....	57
Figura 3.7: a) Imagens de MET e b) distribuição do tamanho das partículas para nanocristais de LaF ₃ tratados termicamente á 300°C.....	57
Figura 3.8: Imagens de MEV para nanocristais de LaF ₃ co-dopados com 5mol% de ErCl ₃ e 20mol% de YbCl ₃ (a) sem tratamento térmico e (b) tratada termicamente a 300°C.....	58
Figura 3.9: Imagens de MEV para nanocristais de LaF ₃ co-dopados com 5mol% de ErCl ₃ e 20mol% de YbCl ₃ tratados termicamente a (a) 400°C e (b) 500°C.....	59
Figura 3.10: Imagens de MEV para nanocristais de LaF ₃ co-dopados com 5mol% de ErCl ₃ e 20mol% de YbCl ₃ tratados termicamente a (a) 600°C e (b) 700C.....	59
Figura 3.11: Imagens de MEV para nanocristais de LaF ₃ co-dopados com 5mol% de ErCl ₃ e 20mol% de YbCl ₃ tratados termicamente a (a) 800 °C e (b) 900 °C.....	59
Figura 3.12: Proporções em Peso% dos elementos constituintes dos nanocristais para todas as temperaturas de tratamento térmico.	60
Figura 3.13: Espectros de emissão por CAE para nanocristais de LaF ₃ co-dopados com 5 mol% de ErCl ₃ e 20 mol% de YbCl ₃ tratados termicamente a 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 °C e RT.	62
Figura 3.14: Área integrada dos espectros de emissão dos nanocristais de LaF ₃ co-dopados com 5 mol% de ErCl ₃ e 20 mol% de YbCl ₃ em função da temperatura de tratamento. ..	63
Figura 3.15: Espectros de emissão por CAE para nanocristais de LaF ₃ co-dopados com 5 mol% de ErCl ₃ e 20 mol% de YbCl ₃ tratados termicamente em 500, 600 e 700°C.....	63
Figura 3.16: Espectros de emissão por CAE normalizados na banda do vermelho para nanocristais de LaF ₃ co-dopados com 5 mol% de ErCl ₃ e 20 mol% de YbCl ₃ tratados em, a) 300, 400, 500 e 600 °C, e b) 700, 800 e 900 °C.....	64
Figura 3.17: Espectros de emissão por CAE normalizados na banda do verde para nanocristais de LaF ₃ co-dopados com 5 mol% de ErCl ₃ e 20 mol% de YbCl ₃ tratados em, a) 300, 400, 500 e 600 °C, e b) 700, 800 e 900 °C.....	65
Figura 3.18: Espectros de emissão por CAE da amostra LaF ₃ :5%Er ³⁺ /20%Yb ³⁺ para várias potências de excitação do laser cw de diodo em 976 nm.	65
Figura 3.19: Log-Log das intensidades de emissão versus a potência de excitação em 976 nm.	66
Figura 3.20: Esquema do mecanismo de CAE por TE para os íons Yb ³⁺ e Er ³⁺	67
Figura 3.21: Espectros de emissão por CDE para nanocristais de LaF ₃ co-dopados com 5 mol% de ErCl ₃ e 20 mol% de YbCl ₃ tratados termicamente a 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 °C e RT (60 °C).	68
Figura 3.22: Intensidade integrada da emissão por CDE em 1550 nm em função da temperatura de tratamento térmico, para os nanocristais de LaF ₃ co-dopados com 5 mol% de ErCl ₃ e 20 mol% de YbCl ₃	69
Figura 3.23: Espectros de emissão para várias potência de excitação da luminescência por CDE do nanocristal de LaF ₃ :5%Er ³⁺ /20%Yb ³⁺	70
Figura 3.24: Log-Log da área integrada de emissão em 1530 nm versus a pontência de excitação do laser cw de diodo em 976 nm.	70

Figura 4.1: a)-(d) Padrões de DRX para nanopartículas de LaF ₃ dopadas com 10mol% de Yb ³⁺ e 0,5, 2, 4 e 6mol% de ErCl ₃ , todas tratadas a 500°C.....	74
Figura 4.2: Padrões de DRX para nanopartículas de LaF ₃ tratadas a 500°C e RT, co-dopadas com 10 mol% de YbCl ₃ e a) 0,5, b) 2,0, c) 4,0 e d) 6,0 mol% de ErCl ₃	75
Figura 4.3: Espectros Raman de nanopartículas de LaF ₃ co-dopadas com Yb ³⁺ (10mol%) e Er ³⁺ (0,5, 2, 4 e 6mol%), tratadas termicamente a 500 °C.....	76
Figura 4.4: Espectros de FT-IR das nanopartículas de LaF ₃ co-dopadas com Yb ³⁺ (10mol%) e 0,5, 2, 4 e 6mol% de Er ³⁺ , tratadas termicamente a 500 °C.	77
Figura 4.5: Espectros de FT-IR para nanopartículas de LaF ₃ tratadas a 500°C e RT, co-dopadas com 10 mol% de Yb ³⁺ e a) 0,5, b) 2,0, c) 4,0 e d) 6,0 mol% de Er ³⁺	78
Figura 4.6: Imagem de MEV dos nanocristais de LaF ₃ co-dopados com (a) 0,5 mol% e (b) 2,0 mol% de Er ³⁺ e 10mol% de Yb ³⁺ , sem tratamento térmico.....	79
Figura 4.7: Imagem de MEV dos nanocristais de LaF ₃ co-dopados com (a) 4,0 mol% e (b) 6,0 mol% de Er ³⁺ e 10mol% de Yb ³⁺ , sem tratamento térmico.....	79
Figura 4.8: Imagem de MEV dos nanocristais de LaF ₃ co-dopados com (a) 0,5 mol% e (b) 2,0 mol% de Er ³⁺ e 10mol% do íon de Yb ³⁺ , tratados termicamente a 500°C.....	80
Figura 4.9: Imagem de MEV dos nanocristais de LaF ₃ co-dopados com (a) 4,0 mol% e (b) 6,0 mol% de Er ³⁺ e 10mol% de Yb ³⁺ tratados termicamente a 500°C.....	80
Figura 4.10: Proporções em Peso% dos elementos constituintes dos nanocristais para todas as proporções de co-dopagem.....	81
Figura 4.11: a) Espectros de emissão e b) Área integrada das bandas de emissão por CAE em função da concentração de Er ³⁺ para nanocristais de LaF ₃ co-dopados com diferentes concentrações de Er ³⁺ e com 10mol% de Yb ³⁺ . Amostras tratadas termicamente a 500 °C.	82
Figura 4.12: Espectros de emissão por CAE dos nanocristais de LaF ₃ co-dopados com 10 mol% de YbCl ₃ e (a) 0,5, (b) 2,0, (c) 4,0 e (d) 6,0 mol% de ErCl ₃ , tratados a 500°C e não tratados (RT).....	83
Figura 4.13: (a) Espectros de emissão e b) Área integrada da emissão por CDE em 1530 nm de nanocristais de LaF ₃ co-dopados com diferentes concentrações de Er ³⁺ e 10mol% de Yb ³⁺ , tratados termicamente à 500 °C.	84
Figura 4.14: Espectros de emissão por CDE para nanocristais de LaF ₃ co-dopados com 10 mol% de Yb ³⁺ e (a) 0,5, (b) 2,0, (c) 4,0 e (d) 6,0 mol% de Er ³⁺ , tratados a 500°C e não tratados (RT).....	85

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO GERAL	14
1	REVISÃO TEÓRICA.....	17
1.1	Íons Terra-Raras (TR)	17
1.1.1	Introdução.....	17
1.1.2	História dos Íons TR.....	17
1.1.3	Estrutura de Níveis dos TR ³⁺	18
1.1.4	O Íon de Érbio (Er ³⁺).....	25
1.1.5	O Íon de Ytérbio (Yb ³⁺)	26
1.2	Processos de Transferência de Energia entre Íons TR³⁺	28
1.2.1	Introdução.....	28
1.1.1	Conversão Ascendente de Energia (CAE)	30
1.1.2	Conversão Descendente de Energia (CDE).....	32
1.2.2	Transferência de Energia em Sistemas Co-dopados com íons de Er ³⁺ e Yb ³⁺	34
1.3	A Matriz Nanocristalina de Fluoreto de Lantânio (LaF₃)	35
2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E SÍNTESE DE NANOCRISTAIS DE LaF₃ CO-DOPADOS COM ÍONS TR³⁺	37
2.1	Síntese de nanopartículas de LaF₃: Ln³⁺	37
2.2	Técnicas de Caracterização.....	38
2.2.1	Difração de Raios-X (DRX).....	39
2.2.2	Espectroscopia Raman	41
2.2.3	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)	42
2.2.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	43
2.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	44
2.2.6	Espectroscopia de Luminescência.....	46
3	INFLUÊNCIAS DE TRATAMENTO TÉRMICO NAS PROPRIEDADES ÓPTICAS E ESTRUTURAIS DE NANOPARTÍCULAS DE LaF₃ CO-DOPADAS Yb³⁺/Er³⁺	48

3.1	Introdução	48
3.2	Caracterização estrutural	48
3.2.1	Difração de Raios-X (DRX).....	48
3.2.2	Espectroscopia Raman	53
3.2.3	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR).....	54
3.2.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	57
3.2.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)) e Espectroscopia Dispersiva de Raios-X (EDX)	58
3.3	Caracterização Espectroscópica	61
3.3.1	Emissão por CAE no Visível.....	61
3.3.2	Emissão por CDE no infravermelho próximo	67
3.4	Conclusões do Capítulo	71
4	INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE Er³⁺ SOBRE AS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E LUMINESCENTES DE NANOPARTÍCULAS DE LaF₃ CO-DOPADAS COM Er³⁺ E Yb³⁺	73
4.1	Introdução	73
4.2	Caracterização estrutural	73
4.2.1	Difração de Raios-X (DRX).....	73
4.2.2	Espectroscopia Raman	76
4.2.3	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)	77
4.2.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia Dispersiva de Raios-X (EDX)	79
4.3	Caracterização espectroscópica	81
4.3.1	Emissão por conversão ascendente de energia do infravermelho para o visível.....	82
4.3.2	Emissão por conversão descendente de energia (CDE) no infravermelho próximo ..	84
4.4	Conclusões do Capítulo	87
5	CONCLUSÕES FINAIS E PERSPECTIVAS.....	89
6	REFERÊNCIAS	92

INTRODUÇÃO GERAL

Como tem se tornado notório ao longo dos séculos, a evolução humana e da sociedade estão diretamente ligadas ao descobrimento e a melhoria de novos conhecimentos científicos e tecnológicos. Exemplos como os de estudos de materiais dopados com íons lantanídeos, também conhecidos como Terras Raras (TR), tornaram-se ao longo das últimas décadas uma área de pesquisa que tem atraído um grande interesse da comunidade científica, principalmente devido à luminescência que estes apresentam. Esta luminescência, por sua vez, está associada aos efeitos de conversão ascendente (CAE)¹ ou descendente (CDE)¹ de energia, obtidas quando esses materiais são bombeados por uma fonte de radiação específica. Tais estudos se devem muito aos trabalhos desenvolvidos por François E. Auzel [1-6], pois foi ele quem observou experimentalmente, pela primeira vez, o efeito de CAE em materiais dopados com íons TR e desde então muitas pesquisas têm sido desenvolvidas sobre tal efeito em diferentes íons TR [7-10].

Com o avanço das pesquisas constatou-se que esses sistemas emissores de luz possuem diversas aplicações, como em análises forenses na detecção de impressões digitais [11], em nanomedicina no tratamento de tumores por sensoriamento térmico [12], aplicações biológicas em bioimageamento, biosensoriamento, e como marcadores biológicos [13-15], aplicações fotônicas em lasers [16] e amplificadores de fibras ópticas [17], além de aplicações industriais em desenvolvimento de diodos emissores de luz branca (WLEDs), televisores de alta definição (HDTVs), células solares [18-20], e várias outras. Nessa perspectiva o estudo e a compreensão de formas de otimização da emissão luminescente gerada por CAE e CDE, em materiais dopados com íons TR, demonstra-se um tema de grande importância e tem sido bastante pesquisado nos últimos anos [21-23].

Dentre os íons TR que apresentam emissões luminescentes, o Érbio (Er^{3+}) é um dos mais estudados atualmente, em grande parte, devido às diversas aplicações das suas várias bandas de emissão, principalmente as localizadas na região espectral do visível [24, 25] e do infravermelho próximo [26, 27]. Contudo, as bandas de absorção do Er^{3+} são relativamente fracas para excitação com comprimentos de onda superiores a 550 nm. Por essa razão, íons sensibilizadores, tais como o Ytérbio (Yb^{3+}), são adicionados à matriz para aumentar a

¹ CAE e CDE são, respectivamente, as emissões de radiação com energia maior e menor que a de excitação.

absorção do bombeamento e, por meio de transferências de energias da excitação para os íons de Er^{3+} , aumentar as intensidades das emissões luminescentes [28].

Os materiais dopados com íons TR, ou as matrizes hospedeiras como são conhecidos, não têm somente a função de hospedar os íons dopantes na sua estrutura, mas devem também apresentar varias propriedades que permitam as mais variadas aplicações. Podendo ser encontradas nas formas amorfas e cristalinas, as matrizes cristalinas são consideradas mais apropriadas para estudos das propriedades luminescentes por terem em geral um alto limiar de dano óptico, maior condutividade térmica e um menor coeficiente de expansão térmica, entre outras. Por estas razões a matriz cristalina de Fluoreto de Lantânio (LaF_3) foi utilizada como hospedeira para os íons de Er^{3+} e Yb^{3+} , pois, além das características citadas, ela não é higroscópica e possui uma máxima energia de fônon pequena ($< 400 \text{ cm}^{-1}$), o que dificulta a ocorrência de transições não radiativas [29].

Essa dissertação contém cinco capítulos organizados da seguinte forma:

Ao longo do Capítulo 1 será apresentada uma revisão teórica acerca de todo o conhecimento necessário para o estudo desenvolvido, possibilitando uma melhor compreensão sobre os materiais investigados e os efeitos observados. Sendo assim, trataremos inicialmente sobre os íons terras raras, descrevendo um pouco sobre a história, a estrutura de níveis, as propriedades eletrônicas destes íons com uma abordagem específica sobre os íons de Er e Yb e suas características de absorção e emissão. Em seguida abordaremos os processos de transferência de energia entre íons TR, discutindo os processos de CAE, CDE, seus respectivos mecanismos geradores de emissão e os processos de transferência de energia envolvendo os íons de Er^{3+} e Yb^{3+} . Por último, será feita uma descrição da matriz de LaF_3 e suas características mais relevantes para a pesquisa.

O Capítulo 2 será composto dos procedimentos experimentais envolvidos no estudo, onde inicialmente detalharemos a síntese da nanocristais de LaF_3 co-dopados com os íons TR Er^{3+} e Yb^{3+} . Em seguida abordaremos as técnicas utilizadas ao longo do estudo (DRX, Raman, FT-IR, MEV, EDX, luminescência, etc), descrevendo cada uma delas resumidamente.

No Capítulo 3 apresentamos os resultados obtidos durante o desenvolvimento da primeira parte desta pesquisa, onde investigaremos a influência do tratamento térmico sobre as propriedades estruturais e espectroscópicas das nanopartículas de LaF_3 co-dopadas com íons de Er^{3+} e Yb^{3+} , assim como as influências das alterações estruturais devido ao tratamento térmico sobre as características de emissões luminescentes dessas nanopartículas. Ao longo do capítulo serão apresentados os resultados referentes às medidas de DRX, Raman, FT-IR, MEV, EDX e luminescência das amostras investigadas, discutindo seus respectivos

resultados, com base nos conceitos teóricos apresentados nos capítulos anteriores e tendo como foco principal as medidas de luminescência e os processos de sua geração.

No Capítulo 4 serão apresentados os resultados e as análises acerca da segunda parte do trabalho, onde fixaremos a concentração de íons de Yb^{3+} e investigaremos a influência da variação de concentração de íons de Er^{3+} sobre as propriedades estruturais e espectroscópicas das nanopartículas de LaF_3 .

Por fim, no Capítulo 5 apresentamos nossas conclusões e perspectivas para trabalhos futuros.

1 REVISÃO TEÓRICA

1.1 Íons Terra-Raras (TR)

1.1.1 Introdução

Íons de elementos Terras-Raras inseridos em materiais sólidos se excitados por uma fonte de luz específica apresentam, em sua maioria, uma enorme variedade de processos luminescentes. Essa característica aliada ao desenvolvimento de novas tecnologias ganhou, nos últimos anos, uma enorme atenção no desenvolvimento de lasers e dispositivos ópticos [30, 31], medicina [32], telecomunicações [33, 34] e fabricação de sensores [35, 36]. Como o desempenho desses dispositivos está relacionado à luminescência dos íons Terras-Raras, o estudo de formas de otimização destes pode ser realizado através da busca de mecanismos que possibilitem uma melhoria da luminescência, juntamente com a combinação adequada entre o material sólido, ou matriz hospedeira, e o íon terra-rara utilizado, de forma a se obter uma máxima intensidade do sinal óptico de interesse.

Neste capítulo faremos a apresentação de informações relevantes acerca dos íons terras-raras. Inicialmente será feita uma breve descrição da história do descobrimento e da estrutura de níveis destes íons. Em seguida abordaremos um pouco sobre os íons de Érbio e Yttróbio, utilizados ao longo do trabalho e por último trataremos acerca das propriedades pertinentes a co-dopagem com os íons Érbio e Yttróbio.

1.1.2 História dos Íons TR

A denominação Terra-Rara (TR) é associada aos quinze elementos do grupo dos lantanídeos, que na tabela periódica se localizam entre o Lantânio (La, $Z=57$) e o Lutécio (Lu, $Z=71$), além de dois elementos do grupo IIIB: o Ítrio (Y, $Z=39$) e o Escândio (Sc, $Z=21$). Contudo, esta designação é considerada imprópria, tendo em vista que esses elementos possuem abundância relativamente alta.

A origem histórica destes materiais data do final do século XVIII, época em que os cientistas costumavam utilizar a denominação de “terras” como classificação dos óxidos de metais, pois acreditavam que estes eram elementos simples. A descoberta do primeiro destes elementos é associada ao cientista finlandês G. Gadolin, que em 1794 encontrou em um mineral sueco, uma terra de cor escura, que denominou de Yterbia e posteriormente de Yttria. Em 1803, descobriu-se nesse mesmo mineral, outra terra, denominada de Céria. A nomenclatura “terra-rara” foi estabelecida devido ao fato da Yttria e da Céria terem sido

encontradas em um mineral muito raro. Entre 1839 e 1943, C. G. Mosander, químico sueco, descobriu que Ytria e Céria eram na verdade uma mistura de óxidos. Nesta época, os elementos eram separados através da análise de pequenas diferenças na solubilidade e peso molecular dos vários compostos. A partir da Céria, foram separados os óxidos Lanthana e Didymia e a partir da Ytria, os óxidos Érbia e Térbia [37].

Com a descoberta e utilização do espectroscópio em meados de 1859, grandes avanços tornaram-se possíveis através da determinação dos padrões de absorção e emissão de luz de vários elementos, permitindo, com isso, a separação e classificação desses óxidos. No período de 1879 a 1907, o óxido Didymia foi separado em Samária, Praseodymia, Neodími e Euróbia. Nos óxidos de Érbia e Térbia, foram encontrados os óxidos Holmia, Thulia, Dysprósia, Ytérbia e Lutécia. Contudo, a inserção dos TR na tabela periódica só aconteceu entre 1913 e 1914, a partir da descoberta, do físico britânico Henry Moseley, de uma relação direta entre as frequências de emissão de Raios-X e o número atômico dos elementos, e concluiu-se que o número de elementos pertencentes aos TRs era 15 [38].

O primeiro espectro de elementos TR foi obtido em 1908 por J. Becquerel [39], que constatou que as larguras das linhas observadas eram tão estreitas quanto as linhas encontradas no espectro dos átomos ou moléculas livres. No entanto, apenas a partir da década de 50 os TR começaram a ser separados em uma forma suficientemente pura, para que assim fosse possível realizar pesquisas básicas, buscando um entendimento aprofundado das suas propriedades ópticas, magnéticas, químicas, etc [40].

1.1.3 Estrutura de Níveis dos TR³⁺

As propriedades químicas e físicas dos elementos TR são muito semelhantes e isto é uma consequência da sua configuração eletrônica, pois a maioria desses elementos apresenta a camada 4f da sua estrutura eletrônica incompleta, o que torna seu espectro complexo. Essa complexidade é entendida, pois as transições entre as bandas permitem a formação de um espectro com várias linhas adicionais. A inserção dos íons de TR em matrizes hospedeiras tais como redes cristalinas ou vítreas, pode ser realizada mantendo os níveis de energia dos TR bem definidos a menos de pequenas modificações causadas pelo campo cristalino. [41]

Os TR são altamente solúveis e apresentam uma série de linhas de absorção e emissão bem estreitas desde a região do ultravioleta até o infravermelho. O estado de oxidação mais comum para os íons TR em sólidos é o trivalente (3+) (TR³⁺), esse estado apresenta três elétrons de valência a menos do que o da sua configuração neutra, contudo, também existem alguns íons que estão no estado bivalente (2+) e tetravalente (4+). A maioria

dos processos de excitação óptica dos TR pode ser realizada com a participação dos elétrons da camada de valência que permanecem ligados, esses são denominados Elétrons Opticamente Ativos (EOA) e o conhecimento do comportamento dos EOA é extremamente importante para obter espectros ópticos dos íons TR com mais clareza [42].

Em sua forma trivalente, os íons TR^{3+} possuem uma estrutura eletrônica característica do gás nobre Xenônio ($[\text{Xe}] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$), dada por $[\text{Xe}] 4f^n$, onde n varia de 0 a 14, pois o número atômico dos elementos TR^{3+} cresce, adicionando sucessivamente na sua configuração eletrônica um elétron na camada $4f^n$. Todos os TR^{3+} possuem a mesma estrutura eletrônica nas camadas $5s^2$, $5p^6$ e $6s^2$, que são camadas preenchidas. O número de elétrons da camada $4f^n$, os quais não são os elétrons mais externos, governam as características ópticas dos íons TR^{3+} . Contudo, alguns átomos fogem a essa regra de distribuição eletrônica, sendo eles o Lantânio ($[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$), o Cério ($[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$), o Gadolínio ($[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$) e o Lutécio ($[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^1 6s^2$). Os dois elétrons presentes na camada $6s$ são considerados de fácil remoção e são as camadas $5d$ e $6s$ que participam efetivamente das ligações do elemento [43]. A Tabela 1.1 mostra as configurações eletrônicas da série dos Lantanídeos no estado de oxidação neutro e no trivalente (3+), além do raio iônico obtido por Hufner em 1978 (39).

Tabela 1.1 Configurações eletrônicas dos íons TR^{3+} .

Elemento	Número Atômico (Z)	Configuração Neutra	Configuração TR^{3+}	Raio Iônico (Å)
Lantânio	57	$[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$	f^0	1,15
Cério	58	$[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$	f^1	1,02
Praseodímio	59	$[\text{Xe}] 4f^3 6s^2$	f^2	1,00
Neodímio	60	$[\text{Xe}] 4f^4 6s^2$	f^3	0,99
Promécio	61	$[\text{Xe}] 4f^5 6s^2$	f^4	0,98
Samário	62	$[\text{Xe}] 4f^6 6s^2$	f^5	0,97
Európio	63	$[\text{Xe}] 4f^7 6s^2$	f^6	0,97
Gadolínio	64	$[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$	f^7	0,97
Térbio	65	$[\text{Xe}] 4f^9 6s^2$	f^8	1,00
Disprósio	66	$[\text{Xe}] 4f^{10} 6s^2$	f^9	0,99
Hólmio	67	$[\text{Xe}] 4f^{11} 6s^2$	f^{10}	0,97
Érbio	68	$[\text{Xe}] 4f^{12} 6s^2$	f^{11}	0,96
Tulio	69	$[\text{Xe}] 4f^{13} 6s^2$	f^{12}	0,95

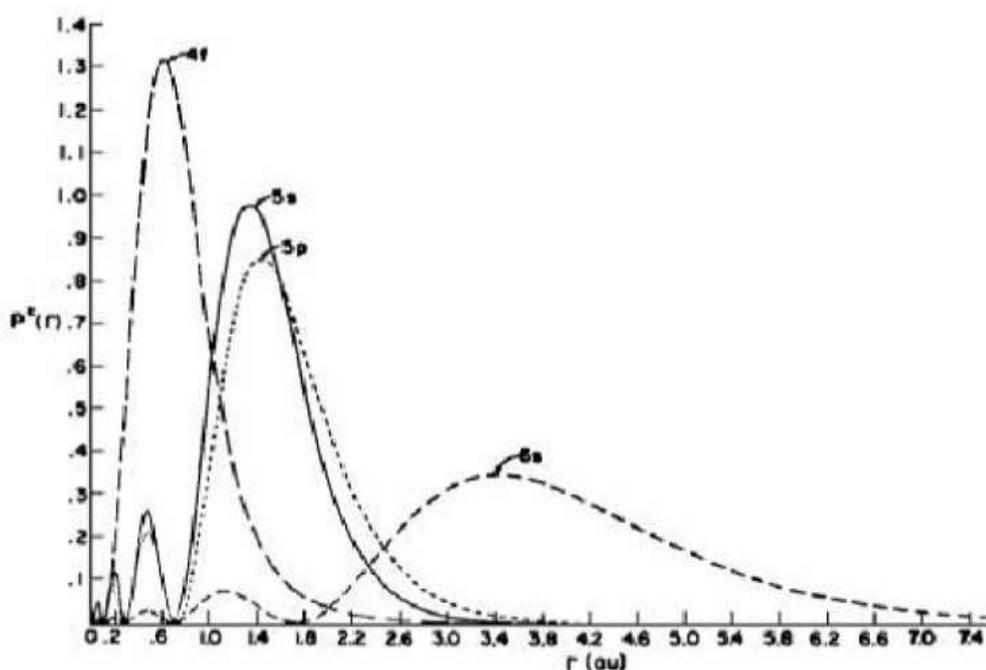
Itérbio	70	$[Xe] 4f^{14} 6s^2$	f^{d^3}	0,94
Lutécio	71	$[Xe] 4f^{14} 5d^1 6s^2$	f^{d^4}	0,93

Fonte: Adaptado da Ref. 13.

É possível observar na Tabela 1.1 que à medida que o número de elétrons aumenta na subcamada $4f^n$ o raio iônico diminui. Isto ocorre porque, com o aumento da carga nuclear efetiva, os elétrons tendem a serem atraídos para perto do núcleo, favorecendo a blindagem eletrônica dos EOA da subcamada $4f^n$ pelas subcamadas $5s^2$ e $5p^6$, conforme pode ser observado na Figura 1.1. Este efeito recebe o nome de contração lantanídea. Como resultado, os estados eletrônicos associados à subcamada 4f sofrem pouca influência da rede cristalina (vibrações de rede, etc.), o que explica a independência que os espectros de energia dos TR^{3+} têm com relação ao hospedeiro.

Nos íons TR^{3+} a luminescência ocorre devido às transições de natureza tipo dipolo elétrico, mas as transições intraconfiguracionais f^n , ou seja, do tipo $f-f$, são proibidas pela Regra de Laporte. Segundo essa regra as únicas transições possíveis são as acompanhadas por uma mudança de paridade, como, por exemplo, $4f-5d$ que originam bandas mais intensas e que são, usualmente, muito largas [42].

Figura 1.1: Distribuição Radial dos elétrons 4f, 5s, 5p e 6s para o Gd^{3+} .



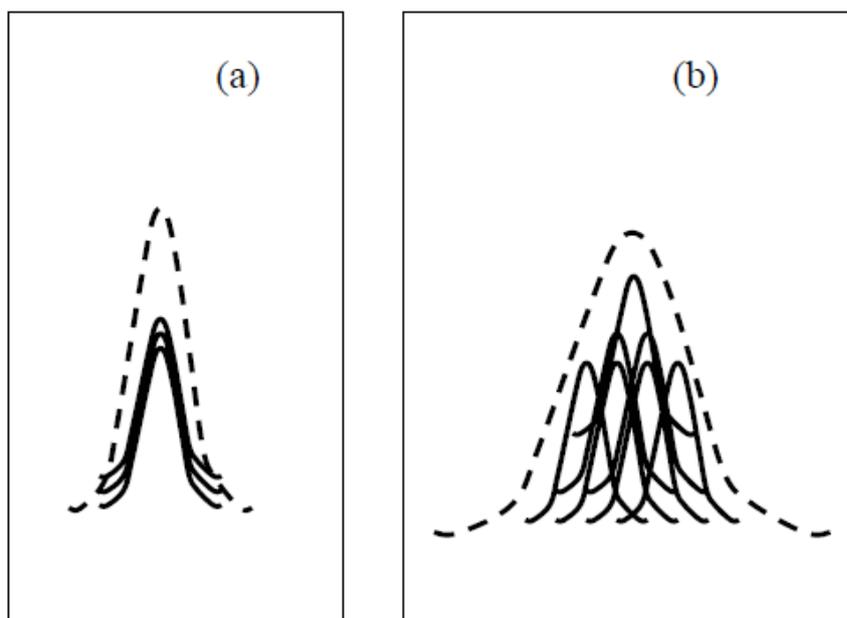
Fonte: Retirado da Ref. 39.

No entanto, em contradição a Regra de Laporte, Van Vleck publicou um artigo em 1937 [44] mostrando que as linhas estreitas do espectro dos íons trivalentes dos lantanídeos

eram provenientes de transições dentro da configuração $4f^n$, sendo estas atribuídas a um mecanismo de dipolo elétrico forçado. Mas, foi somente com os trabalhos de Judd e Ofelt, ao calcularem as forças de oscilador intraconfiguracionais, que foi possível definir que transições $4f^n$ têm natureza em sua maioria de dipolo elétrico forçado, de modo que as transições $f-f$ podem ser possibilitadas com a existência de perturbações externas aos íons como, por exemplo, o campo cristalino estático da rede hospedeira, que, apesar de possuir interação fraca, promove uma mistura de funções de onda com configurações de paridade opostas [45, 40].

O comportamento de vários átomos, como eles interagem entre si e com a vizinhança pode ser representado pela largura de linha da intensidade da transição. Para uma rede amorfa (vítrea) a perturbação produzida pelo campo da vizinhança é sentida por cada íon de maneira distinta um do outro e por isso os íons TR^{3+} em redes hospedeiras amorfas, possuem uma largura de linha maior do que se os mesmos estivessem em uma rede cristalina [46], como mostra a Figura 1.2.

Figura 1.2: Intensidade de uma transição eletrônica para um conjunto de átomos em função da frequência. (a) Largura de linha homogênea (rede cristalina) e (b) largura de linha não homogênea (rede vítrea).



Fonte: Retirado da Ref. 46.

Dieke e Crosswhite publicaram um trabalho em 1963, onde estudaram a influência do campo cristalino no sistema de níveis de energia dos íons livres de TR para um cristal de Cloreto de Lantânio ($LaCl_3$) e com isso montaram o espectro dos níveis $4f^n$ destes íons

Os níveis de energia dos íons TR são normalmente estabelecidos considerando apenas interações entre os elétrons da camada $4f^n$. Como todas as outras camadas eletrônicas são esfericamente simétricas, temos os mesmos efeitos destas sobre todos os termos da configuração $4f^n$, ou seja, elas não apresentam contribuição significativa para as posições relativas dos níveis de energia $4f^n$. Assim o hamiltoniano do sistema íon-matriz hospedeira pode ser escrito como:

$$H = \overbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \sum_{i=1}^N \frac{Z^* e^2}{r_i}}^{H_0} + \overbrace{\sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}}}_{H_C} + \overbrace{\sum_{i=1}^N \zeta(r_i) S_i \cdot L_i}_{H_{SO}} - \overbrace{\sum_i e\Phi(r_i)}^{H_{CC}} \quad (1.1)$$

onde N é o número de elétrons na camada $4f^n$; desprezando as camadas eletrônicas fechadas, Z^* é a carga blindada (efetiva) do núcleo; r_i é a distância entre o núcleo e o elétron i; r_{ij} é a distância entre dois elétrons i e j, L_i e S_i são, respectivamente, o spin e o momento angular do elétron i, Φ_i é o potencial do campo cristalino e $\zeta(r_i)$ é a função de acoplamento spin-órbita [47], dada por:

$$\zeta(r_i) = -\frac{\hbar^2}{2mc^2 r_i} \frac{dU(r_i)}{dr_i} \quad (1.2)$$

onde $U(r_i)$ é o potencial sob o qual o elétron está submetido.

Os termos apresentados na equação 1.1 estabelecem quatro tipos de interações que permitem a abertura do nível $4f^n$ e com isso a formação dos níveis de energia do TR, essas interações são descritas por:

H_0 = Energia cinética dos elétrons 4f (primeiro termo) e sua interação Coulombiana com o núcleo (segundo termo).

H_C = Hamiltoniana da interação por repulsão Coulombiana entre os elétrons.

H_{SO} = Hamiltoniana da interação entre os momentos orbital e de spin.

H_{CC} = Hamiltoniana da interação entre o íon terra rara e o campo cristalino da matriz hospedeira na sua vizinhança.

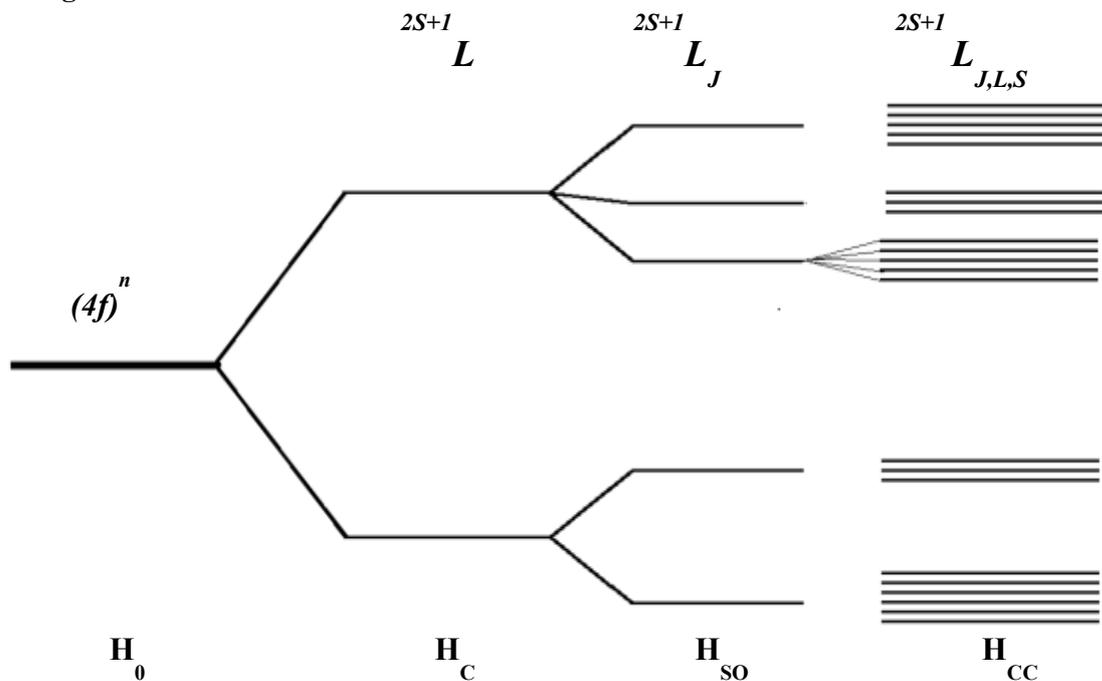
Na teoria atômica estas interações apresentam dois casos: para $H_C \gg H_{SO}$ temos o acoplamento Russell-Saunders, também conhecido como acoplamento LS, onde a interação spin-órbita representa apenas uma pequena perturbação sobre a estrutura dos níveis de energia; e para o caso onde $H_C \ll H_{SO}$, temos a interação j-j. Para o caso dos íons TR, os termos H_C e H_{SO} do Hamiltoniano possuem a mesma ordem de magnitude e nesta situação

temos o acoplamento intermediário. A simetria do segundo termo da Eq. (1.1) não sofre alteração com a interação dos elétrons da camada $4f^n$ com as camadas fechadas, temos apenas influência sobre a sua magnitude. Dessa forma, a carga blindada substitui a carga real do núcleo. A simetria esférica dos dois termos que compõem o termo H_0 não remove qualquer degenerescência nas configurações $4f^n$ [39].

A interação Coulombiana entre elétrons é responsável pelos termos ^{2S+1}L , sendo L o momento angular orbital total, S o momento angular de spin total. Dessa forma, o momento angular devido a todos os elétrons $4f^n$ do íon é $J = S + L$. A interação spin-órbita (acoplamento Russell-Saunders) é responsável pelos níveis $^{2S+1}L_J$, que são obtidos combinando os estados com diferentes números quânticos L e S , de modo que as degenerescências do momento angular total são desdobradas em J níveis dados por $|L-S| \leq J \leq |L+S|$. A interação entre o campo cristalino e elétrons divide cada nível J em $2J+1$ subníveis, conhecidos como Subníveis Stark, geralmente espaçados por uma energia de algumas dezenas ou até mesmo centenas de cm^{-1} . A separação dos subníveis depende da simetria local e do número de elétrons envolvidos no sistema [48].

A Figura 1.4 representa as contribuições de cada termo do Hamiltoniano do sistema íon-matriz hospedeira.

Figura 1.4: Diagrama do efeito dos diferentes termos do Hamiltoniano sobre a divisão de energia.

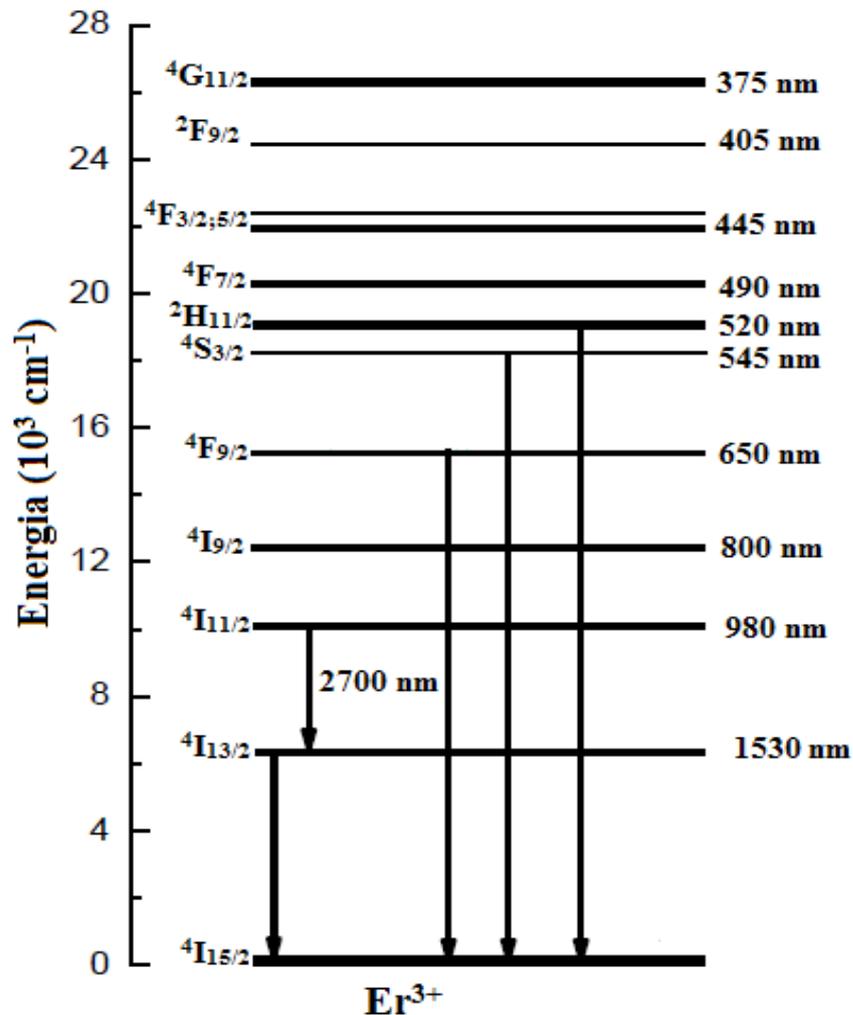


Fonte: Autor.

1.1.4 O Íon de Érbio (Er^{3+})

O íon de Érbio é o elemento TR de número atômico $Z=68$ e configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^{12}6s^2$ e o estado eletrônico em que ele é frequentemente encontrado na natureza é o trivalente (Er^{3+}). As bandas de absorção do Er vão desde o ultravioleta até o infravermelho do espectro eletromagnético, tendo como principais, do ponto de vista tecnológico, as referentes às transições $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ (em 980 nm) e $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ (em 800 nm) [49]. Na Figura 1.5 apresentamos um diagrama de níveis de energia para o íon de Er^{3+} , com alguns dos comprimentos de onda de absorção e algumas das possíveis emissões, que ele apresenta.

Figura 1.5: Diagrama parcial de níveis energia do íon de Er^{3+} indicando possíveis emissões.



Fonte: Autor.

Dentre todos os íons terras raras, o íon de érbio é o que apresenta melhor eficiência de emissão por Conversão Ascendente de Energia (CAE), que se caracteriza pela emissão de fótons com energia superior a de excitação, e por isso é largamente estudado. O processo de

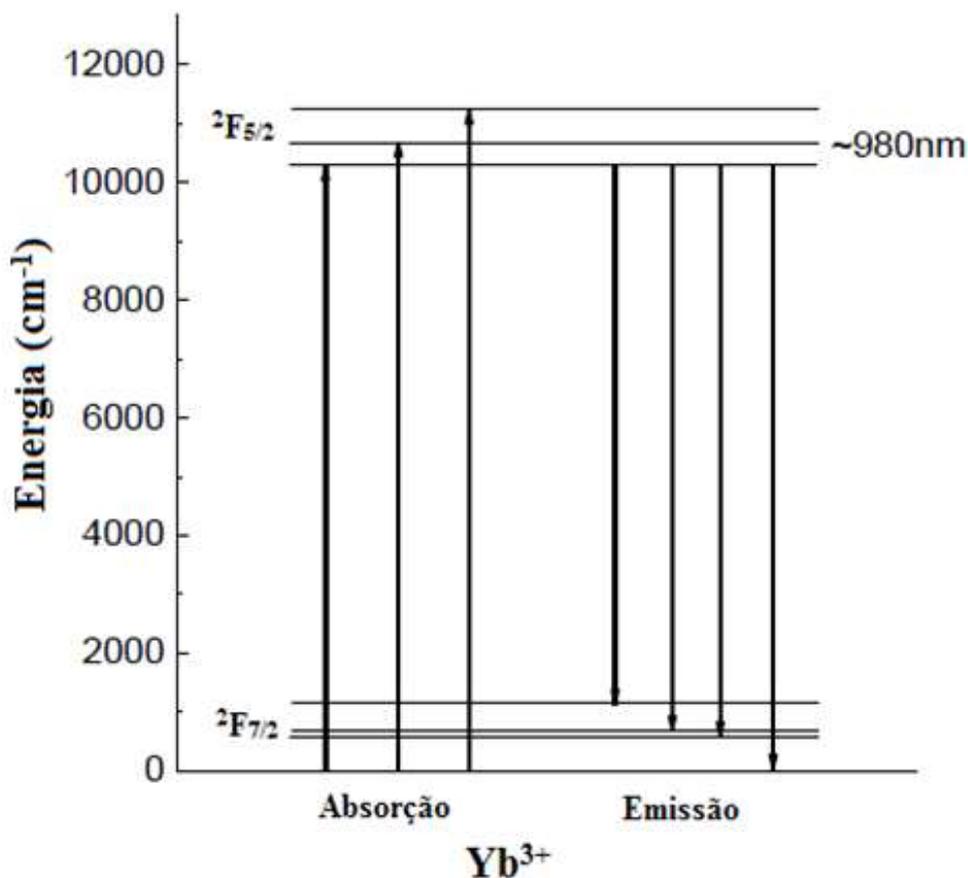
CAE será discutido com mais detalhes na seção 2.2.2. Do ponto de vista de desenvolvimento de dispositivos fotônicos baseados em conversão ascendente de energia, as transições de maior interesse são ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, responsáveis, respectivamente, pelas emissões luminescentes na região espectral do visível em torno de 520 nm, 545 nm e 650 nm [50, 51]. Além da emissão de grande interesse em telecomunicações em 1550 nm relativa à transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ [52, 53] e a emissão em 2800 nm devido à transição ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, que vem sendo amplamente estudada para aplicação no campo da medicina, tendo em vista que nesta faixa de energia, o Er^{3+} apresenta uma alta absorção da água, o que possibilita aplicação laser para realização de cortes de precisão em tecidos humanos, pois enquanto corta o laser cauteriza, reduzindo o sangramento e facilitando a cirurgia [54, 55].

1.1.5 O Íon de Ytérbio (Yb^{3+})

O íon de Ytérbio é o elemento TR com número atômico $Z=70$ e configuração eletrônica $[Xe]6s^24f^{14}$. Assim como o Er, o Ytérbio é normalmente encontrado na natureza com estado eletrônico trivalente (Yb^{3+}). Comparado com outros íons terras raras, como por exemplo, o Er^{3+} , apresentado anteriormente, o íon de Yb^{3+} é quem apresenta o diagrama de níveis mais simples, Figura 1.6, consistindo apenas de um estado excitado ${}^2F_{5/2}$ que corresponde a energia de $\sim 10200 \text{ cm}^{-1}$ (980nm). O nível ${}^2F_{7/2}$ corresponde ao seu estado fundamental. A banda de absorção deste íon está localizada em torno da região de 980 nm [49].

A partir da Figura 1.6 é possível observar o desdobramento dos subníveis Stark do íon Yb^{3+} , consequência do campo ligante da matriz hospedeira. O desdobramento atua dividindo parcial ou totalmente a degenerescência dos estados fundamental e excitado em função da simetria do sítio ocupado. Com isso tem-se uma banda larga de absorção e emissão localizada na região em torno de 980 nm, o que facilita o bombeamento e possibilita a sintonização de comprimentos de onda laser em um intervalo de dezenas de nanômetros. Como em 976 nm, que foi o comprimento de onda utilizado para bombear as amostras ao longo deste trabalho. Além disso, o Yb^{3+} apresenta uma seção de choque de absorção muito alta, da ordem de 10^{-20} cm^2 , o que o torna um sistema de fácil excitação através de lasers de diodo comerciais, que são muito acessíveis e economicamente viáveis [39].

Figura 1.6: Diagrama parcial de níveis de energia do íon Yb^{3+} indicando as transições correspondentes à excitação em 980 nm .



Fonte: Autor.

Uma das características mais importantes do íon Yb^{3+} , no que diz respeito a aplicações fotônicas, é o tempo de vida longo do nível excitado $2F_{5/2}$, entre 0,5 e mais de 2,0 ms, o que possibilita um armazenamento eficiente de energia [55].

No íon de Yb^{3+} praticamente não é possível observar o processo de CAE, pois é necessário que se tenha luminescência cooperativa de dois íons de Yb^{3+} (mecanismo pouco eficiente), e o nível localizado na região do UV está muito distante do nível $2F_{5/2}$. Desta forma a estrutura de níveis simplificada do Yb^{3+} minimiza problemas referentes a decaimento multifonônico, relaxação cruzada, e CAE, que são muito presentes em íons com diagrama de níveis de energia mais complexos. Levando em consideração essas características, o íon Yb^{3+} pode ser usado como íon doador em sistemas co-dopados com TR^{3+} , tornando possíveis os processos de transferência e conversão de energia. É possível, por exemplo, observar a CAE em sistemas co-dopados com $\text{Yb}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$ [56], $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ [57], que foram utilizados em nossos estudos, entre outros.

1.2 Processos de Transferência de Energia entre Íons TR^{3+}

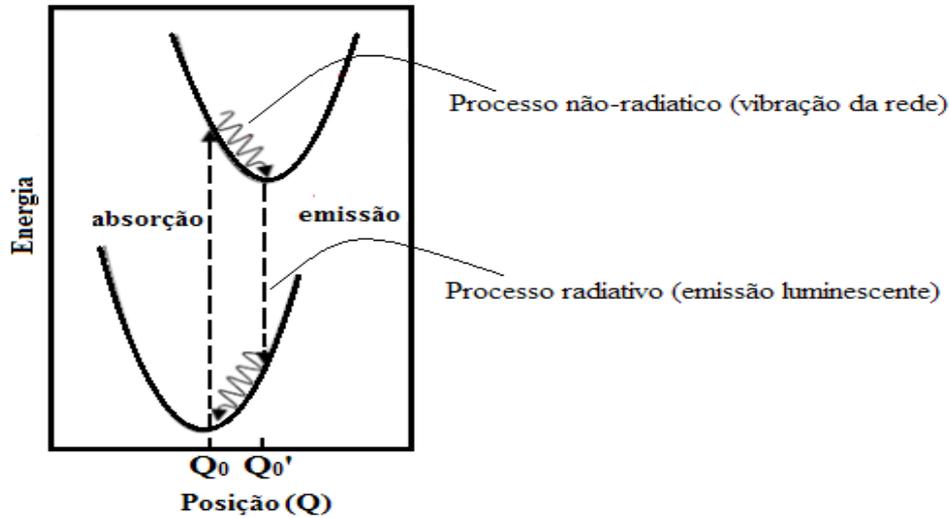
1.2.1 Introdução

A emissão luminescente de radiação eletromagnética (luz visível, infravermelho, etc.) é proveniente da absorção de energia por um material, de modo que quando os elétrons são levados do estado fundamental a um estado de maior energia (estado excitado) e ao descaírem para o estado de menor energia (que pode ou não ser o estado fundamental), estes emitem o excesso de energia na forma de radiação eletromagnética. Em sistemas co-dopados com íons TR^{3+} a emissão luminescente é permitida a partir dos processos de transferência de energia entre os íons dopantes na matriz hospedeira, que ocorrem a partir de íons sensibilizadores e ativadores [39].

Os processos de transferência de energia em materiais sólidos dopados com íons TR^{3+} possuem várias aplicações comerciais [58, 36] e industriais [59, 60] e seus mecanismos são explicados a partir da interação entre dois íons e estão intimamente ligados com a estrutura da matriz hospedeira e com a configuração eletrônica dos íons TR^{3+} , mais especificamente com as transições eletrônicas dos elétrons da camada 4f que passam a ser permitidas através da interação dos íons TR^{3+} com o campo cristalino do hospedeiro. Em geral os processos de transferência de energia envolvem transições radiativas e não radiativas [42].

Para sistemas excitados a emissão de luz luminescente é normalmente regida pela lei de Stokes, ou seja, os fótons emitidos por esses materiais possuem energia menores que os fótons da excitação. Este processo foi discutido com detalhes por Solé e Jaque, no livro sobre espectroscopia óptica de sólidos inorgânicos, publicado por estes em 2005 [47], onde é mostrado que quando um íon inserido em uma rede cristalina (Figura 1.7) e submetido a uma radiação externa, os seus elétrons são elevados ao estado excitado, mantendo a mesma posição que ocupavam no estado fundamental (Q_0). Em seguida, o elétron relaxa não radioativamente, passando a ocupar uma posição de equilíbrio nos níveis vibracionais do estado excitado (Q_0'). Assim, para retornar ao estado fundamental, o elétron decai para um estado de menor energia emitindo fluorescência por decaimento radiativo, mantendo a sua posição e finalmente, volta à posição inicial de equilíbrio (Q_0) no estado fundamental, também por processos não radiativos. Esse mecanismo é conhecido por deslocamento Stokes ou Conversão Descendente de Energia (CDE) (em inglês downconversion - DC) [47].

Figura 1.7: Representação, esquemática dos processos de absorção e emissão de energia no deslocamento Stokes.

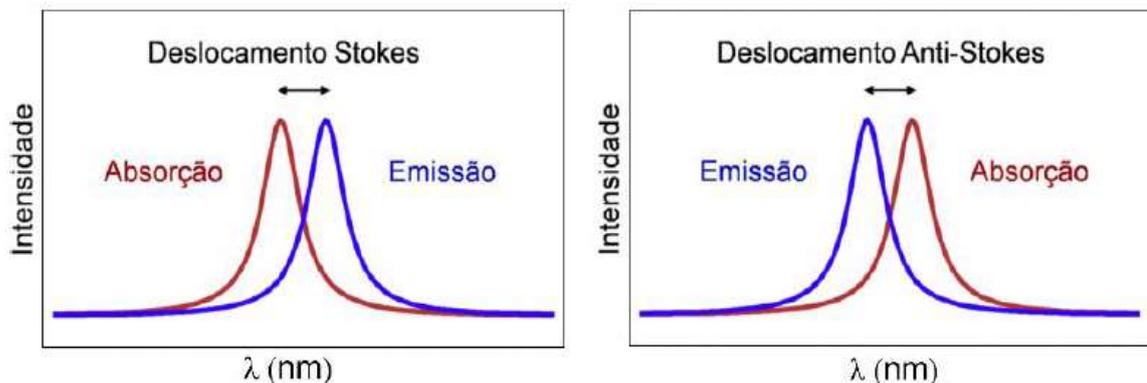


Fonte: Adaptada da Ref. 47.

O processo de emissão de íons TRs, contudo, pode fugir a regra de Stokes. Nesses casos, temos a emissão de um fóton de alta energia devido à absorção de dois ou mais fótons de menor energia. Portanto, a energia do fóton emitido é maior que a do fóton de excitação. Esse processo recebe o nome de deslocamento Anti-Stokes, Conversão Ascendente de Energia (CAE), ou ainda Upconversion (UC) como é mais conhecido [47].

Na Figura 1.8 são esquematizados os processos Stokes e Anti-Stokes e, como podemos notar, para o deslocamento Stokes (CDE) temos a emissão de comprimentos de onda maiores do que os de excitação e para o deslocamento Anti-Stokes (CAE) temos a emissão de comprimentos de onda menores dos que os de excitação [61].

Figura 1.8: Espectro representativo do deslocamento a) Stokes (downconversion) e b) anti-Stokes (upconversion).



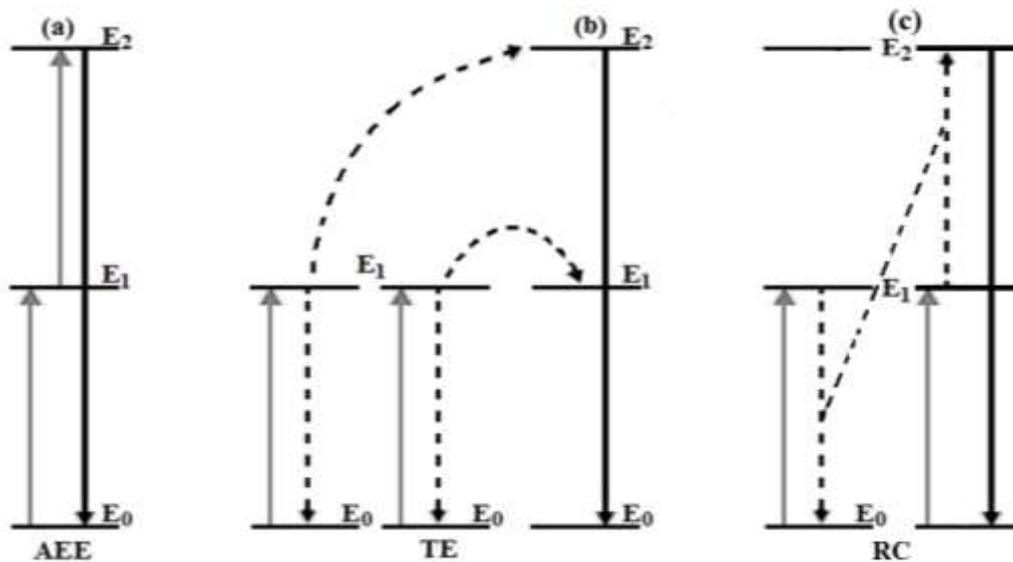
Fonte: Retirado da Ref. 61.

Ao longo desta dissertação estudaremos sistemas co-dopados, onde as emissões luminescentes estão associadas aos fenômenos de CAE e CDE. Estes fenômenos podem ser explicados por diversos mecanismos, que por sua vez podem acontecer isoladamente ou de forma combinada.

1.1.1 Conversão Ascendente de Energia (CAE)

O fenômeno de conversão ascendente de energia (CAE) foi observado experimentalmente, pela primeira vez na década de 60 por François Auzel [1] e desde então tem sido amplamente investigado [62, 7]. Geralmente, as fontes de excitação utilizadas na geração deste processo operam na região do infravermelho e são economicamente viáveis. A CAE é obtida principalmente através dos processos de absorção de estado excitado (AEE) e transferência de energia (TE) entre íons [63], esquematizados na Figura 1.9.

Figura 1.9: Esquema de excitação para (a) AEE, (b) TE e (c) RC para íons hipotéticos.



Fonte: Autor.

Para o mecanismo de AEE, mostrado na Figura 1.9(a), o íon no estado fundamental de energia E_0 é promovido para um estado intermediário de energia E_1 . Quando outro fóton é absorvido, o íon é levado a partir desse estado excitado para um estado excitado de maior energia E_2 e em seguida decai para o estado fundamental ou outro intermediário emitindo radiativamente. Com isso temos a geração de um fóton com energia maior que a dos fótons de excitação. Todo esse mecanismo de excitação ocorre num tempo muito curto, da ordem de nanossegundos (ns), enquanto a emissão depende do nível o do hospedeiro [63]. Este

mecanismo é observado em sistemas dopados com um único íon, como o Er^{3+} por exemplo [64].

O mecanismo de CAE por transferência de energia (TE) está mostrado na Figura 1.9(b). Neste mecanismo, o íon sensibilizador é excitado para um estado de energia E_1 . Em seguida este decai não radiativamente, enquanto transfere energia para o íon ativador que é levado para um estado intermediário de energia E_1 . Simultaneamente a este processo, outro íon sensibilizador, excitado, transfere energia para o íon ativador, levando-o para um estado excitado de maior energia E_2 [63]. Este processo pode ser observado em sistemas co-dopados com íons de Yb^{3+} e Er^{3+} [65], como no nosso caso. Como foi dito na secção 2.1.4., o íon Er^{3+} também apresenta um nível em ~ 980 nm como o íon Yb^{3+} . No entanto, devido à secção de choque de absorção do Er^{3+} ser pequena comparada a do Yb^{3+} (~ 100 vezes menor), o íon Yb^{3+} atua como íon sensibilizador absorvendo e transferindo energia para o Er^{3+} , o que torna o processo de CAE por TE muito mais eficiente que por AEE envolvendo somente o íon Er^{3+} . Por isso, mesmo que tenhamos a presença de AEE na luminescência observada em nossos resultados, sua contribuição será muito pequena, comparada a luminescência gerada pelo processo de TE [49].

Uma forma de tentar compreender o mecanismo de CAE é investigar a dependência de sua intensidade com a potência de excitação, pois eles se relacionam com a seguinte equação:

$$I_{CAE} \propto P^n \quad (2.3)$$

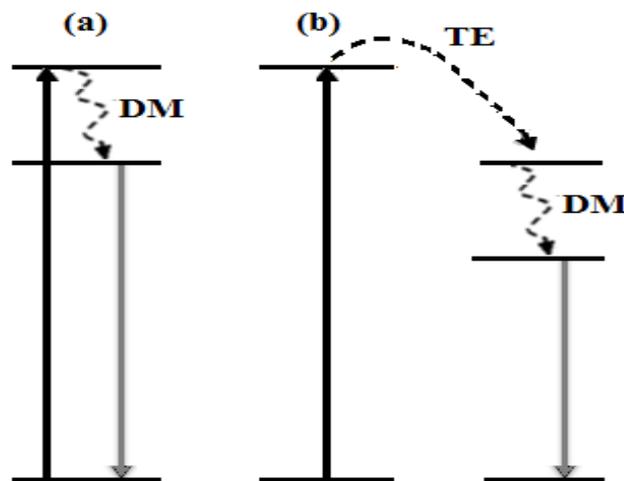
onde $n = 2, 3, 4...$ representa o número de fótons absorvidos para gerar a emissão por CAE. A partir desta equação é possível construir o gráfico $\log(I_{CAE})$ x $\log(P^n)$ resultando em uma linha reta com inclinação igual a n [66]. No entanto, a equação não distingue se a emissão é proveniente de AEE ou TE. Essa informação pode ser obtida fazendo um estudo com a concentração de íons dopantes, pois a TE depende desta enquanto AEE não já que é um processo de um único íon.

No caso do mecanismo de conversão ascendente por relaxação cruzada RC (Figura 9c), dois íons idênticos são excitados, do estado fundamental de energia E_0 para um estado excitado intermediário de energia E_1 . Então, uma TE promove um dos íons para seu estado excitado de energia E_2 enquanto o outro decai para o estado fundamental [63]. Este mecanismo de relaxação depende da separação inter-iónica entre os íons de terras-raras, e, portanto, é função da concentração destes. A observação desse mecanismo pode ser vista em íons de Er^{3+} para sistemas co-dopados com íons de Yb^{3+} e Er^{3+} [67], por exemplo.

1.1.2 Conversão Descendente de Energia (CDE)

O processo de conversão descendente de energia (CDE) foi proposto primeiramente por Dexter em 1957 [68]. Este processo consiste na emissão de um ou mais fótons de baixa energia a partir da excitação por um fóton com energia maior. Existem dois mecanismos geradores da CDE: 1) o *Down-shifting*, pelo qual é possível converter um fóton de alta energia em um fóton de baixa energia, e o 2) *Quantum cutting*, que permite a conversão de um fóton de alta energia em dois ou mais fótons com energia menor. Ambos os mecanismos, com suas respectivas divisões, estão apresentados nas Figuras 1.10 (a e b) e 1.11 (a, b, c e d).

Figura 1.10: Esquema de possíveis mecanismos *Down-shifting* para emissão por CDE em (a) um único íon e (b) dois íons.

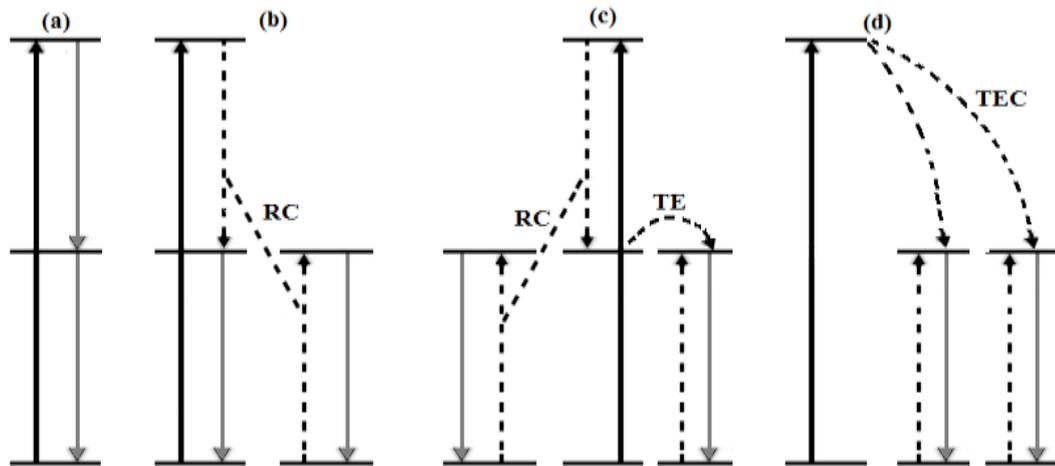


Fonte: Autor.

Na Figura 1.10 (a) mostra-se um mecanismo de *Down-shifting* num sistema dopado apenas com um íon. Nesse caso é possível notar que, após a excitação com alta energia, seguida de um decaimento por multifônon (DM), temos a conseguinte emissão de um fóton com energia menor do que a do fóton de excitação.

O mecanismo *Down-shifting* para sistemas co-dopados está apresentado na Figura 1.10 (b). Nesse caso a CDE ocorre por TE entre os íons ou até mesmo entre matriz e íon. Para ambos os casos, após a TE para o íon ativador ocorre um DM e em seguida a emissão de um fóton com energia menor que a do fóton de excitação [69]. Este tipo de processo não é tão eficiente, pois parte da energia de excitação é perdida por DM.

Figura 1.11: Esquema de possíveis mecanismos *Quantum cutting* para emissão por CDE em (a) um único íon e (b, c e d) dois íons.



Fonte: Autor.

No caso do mecanismo *Quantum cutting* para sistemas dopados com apenas uma espécie de íon, existe a possibilidade de ocorrer à emissão sequencial de dois fótons com energia menor que a do fóton de excitação e estes fótons não precisam, necessariamente, ter a mesma energia [63], como mostrado na Figura 1.11 (a). Este mecanismo foi observado, experimentalmente, pela primeira vez por Piper *et al.* [70] e Sommerdijke *et al.* [71], de forma independente, em 1974, para cristais de YF_3 dopados com Pr^{3+} e atualmente tem sido observado para diversos sistemas, como em cristais de LaF_3 dopados com íons de Er^{3+} [29].

Com relação a sistemas co-dopados, têm-se uma maior variedade de possíveis mecanismos. Na Figura 1.11 (b) está esquematizado o caso onde há relaxação cruzada (RC) entre os íons sensibilizadores e ativadores. Este mecanismo pode ser observado, por exemplo, em sistemas dopados com Er^{3+} [73] ou co-dopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ [74].

O mecanismo *Quantum cutting*, também conhecido como transferência de energia de duas etapas, está esquematizado na Figura 1.11 (c). Na primeira etapa, parte da energia do íon sensibilizador é transferida para um íon vizinho por meio de relaxação cruzada (RC), enquanto o íon sensibilizador permanece excitado, podendo transferir o restante da energia para um segundo íon ativador [63]. Dessa forma, têm-se a emissão de fótons com energia menor do que a energia de excitação a partir de dois íons ativadores.

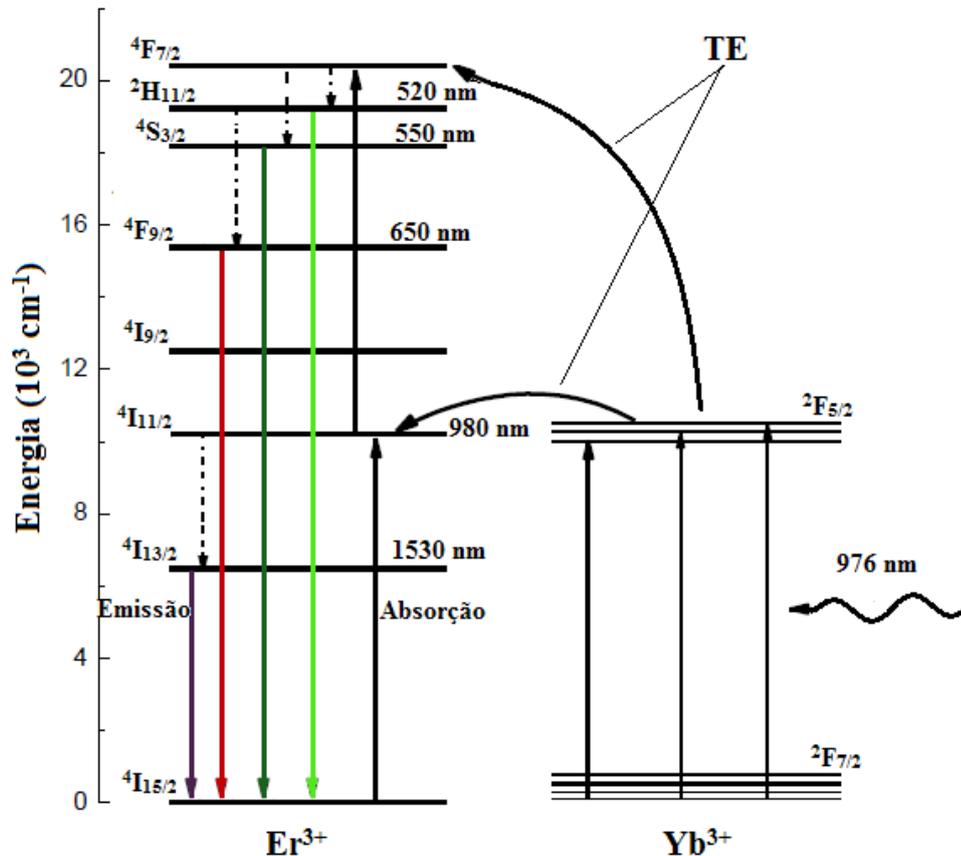
Para o mecanismo apresentado na Figura 1.11 (d) tem-se a TE cooperativa (TEC), na qual estão envolvidas duas espécies de íons. Neste mecanismo o íon sensibilizador transfere energia, simultaneamente para dois íons ativadores, gerando a emissão de dois fótons. Este mecanismo pode ser observado em sistemas co-dopados com $\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ [75], $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ [76], $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ [77], entre outros.

1.2.2 Transferência de Energia em Sistemas Co-dopados com íons de Er^{3+} e Yb^{3+}

A utilização do íon de Yb^{3+} como sensibilizador do íon de Er^{3+} , tem sido muito explorada ao longo dos anos, pois, dentre outras razões, as bandas de absorção do Er^{3+} no infravermelho são relativamente fracas e a adição íons doadores tais como Yb^{3+} na matriz aumentam a probabilidade de absorção da excitação, que por meio de TE dos estados excitados dos íons de Yb^{3+} para os estados fundamentais dos íons de Er^{3+} , têm-se um considerável aumento das emissões luminescentes dos íons de Er^{3+} [49]. Além disso, a TE do Yb^{3+} para o Er^{3+} é um processo muito mais eficiente que a AEE.

A transferência de energia entre o Yb^{3+} e o Er^{3+} em sistemas co-dopados ocorre devido à sobreposição da banda de emissão do Yb^{3+} (${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$) com a de absorção do Er^{3+} para a transição (${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$), quando sob excitação em $\sim 976 \text{ nm}$ [66]. O diagrama de níveis de energia dos íons de Er^{3+} e Yb^{3+} , com a esquematização das transferências de energia do Yb^{3+} para o Er^{3+} pode ser observado na Figura 1.12.

Figura 1:12: Diagrama de níveis de energia para íons de Er^{3+} e Yb^{3+} esquematizando a transferência de energia do Yb^{3+} para o Er^{3+} .



Fonte: Autor.

Após absorver energia, a partir de uma fonte de bombeio em torno de 976 nm, os íons de Yb^{3+} são excitados para o estado $^2\text{F}_{5/2}$ e através de TE, destes, para o estado fundamental $^4\text{I}_{15/2}$ do Er^{3+} , temos a excitação dos íons de Er^{3+} para o nível excitado $^4\text{I}_{11/2}$ enquanto os íons de Yb^{3+} retornam para o seu estado fundamental; em seguida outra TE do Yb para o Er ocorre promovendo o Er para o estado excitado $^4\text{F}_{7/2}$. Com isso os íons de Er^{3+} sofrem alguns decaimentos não radiativos e então podem emitir em 520 nm ($^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$), 545 nm ($^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$), 650 nm ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$), que podem ser associadas à CAE e em 1530 nm ($^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) e em 2800 nm ($^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$), associadas à CDE.

1.3 A Matriz Nanocristalina de Fluoreto de Lantânio (LaF_3)

Os materiais utilizados como matrizes hospedeiras se dividem em cristais e vidros, e são de fundamental importância na obtenção de materiais luminescentes eficientes, visto que é nela que o íon dopante será alojado. Esses materiais devem possuir propriedades ópticas, mecânicas e térmicas específicas, sendo, dessa forma, capazes de suportar e se adequar as variadas aplicações.

Dentre essas propriedades podem ser citadas a resistência mecânica e estabilidade química, pois, materiais higroscópicos, quimicamente instáveis, degradam na presença de água (umidade); ainda se deseja ausência de tensões internas, facilidade de fabricação e com baixo custo, possibilidade de incorporação de altas concentrações de íon dopante, etc. Além disso, as matrizes hospedeiras devem apresentar uma boa transmissão, ou seja, baixa absorção e espalhamento nos comprimentos de onda da radiação de bombeamento. É importante observar ainda que, as transições não radiativas também são fortemente influenciadas pela matriz, principalmente pela energia de fônon máxima que esta apresenta [41].

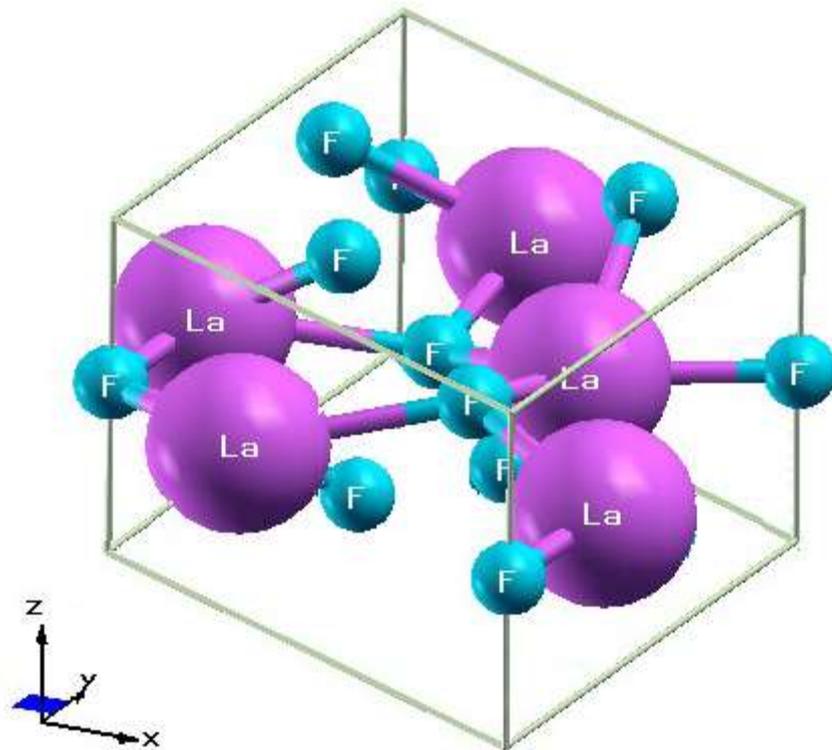
Como vimos na secção 1.1.3, as matrizes cristalinas, dopadas com íons TR, apresentam bandas de emissão bem estreitas em comparação com as vítreas. Essa característica tem atraído à atenção de diversas pesquisas envolvendo luminescência [78].

Ao longo do nosso estudo, utilizamos a matriz cristalina de Fluoreto de Lantânio (LaF_3). Essa matriz, na forma bulk, já é bem conhecida e segundo trabalhos na literatura [] é encontrada em condições normais de temperatura e pressão na fase trigonal do grupo espacial hexagonal $\text{P}3\text{c}1$, caracterizada pela presença de três átomos de Flúor, com parâmetros de rede $a = b = 7,160 (\pm 0,05) \text{ \AA}$ e $c = 7,36 (\pm 0,07) \text{ \AA}$, sendo, portanto, um cristal uniaxial com

volume de célula unitária $V = 326.764 \text{ \AA}^3$ e densidade $d = 5.973 \text{ g/cm}^3$ [79, 80]. Uma representação esquemática da célula unitária do cristal de LaF_3 pode ser vista na Figura 1.13.

Algumas das razões que levaram a escolha do cristal de LaF_3 como matriz hospedeira para os íons TR, foi o alto limiar de dano óptico que apresenta, permitindo o bombeamento com altas potências, é transparente sobre uma ampla região do espectro, incluindo o infravermelho, tendo com isso pouca absorção da radiação de bombeamento; e é quimicamente inerte, de modo que os cristais podem ser preparados em atmosfera aberta [81]. Além disso, essa matriz possui máxima energia de fônon menor que 400 cm^{-1} , o que dificulta os decaimentos não radiativos. Essa característica foi investigada em detalhes por M. J. Weber em 1966, em um artigo sobre as probabilidades dos possíveis decaimentos radiativos e não radiativos do íon de Er dopado em nanocristais de Fluoreto de Lantânio (LaF_3) [82]. Além das observações postas acima, o nanocristal de LaF_3 tem sido recentemente muito explorado em bio-aplicações [83-85].

Figura 1.13: Célula unitária do cristal de LaF_3 .



Fonte: Retirado da Ref. 86.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E SÍNTESE DE NANOCRISTAIS DE LaF_3 CO-DOPADOS COM ÍONS TR^{3+}

2.1 Síntese de nanopartículas de $\text{LaF}_3: \text{Ln}^{3+}$

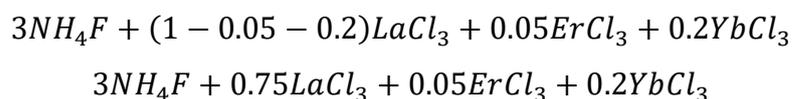
Todas as nanopartículas de LaF_3 co-dopadas com Er^{3+} e Yb^{3+} utilizadas neste trabalho foram preparadas pelo método de co-precipitação de química húmida. Para o processo de síntese foram utilizados Cloreto de Lantânio (III) (LaCl_3 - 99,9%), Cloreto de Érbio (III) (ErCl_3 - 99,9%), Cloreto de Yttérbio (YbCl_3 - 99,9%) e Fluoreto de Amónio (NH_4F , 99,9%), adquiridos em alta pureza da Sigma-Aldrich e por isso todos foram utilizados diretamente sem purificação adicional.

Para esta dissertação foram preparadas cinco amostras com diferentes proporções de dopantes e, sendo que, uma foi preparada com grande quantidade (~2 g), para a primeira parte do estudo, e as outras quatro em menor quantidade (~300 mg cada), para a segunda parte do estudo. Para identificação, em termos de massa, da proporção de utilização de cada um dos reagentes, escrevemos inicialmente a relação estequiométrica da reação envolvida na síntese das nanopartículas. Essa relação é a seguinte:



onde x e y representam, respectivamente, as concentrações de dopantes dos íons de Er^{3+} e Yb^{3+} na amostra.

A amostra da primeira parte do estudo foi LaF_3 co-dopada com 5mol% de Er^{3+} e 20mol% de Yb^{3+} , então teremos:



Assim, levando em conta o peso molecular de cada um dos reagentes, é possível obter a quantidade de cada reagente a ser utilizada no processo de síntese por meio de pesagem em uma balança de precisão.

Para a síntese os 0.75 mmol de LaCl_3 , os 0.05 mmol de ErCl_3 e os 0.2 mmol de YbCl_3 foram adicionados um a um, após a pesagem, em 40 ml de água milli-Q dispersa em um balão de fundo redondo e gargalo único, sob agitação contínua e à temperatura de 75 °C. Após a inserção de cada reagente foram inseridos 5 ml de água milli-Q, para lavar o gargalo

do balão. Em seguida 3 mmol de Fluoreto de Amônia (NH_4F) foi diluído em 5 ml de água milli-Q, sob agitação contínua por 5 min e posteriormente adicionado gota a gota à solução química mista anterior. A mistura foi mantida a 75 °C durante 2 horas à pressão ambiente, sob agitação contínua. Durante esse período observou-se que uma suspensão branca foi formada gradualmente mediante agitação. A solução final foi centrifugada a 9.000 rpm durante 10 min por 2 vezes, em seguida a 10.000 rpm durante 12 min e por último a 11.000 rpm durante 15 minutos. O precipitado foi lavado com água milli-Q várias vezes e colocado a 60 °C em atmosfera ambiente durante 24 horas para secagem. Após esse período as amostras foram recolhidas, emasseradas até virarem um pó bem fino e finalmente guardadas em eppendorfs para as análises posteriores.

Ao fim do processo de síntese obtivemos nanocristais de LaF_3 co-dopados com 5 mol% de Er^{3+} e 20 mol% de Yb^{3+} . Como na primeira parte do trabalho estudamos as alterações que o tratamento térmico impõe sobre as propriedades estruturais e ópticas das nanopartículas, então após a síntese os nanocristais foram distribuídos em oito proporções iguais: sete destas foram levadas ao forno para tratamento térmico nas temperaturas de 300, 400, 500, 600, 700, 800 e 900°C por 3 horas, enquanto uma foi mantida sob a temperatura de síntese.

O tratamento térmico foi realizado em atmosfera fechada, por meio de um forno da EDG, modelo 3000 com potência fixa em 70%. As amostras foram inseridas no forno pré-aquecido na temperatura especificada para o tratamento, em cadinhos por um período de 3 horas. Após esse período o forno foi desligado e as amostras foram deixadas no seu interior para resfriamento no ambiente do forno até atingirem a temperatura de 200°C, nesse momento as amostras foram retiradas do forno e a conclusão do resfriamento foi realizada ao ar livre. Por fim as amostras foram emasseradas novamente e guardadas em novos eppendorfs.

Na segunda parte do estudo buscamos determinar uma concentração do conjunto de íons Er^{3+} e Yb^{3+} que apresentasse uma melhor luminescência por CAE. Para isso, a concentração de Yb^{3+} foi mantida constante em 10 mol% para as quatro amostras, enquanto a concentração de Er^{3+} foi de 0,5, 2,0, 4,0 e 6,0 mol%. O cálculo estequiométrico e o processo de síntese foram realizados de forma análoga ao da amostra anterior. Ao fim da sintetização desse segundo conjunto de amostras, cada concentração foi dividida em duas proporções e em uma destas foi realizado tratamento térmico a 500°C.

2.2 Técnicas de Caracterização

Para uma melhor compreensão dos efeitos do tratamento térmico e da variação da concentração de íons Er^{3+} e Yb^{3+} na luminescência das nanopartículas de $\text{LaF}_3: \text{Er}^{3+}/ \text{Yb}^{3+}$, uma caracterização estrutural foi realizada através da determinação da estrutura cristalina, composição química, morfologia de superfície, quantidade, tamanho e forma das partículas. Estas propriedades foram investigadas através de várias técnicas tais como, Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia Raman, Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectroscopia de luminescência.

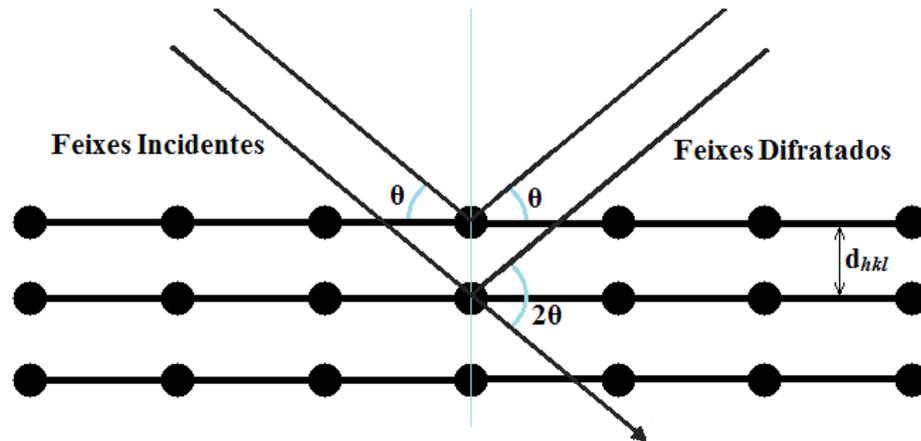
2.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

Com a descoberta da Difração de Raios-X (DRX) tornou-se possível concentrar a cristalografia no estudo e caracterização das estruturas atômicas de materiais cristalinos. Os cristais formam um grupo de materiais nos quais os seus átomos estão arranjados numa estrutura periódica de translação tridimensional [87]. A distribuição ordenada dos átomos num material cristalino é conhecida como estrutura cristalina ou rede cristalina, que por sua vez define as dimensões da célula unitária e o arranjo periódico do espaço. A célula unitária representa a menor unidade estrutural de um cristal e possui lados paralelos aos eixos cristalinos. A repetição tridimensional exata dessa célula ao longo desses eixos gera a rede espacial do respectivo cristal. Razão pela qual a Difração de Raios-X é bastante utilizada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais sólidos [88].

Os raios-X são radiações eletromagnéticas da mesma natureza que a luz visível, mas de comprimento de onda muito menor (geralmente variando de $0.7\text{-}2 \text{ \AA}$) e foram descobertos por W. C. Roentgen em 1895 na Universidade de Wurzburg. Como os comprimentos de onda dos Raios-X são muito pequenos, eles são suficientemente capazes de penetrar em materiais sólidos e gerarem informações sobre sua estrutura cristalina. Cada elemento ou substância possui uma característica única, quanto à posição angular e intensidade do perfil de difração, que é a sua impressão digital. Possibilitando a obtenção de um difratograma único e independente de outros elementos [89]. A partir do difratograma obtido pela interferência dos raios-X refletidos pelos planos cristalinos da amostra compara-se a localização dos picos com os valores de padrões encontrados na literatura nos bancos de dados como JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Studies), COD (Crystallography Open Database), AMCS (American Mineralogist, The Canadian Mineralogist), etc e assim a estrutura cristalina do material pode ser identificada.

Para essa dissertação, utilizou-se a técnica de DRX de pó, desenvolvida por Debye e Scherrer em 1916, a partir do estudo de cristais de Cloreto de Sódio (NaCl) [90]. Quando um feixe de Raios-X incide sobre um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes originando o fenômeno de difração (Figura 2.1).

Figura 2.14: Descrição esquemática da difração de dois planos consecutivos da rede.



Fonte: Autor.

Como podemos observar, os centros de espalhamento encontram-se numa rede tridimensional, que por sua vez são difratados pelas fases cristalinas do material de acordo com a Lei de Bragg:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.1)$$

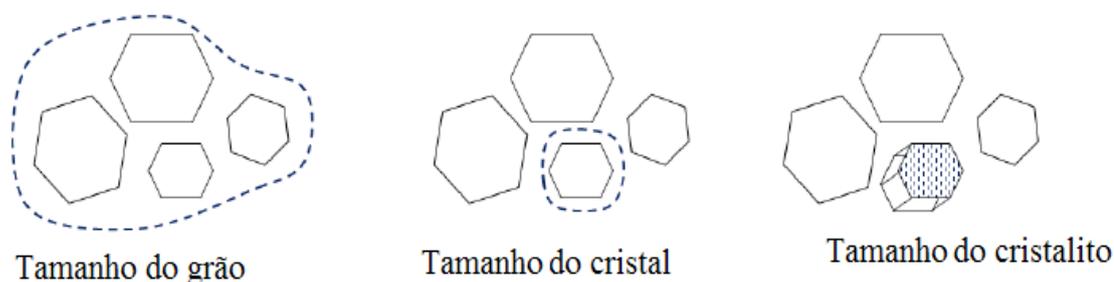
onde h , k e l são os índices de Miller, d_{hkl} representa o espaçamento atômico entre os planos da fase cristalina, λ é o comprimento de onda dos Raios-X e θ é o ângulo de incidência dos Raios-X. A geometria elementar da difração é apresentada na Figura 2.1. As ondas recebidas sobre um ângulo θ contra a superfície são refletidas no mesmo ângulo. essas ondas refletidas têm uma diferença de fase de 2θ entre os dois planos consecutivos da rede. Em termos gerais, a intensidade dos raios difratados fornece informações sobre as posições atômicas e, conseqüentemente, sobre a estrutura de um cristal [90].

O tamanho do cristalito (D) pode ser calculado a partir da largura do pico usando a equação de Debye-Scherrer [4]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad (2.2)$$

onde λ é o comprimento de onda do Raio-X utilizado, β é a largura à meia altura, FWHM em inglês, do pico de difração, θ_B é o ângulo de Bragg, e K é uma constante obtida através com valor igual a 0,94. A eficácia desta fórmula é apenas para pequenas partículas (tamanho < 500 nm). Também é importante fazer a distinção entre tamanho dos grãos, tamanho do cristal e tamanho de cristalito. A Figura 2.2 apresenta um diagrama de imagens que representa com uma linha pontilhada o que é considerado quando se refere a estes diferentes tamanhos. O grão é do tamanho de um grupo de cristais e o cristalito, medido pela equação 1.2, é do tamanho de um domínio de espalhamento coerente (arranjo perfeito de células unitárias ou cristais perfeitos)[90].

Figura 2.2: Representação esquemática dos tamanhos de grão, cristal e cristalito.



Fonte: Adaptado da Ref. 90.

Todos os dados de DRX apresentados nesta dissertação foram coletados no Laboratório de Química Analítica da Universidade Federal de Alagoas, com o auxílio do técnico Bruno J. Barros, usando um difratômetro de raios-X da Shimadzu (XRD-6000) com radiação de Cu- K_α obtida a partir de um tubo de raios X de cobre ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$, Potência de 30 kV x 20 mA). Para identificar as possíveis fases apresentadas pelas nanopartículas, a difração angular foi definida no intervalo entre 20° - 80° , com uma taxa de varredura de $2^\circ/\text{min}$ a um passo de $0,02^\circ$. Esses padrões foram analisados pelo software Match! versão 2.3.3 que analisa e identifica, quais são as fases que mais se adequam ao padrão de DRX de cada amostra e utilizando a equação de Debye-Scherrer determinou-se o tamanho do cristalito. Por fim foram determinados os parâmetros da rede cristalina, através do método de refinamento Rietveld [91] por meio do software Fullprof.

2.2.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização baseada em radiação monocromática. Esta técnica possui alta resolução, e assim como a técnica de espectroscopia do infravermelho permite informações sobre os níveis vibracionais e sobre a estrutura das moléculas, mas ao invés de usar a absorção, como acontece na espectroscopia do infravermelho, a espectroscopia Raman utiliza o espalhamento. Além disso, as medidas de Raman podem atingir profundidades maiores que a difração de Raios-X [90].

As medidas de Raman são possíveis, pois o movimento vibracional dos núcleos está localizado na região do infravermelho e a sua interação com a radiação eletromagnética permite a obtenção de espectros vibracionais nessa região. A espectroscopia Raman está associada à variação da polarizabilidade com a vibração e é devida ao espalhamento inelástico, que é resultado da interação das moléculas da amostra com a radiação monocromática de energia maior que as vibracionais. Pois se tivermos espalhamento elástico, teremos a ocorrência do espalhamento Rayleigh e este não fornece nenhuma informação vibracional sobre a molécula [92].

O resultado de uma análise por espectroscopia Raman consiste de um perfil contendo bandas localizadas em função do número de onda, que são características do material em estudo. De forma semelhante à DRX, a análise dos espectros de Raman é realizada através da comparação com os dados da literatura.

Os espectros de Raman foram obtidos no laboratório de eletroquímica do Instituto de Química da Universidade Federal de Alagoas em um microscópio Raman confocal inVia da Renishaw utilizando radiação laser em 785 nm e com uma resolução espectral de $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$. Os espectros foram registrados na faixa de 50 - 1050 cm^{-1} . Nessa dissertação as medidas de Raman foram utilizadas somente para identificar a máxima energia de vibração da rede, conhecida como máxima energia de fônon.

2.2.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia de infravermelho foi realizada através da técnica de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (em inglês Fourier Transform Infrared Spectroscopy ou FT-IR). Os comprimentos de onda dos espectros de infravermelho podem variar de 10 a 14000 cm^{-1} . Contudo na técnica de espectroscopia FT-IR são investigados principalmente os comprimentos de onda na região do infravermelho médio (MIR), pois os principais modos vibracionais estão presentes nessa região, que corresponde a comprimentos de onda entre 400 e 4000 cm^{-1} . Esta técnica tem sido muito utilizada na caracterização de

tipos de ligação entre dois ou mais átomos e, conseqüentemente, identificação de seus grupos funcionais [92].

Para medidas de FT-IR é necessário um processo de preparação das amostras e nesta dissertação utilizou-se o método de pastilha de KBr, que consistiu em misturar uma pequena quantidade das nanopartículas com Brometo de Potássio (KBr) (KBr não tem absorção na região do infravermelho e, portanto, é usado como calibrador) e, subsequentemente a preparação de uma pastilha através de um mecanismo de prensa. Para evitar sinais de absorção largas provenientes da água, foi necessário secar adequadamente tanto as amostras como o KBr.

Para esta dissertação a técnica de FT-IR foi utilizada com o fim de observar as possíveis mudanças na absorção dos modos vibracionais dos nanocristais de LaF_3 , co-dopados com íons TR de Er^{3+} e Yb^{3+} , com as variações da temperatura de tratamento termico dos nanocristais e da concentração de Er^{3+} .

Os espectros de transmissão por FT-IR de todas as amostras foram obtidos no laboratório de eletroquímica do Instituto de Química da Universidade Federal de Alagoas em um espectrofotômetro da Shimadzu (FT-IR IRPrestige-21) utilizando o método de pastilha de KBr. Os espectros foram registados na faixa de $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$.

2.2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Através da técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) é possível obter imagens a uma resolução significativamente maior em comparação com os microscópios óticos devido ao pequeno comprimento de onda dos elétrons. Tal característica permite ao usuário examinar detalhes ínfimos, até mesmo uma simples coluna de átomos, a qual é dezenas de milhares vezes menor do que o menor objeto reconhecível em um microscópio ótico. A técnica de MET é uma das principais formas de análise em uma vasta gama de campos científicos, tanto em ciências físicas quanto biológicas. As imagens são obtidas a partir de um feixe de elétrons que atravessa a amostra e sofre diversos tipos de espalhamento que dependem das características do material. Imagens de campo claro são formadas por elétrons que sofrem pouco desvio, enquanto as de campo escuro são formadas por elétrons difratados pelos planos cristalinos do material. Interações do feixe com o material geram raios-X característicos que fornecem informações sobre os elementos químicos presentes na amostra [90].

As medidas de MET foram realizadas nas espanha, com o auxilio do aluno de pós-doutorado Uéslen Rocha e os resultados foram enviados, e analisados. A partir das imagens obtidas foi possivel obter o a distribuição do tamanho das partículas analisadas.

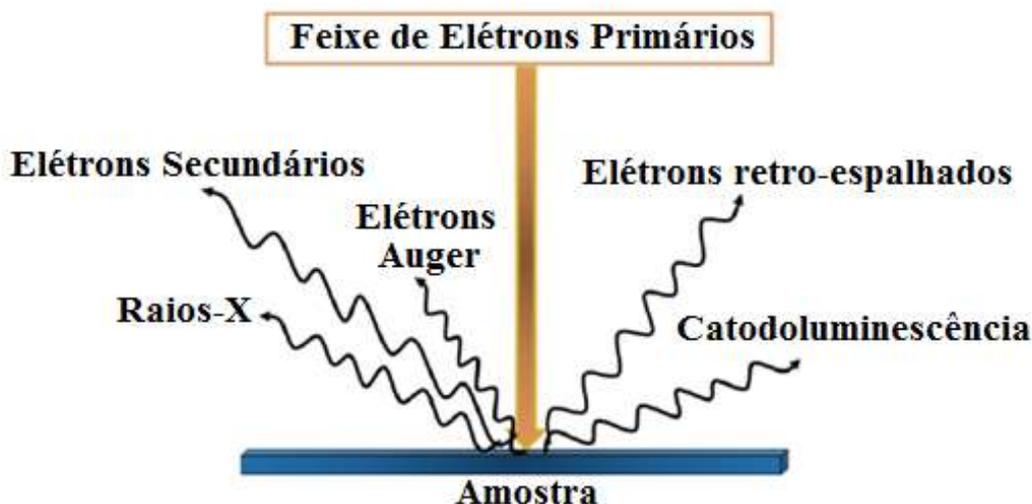
2.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica de microscopia eletrônica que tem se tornado bastante utilizada em pesquisas científicas para análises de morfologia de superfície de materiais sólidos, principalmente devido ao fato do microscópio eletrônico de varredura ser capaz de produzir imagens em alta resolução.

O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons, gerados dentro da coluna de alto vácuo, por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 kV. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. O feixe gerado passa por lentes condensadoras que reduzem o seu diâmetro e por uma lente objetiva que o focaliza sobre a amostra. Logo acima da lente objetiva existem dois estágios de bobinas eletromagnéticas responsáveis pela varredura do feixe sobre a amostra [90].

Um sistema de composto por bombas proporciona o vácuo necessário tanto na coluna de elétrons como na câmara da amostra. A parte que permite a movimentação da amostra debaixo do feixe de elétrons e com isso examinar o ângulo exigido pelo feixe é uma das partes mais importante da câmara da amostra. Ao interagir com a amostra feixe primário de elétrons, produz como resultando, entre outros efeitos, a emissão de elétrons secundários, uma corrente de elétrons refletidos, condução induzida pelo feixe e frequentemente, cátodo luminescência. A Figura 2.3 mostra as radiações geradas como resultado do espalhamento do feixe de elétrons.

Figura 2.3: Representação das diferentes interações ocorridas quando um feixe de elétrons colide e penetra na superfície de uma amostra.



Fonte: Retirado da Ref. 92.

O espectrômetro de Raios-X por dispersão de energia (EDX ou EDS), é um acessório muito importante no estudo de caracterização estrutural de materiais. Pois quando um feixe de elétrons incide sobre determinado material, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-X. Assim, a partir de um detector instalado na câmara de vácuo do MEV é possível medir a energia associada a esse elétron e como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais elementos químicos estão presentes naquela amostra. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição atômica em amostras de tamanhos muito reduzidos ($< 5 \mu\text{m}$), permitindo uma análise quase que pontual. Os sistemas de MEV equipados com detectores de Raios-X por dispersão de energia (MEV-EDX) possibilitam a determinação da composição química pontual das fases que compõem os materiais, mesmo em escala manométrica [93].

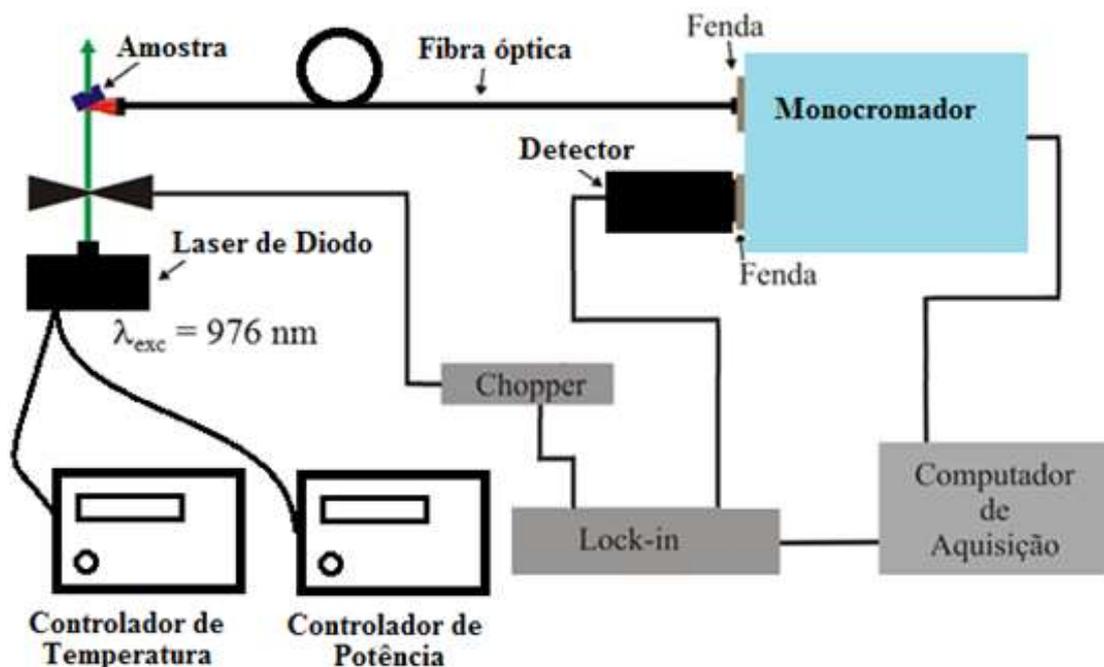
As imagens de MEV e os dados de EDX foram obtidos no laboratório de espectroscopia do Grupo de Fotônica e Fluidos Complexos (GFFC) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL), a partir de um MEV modelo Tabletop Microscope TM-3000 da Hitachi. As medidas de MEV foram realizadas a fim de estudar a sua morfologia e grau de aglomeração dos nanocristais.

2.2.6 Espectroscopia de Luminescência

A espectroscopia de luminescência é uma técnica muito utilizada nas pesquisas com matérias fotônicas por ser de fácil realização e de baixo custo [94, 95]. Para esta dissertação, as medidas de luminescência foram realizadas em duas partes. Na primeira as amostras utilizadas no experimento foram de nanocristais de LaF_3 co-dopados com 5 mol% de ErCl_3 e 20 mol% de YbCl_3 , para diferentes temperaturas de tratamento térmico. Para a segunda parte utilizou-se amostras de cristais de LaF_3 com diferentes proporções de co-dopagem dos íons de Er^{3+} e Yb^{3+} .

As medidas de luminescência foram realizadas no laboratório de espectroscopia do Grupo de Fotônica e Fluidos Complexos (GFFC) do Instituto de Física (IF) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL). O aparato experimental utilizado em nossas medidas está disposto na Figura 2.4. Em ambas as partes do experimento, os espectros de luminescência foram obtidos de forma comparativa, ou seja, as medidas eram realizadas tentando-se manter todas as características do aparato experimental idênticas.

Figura 2.15: Aparato experimental das medidas de luminescência.



Fonte: Autor.

Para realizar as medidas as amostras eram colocadas em uma das janelas internas de uma cubeta de quartzo com 1,0x1,0 cm de lado (janela de transparência de 200 a 3300 nm), por prensando-as usando uma espátula. A excitação das amostras foi realizada por meio de um laser de diodo CW em 976 nm, conectado a um controlador de temperatura e um controlador de potência. Para modular o sinal do laser foi utilizado um Chopper, com

frequência controlada, conectado a um amplificador Lock-in da Stanford Research, modelo SR530. O sinal da luminescência emitida pelos nanocristais era captado e transmitido por meio de uma fibra óptica, especificamente posicionada na frente da emissão, para um monocromador da McPHERSON, modelo 207, com resolução de 0,1 nm. No monocromador o sinal era difratado em vários comprimentos de onda, por uma grade, e transmitido para uma fotomultiplicadora Hamamatsu S20. Por fim esse sinal era transmitido para o Lock-in e convertido em um sinal digital para o computador.

3 INFLUÊNCIAS DE TRATAMENTO TÉRMICO NAS PROPRIEDADES ÓPTICAS E ESTRUTURAIS DE NANOPARTÍCULAS DE LaF_3 CO-DOPADAS $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$

3.1 Introdução

O uso de nanocristais dopados com elementos TR^{3+} tem se tornado cada vez mais frequente em pesquisas científicas, devido ao grande número de aplicações em que estes podem ser utilizados [96-101]. Nessa perspectiva, a busca por técnicas que possam melhorar as propriedades luminescentes destes materiais também tende a ser de grande interesse científico [102-108].

Nesta parte do trabalho investigamos, do ponto de vista estrutural e espectroscópico, a influência do tratamento térmico sobre a matriz cristalina de LaF_3 co-dopada com 5mol% de íons de ErCl_3 e 20mol% de YbCl_3 . Com isso tentamos identificar a temperatura de tratamento que otimiza ou maximiza a luminescência dessa matriz levando em conta as alterações estruturais sofridas pela mesma. Foram investigadas as emissões luminescentes dos nanocristais nas regiões do visível e do infravermelho próximo.

Para investigar a estrutura dos nanocristais foram realizadas medidas de DRX, FT-IR e MEV, enquanto que o estudo das propriedades ópticas foi realizado por meio de medidas de luminescência. Para o estudo foram analisadas oito amostras, sendo sete destas tratadas, respectivamente, em 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 °C e uma mantida na temperatura de síntese (60 °C) (em inglês Room Temperature - RT).

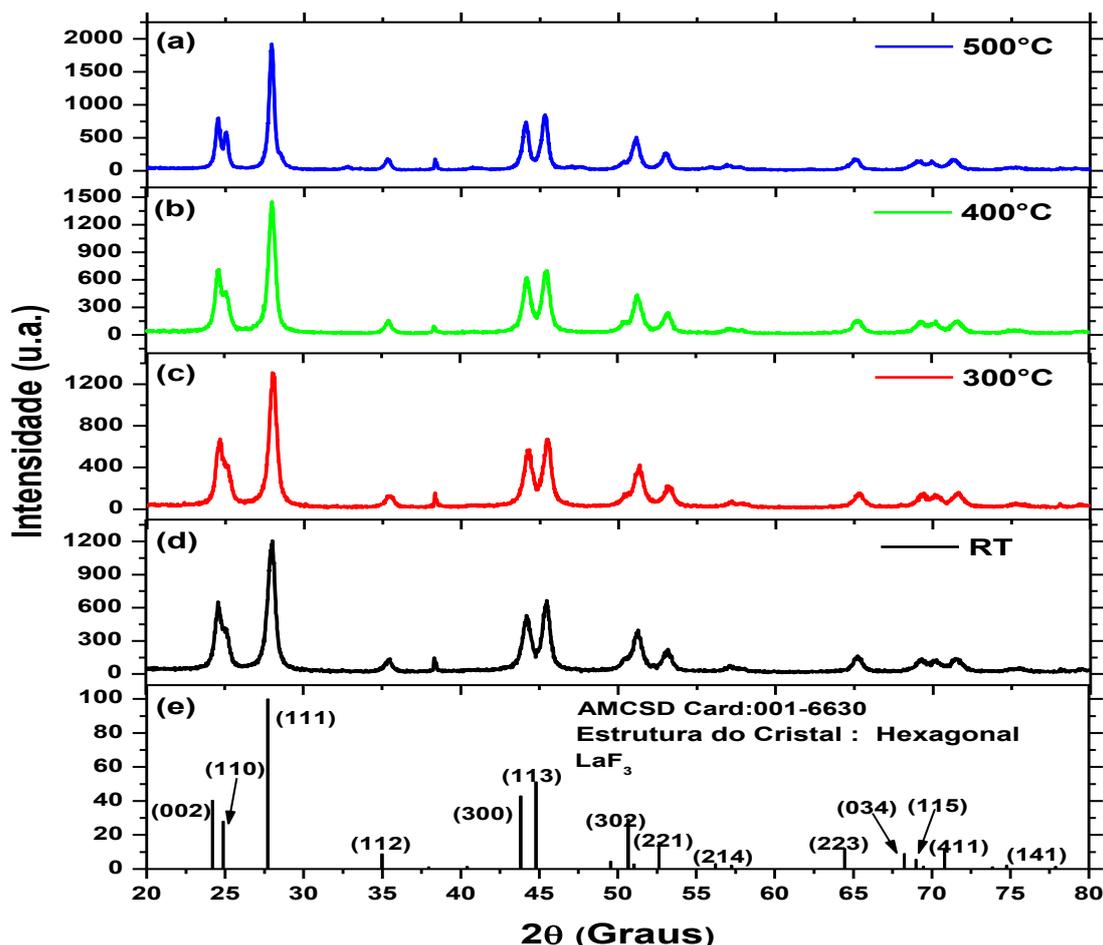
3.2 Caracterização estrutural

3.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

Foram analisados os dados de DRX para as amostras tratadas em todas as temperaturas e para a que não foi tratada. As figuras 3.1 (a, b, c e d) e 3.2 (b, c, d e e) mostram os difratogramas de DRX dos nanocristais tratados em 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 °C e RT. Para a Figura 3.1 (a, b, c e d) as posições dos picos de difração, de todos esses padrões de DRX, indicam a presença de uma única fase que, de acordo com os dados informados no cartão de padrão cristalográfico AMCSD (001-6630) [109] (figura 3.1 (a)), são de cristais hexagonais puros de LaF_3 pertencente ao grupo espacial $P3c1$. Também é possível observar que os picos de difração são intensificados com a temperatura, ou seja, que a

crystalinidade da matriz é melhorada com o aumento da temperatura de tratamento térmico, pois o aumento na intensidade dos picos de difração indica um aumento no número de planos que difratam os Raios-X em mesmo ângulo de difração. Esse aumento no número de planos idênticos indica uma estrutura cristalina mais organizada. Então para os dados apresentados na Figura 3.1, temos a melhor cristalinidade na amostra com tratamento térmico de 500 °C.

Figura 3.1: Padrões de DRX para nanopartículas de LaF₃ co-dopadas com 5mol% de ErCl₃ e 20mol% de YbCl₃ tratadas termicamente nas temperaturas de (a) 300 °C, (b) 400 °C, (c) 500 °C, (d) RT. (e) Padrão de DRX da literatura para nanopartículas de LaF₃.

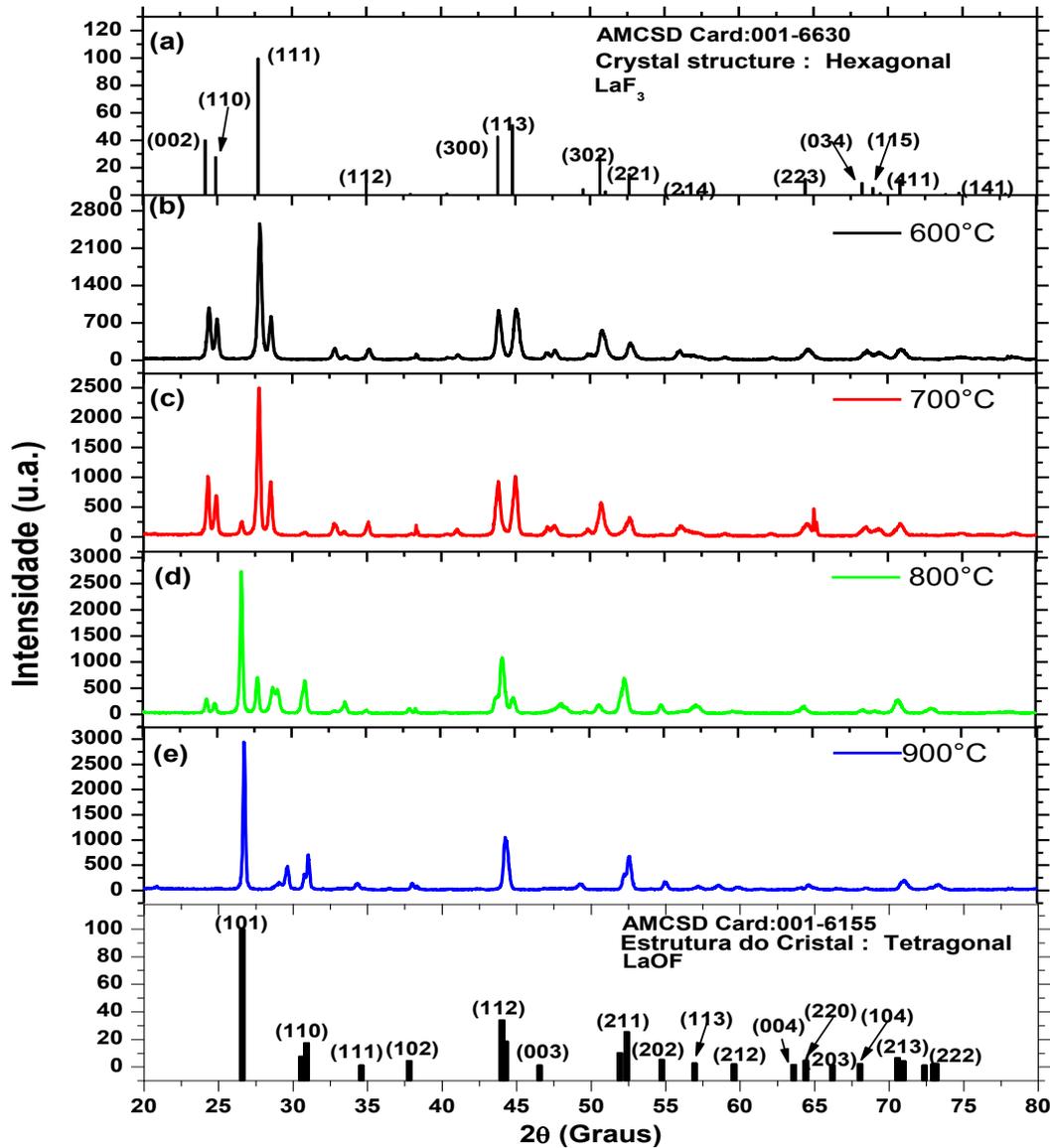


Fonte: Autor.

A partir da figura 3.2 (b, c, d e e), é possível observar que para a temperatura de 600 °C, as nanopartículas apresentam a fase de LaF₃ identificada nos padrões das nanopartículas tratadas nas temperaturas até 500 °C, contudo é possível notar o surgimento de novos picos de difração que configuram o surgimento de uma nova fase, mas na temperatura de 600 °C não foi possível identificá-la. Na temperatura de 700 °C ainda temos a presença da fase de LaF₃, mas a nova fase torna-se mais evidente, tornando possível identificá-la como sendo da matriz tetragonal de Oxifluoreto de Lantânio (LaOF), caracterizada pelo padrão

AMCSD (001-6155) [109] (Figura 3.2 (f)). Essa nova fase torna-se mais evidente ainda para a temperatura de 800 °C, na qual a fase de LaF_3 é pouco observada, de maneira que na temperatura de 900 °C o padrão característico da matriz de LaF_3 desaparece dando lugar somente a fase da matriz cúbica de LaOF .

Figura 3.2: (a) Padrão de DRX da literatura para nanopartículas de LaF_3 . Padrões de DRX para nanopartículas de LaF_3 co-dopadas com 5 mol% de ErCl_3 e 20 mol% de YbCl_3 tratadas a (b) 600 °C, (c) 700 °C, (d) 800 °C e (e) 900 °C. (f) Padrão de DRX da literatura para nanopartículas de LaOF .



Fonte: Autor.

Essa alteração na fase devido ao tratamento térmico foi investigada por Y. Luo em 2012 [104], onde ele associa o surgimento da fase de LaOF a contaminação por O_2 presente na atmosfera do tratamento, pois o tratamento térmico aumenta a superfície de contato dos nanocristais com O_2 , o que por sua vez facilitaria a formação da nova fase.

Com os dados de DRX também foi possível obter resultados sobre a estrutura dos nanocristais tratados termicamente em todas as temperaturas, a partir do refinamento dos dados de DRX pelo método de Rietveld. A Tabela 3.1 apresenta alguns dos parâmetros obtidos referente à estrutura dos nanocristais de LaF_3 co-dopados com 5 mol% de ErCl_3 e 20mol% de YbCl_3 , tratados termicamente nas temperaturas de 300, 400, 500, 700, 800, 900 °C e para a RT.

Tabela 3.1: Parâmetros refinados pelo método de Rietveld para a fase de LaF_3 das nanopartículas em diferentes temperaturas de tratamento térmico.

	RT	300°C	400°C	500°C	600°C	700°C	800°C	900°C
Espaço de grupo	P3c1	X						
Tamanho do cristalito (nm)	17,588	16,285	15,091	19,210	23,410	31,405	37,185	X
Parâmetros de rede (Å)	a=7,097 b=7,097 c=7,236	a=7,087 b=7,087 c=7,234	a=7,086 b=7,086 c=7,231	a=7,111 b=7,111 c=7,259	a=7,146 b=7,146 c=7,302	a=7,152 b=7,152 c=7,312	a=7,165 b=7,165 c=7,326	X
Volume da célula (Å ³)	315,66	314,32	314,84	317,94	322,990	323,967	325,823	X
Densidade (g/cm ³)	6,184	6,206	6,199	6,139	6,043	6,025	5,990	X

Fonte: Autor.

Através dos resultados apresentados na Tabela 3.1 podemos observar primeiramente que, em acordo com a análise da identificação de fase realizada anteriormente, o refinamento não detecta a presença da fase do LaF_3 para a temperatura de 900 °C. Quanto ao tamanho do cristalito, calculado a partir da equação de Debye-Scherrer (equação 2.1), para o plano (111), é possível identificar uma redução no tamanho até a temperatura de 400 °C, mas a partir da temperatura de 500 °C o cristalito começa a crescer consideravelmente com a temperatura. Os valores encontrados para o tamanho dos cristalitos de LaF_3 estão de acordo com os obtidos por S. K. Singh *at al.* e A. K. Singh *at al.* publicados respectivamente em 2010 e 2011 [102,

103]. Assim como o tamanho do cristalito, os parâmetros de rede e o volume da célula unitária apresentam uma redução até a temperatura de 400 °C, seguida de um aumento a partir da temperatura de 500 °C. Com relação à densidade dos nanocristais, nota-se que esta aumenta um pouco com o tratamento térmico até 300 °C, mas a partir desta temperatura começa a diminuir.

A Tabela 3.2 apresenta os parâmetros obtidos como resultado do refinamento realizado com os nanocristais de LaOF co-dopados com 5mol% de ErCl₃ e 20mol% de YbCl₃ tratados termicamente nas temperaturas de 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 °C e para a RT.

Tabela 3.2: Parâmetros refinados pelo método de Rietveld para a fase de LaOF das nanopartículas em diferentes temperaturas de tratamento térmico.

	RT	300°C	400°C	500°C	600°C	700°C	800°C	900°C
Espaço de grupo	X	X	X	X	X	P 4/n mm	P 4/n mm	P 4/n mm
Tamanho do cristalito (nm)	X	X	X	X	X	30,509	37,197	41,634
Parâmetros de rede (Å)	X	X	X	X	X	a=3,803 b=3,803 c=5,722	a=3,794 b=3,794 c=5,714	a=3,772 b=3,772 c=5,702
Volume da célula (Å ³)	X	X	X	X	X	245,504	244,593	242,336
Densidade (g/cm ³)	X	X	X	X	X	5,908	5,936	6,006

Fonte: Autor.

A análise de identificação de fase realizada anteriormente, mostrou que a fase de LaOF é identificada apenas a partir da temperatura de 700 °C e como o refinamento é realizado a partir da identificação da fase, este não foi realizado para a temperatura de 600 °C. Para a fase de LaOF o tamanho do cristalito e a densidade dos cristalitos aumentam com o aumento da temperatura de tratamento, enquanto que os parâmetros de rede e o volume da célula unitária sofrem uma redução. Os valores obtidos para os tamanhos dos cristalitos de LaOF estão em acordo com os obtidos na literatura [104].

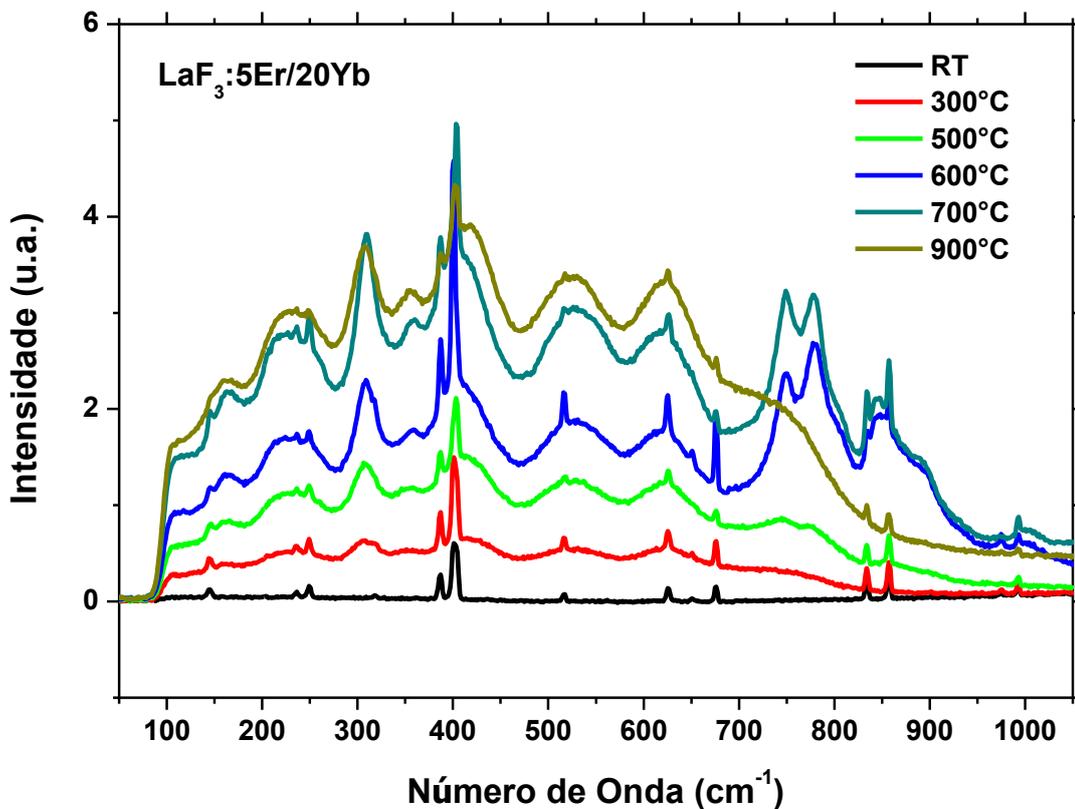
Constatamos que com o aumento da temperatura de tratamento térmico a cristalinidade dos nanocristais de LaF₃ é melhora de forma considerável, mas a partir de temperaturas de tratamento superiores a 500 °C temos a contaminação das amostras e o

surgimento da fase de LaOF. Assim, de acordo com os resultados de DRX a temperatura de tratamento em que temos as propriedades estruturais da matriz melhoradas e as suas características conservadas é a de 500 °C.

3.2.2 Espectroscopia Raman

A fim de obter informações acerca da energia de vibração de rede das nanopartículas de LaF_3 co-dopados com 5 mol% de Er^{3+} e 20 mol% de Yb^{3+} nas diferentes temperaturas de tratamento térmico (RT, 300, 400, 500, 600, 700, e 900 C), realizamos as medidas de espectroscopia Raman no intervalo entre 50 e 1050 cm^{-1} , os resultados estão apresentados na Figura 3.3. Os espectros Raman também possibilitam a obtenção de outras informações, como a identificação das fases cristalinas. Contudo, nessa dissertação estes foram utilizados somente observação da máxima energia de vibração de rede.

Figura 3.3: Espectros Raman dos nanocristais de LaF_3 co-dopados com 5 mol% de Er^{3+} e 20 mol% de Yb^{3+} para as temperatura de tratamento a 300°C, 400°C, 500°C e RT.



Fonte: Autor.

A máxima energia de vibração da rede, mais conhecida como máxima energia de fônon, é uma informação acerca da matriz hospedeira que possui grande importância na melhoria das emissões luminescentes, pois quanto menor a máxima energia de fônon da matriz, menor é a probabilidade de ocorrerem decaimentos não radiativos e como vimos na secção 2.2.1, isso acarreta em uma maior eficiência de emissões radiativas, que no caso se referem às emissões luminescentes. No caso da matriz de LaF_3 , investigada ao longo desse estudo, podemos observar pela Figura 3.3 que esta apresenta uma máxima energia de fônon em torno de 400 cm^{-1} , que condiz com os obtidos na literatura [103] e é considerado um valor pequeno, comparado com os obtidos para outras matrizes cristalinas [105, 108]. O que torna a matriz altamente recomendável, como hospedeira de íons TR, em pesquisas sobre materiais luminescentes.

Podemos observar, também, pela Figura 3.3 que a localização da máxima energia de fônon da matriz não é alterada pelo tratamento térmico e, de acordo com os resultados de DRX, pelo surgimento da fase cristalina de LaOF. Contudo, um aumento diretamente proporcional com a temperatura de tratamento térmico pode ser observado nas intensidades dos modos de vibração da rede.

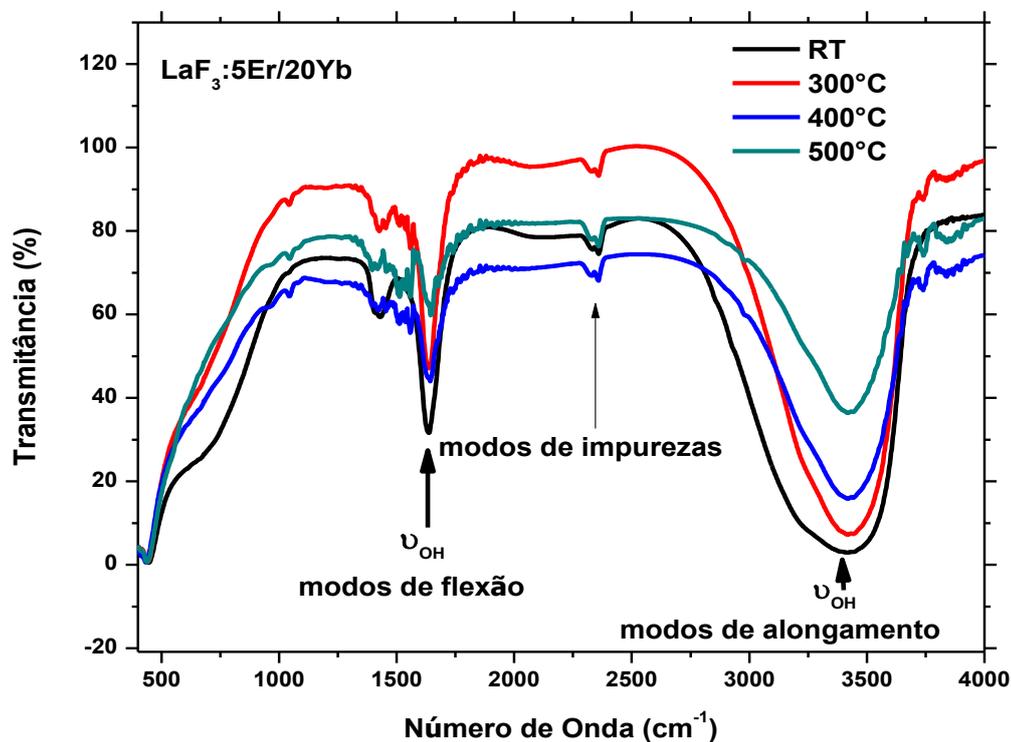
3.2.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

Para investigar os efeitos do surgimento da fase de LaOF sobre a absorção de radiação por parte de grupos funcionais na região do infravermelho, os resultados de FT-IR foram investigados levando em consideração os dados obtidos e apresentados na secção anterior. Foram analisados os nanocristais tratados termicamente em todas as temperaturas e não tratados no intervalo entre 400 e 4000 cm^{-1} . Como os nanocristais são preparados em água, é possível que as suas superfícies possam ficar cobertas por um grande número de grupos de hidroxilas, sejam estas quimicamente ligadas ou fisicamente adsorvidas à superfície e isso foi confirmado pelos espectros de FT-IR apresentados nas Figuras 3.4 e 3.5. A presença desses grupos de hidroxilas nos nanocristais os torna solúveis em água.

A Figura 3.4 apresenta os resultados de FT-IR para os nanocristais tratados termicamente nas temperaturas de 300 , 400 , 500°C e RT. Podemos observar duas bandas que se destacam ao longo dos espectros de FT-IR: uma banda de absorção larga em torno de 3451 cm^{-1} , a qual é associada aos modos de vibração por alongamento dos grupos de hidroxilas O-H; e uma banda mais estreita localizada em 1644 cm^{-1} , que pode ser atribuída aos modos de vibração por flexão das moléculas de H_2O . Além destes, também é possível notar a presença

de outras curvas de absorção que estão associadas a modos de impurezas na matriz devido ao equipamento de FT-IR.

Figure 3.4: Espectros de FT-IR de nanocristais de LaF_3 co-dopados com 5mol% de ErCl_3 e 20mol% de YbCl_3 para temperaturas de tratamento de 300°C, 400°C, 500°C e RT.

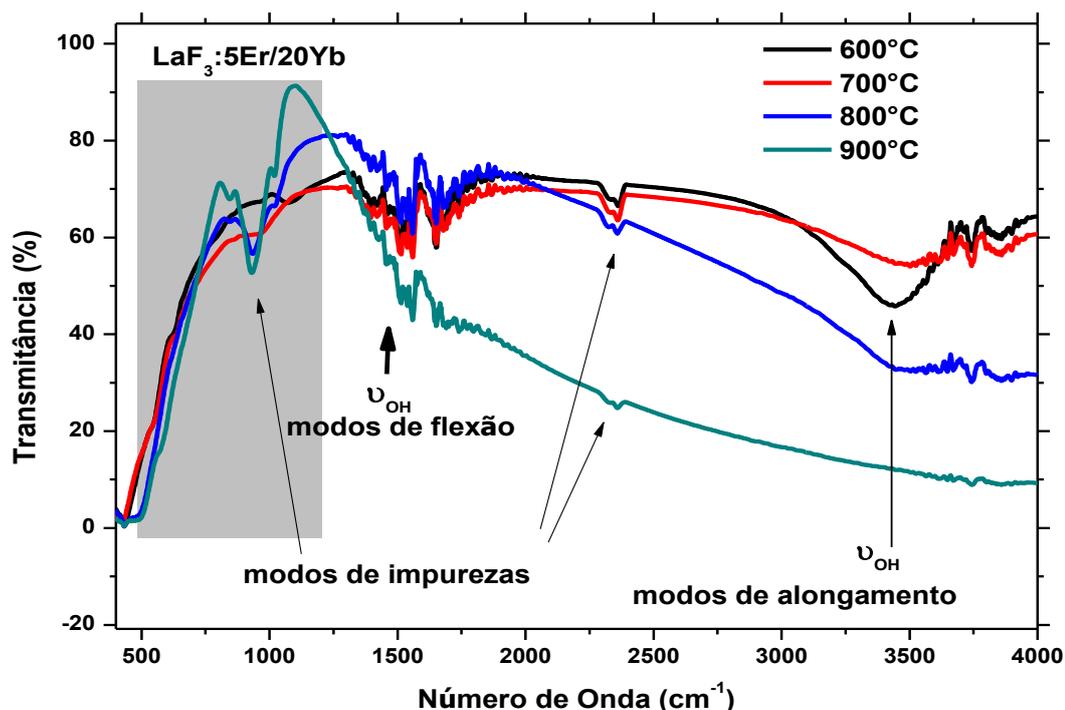


Fonte: Autor.

Com o aumento da temperatura de tratamento térmico podemos observar pela Figura 3.4, que as bandas identificadas sofrem uma redução na absorção por parte de seus grupos funcionais, de modo que em 500 °C temos a menor absorção por parte dos modos vibracionais de alongamento dos radicais O-H e de flexão das moléculas de H_2O .

Na Figura 3.5 temos os espectros de FT-IR para nanocristais tratados termicamente nas temperaturas de 600, 700, 800 e 900 °C. Como foi constatado na análise dos dados de DRX, acima da temperatura de tratamento de 600 °C temos a presença de duas fases, a fase primária de LaF_3 e a fase de LaOF , induzida pelo tratamento térmico.

Figura 3.5: Espectros de FT-IR de nanocristais de LaF_3 co-dopados com 5mol% de ErCl_3 e 20mol% de YbCl_3 para temperaturas de tratamento de 600, 700, 800 e 900 °C.



Fonte: Autor.

Pela Figura 3.5 temos que no tratamento térmico a 600 °C a banda de absorção referente aos modos de vibração por alongamento O-H continua presente, porém com uma absorção bem menor em relação à temperatura de 500 °C. O mesmo acontece para a absorção do modo de vibração por flexão da molécula H_2O , mas a redução é bem menor em relação à do O-H. A partir da temperatura de tratamento a 700 °C a absorção do modo de vibração por alongamento O-H é muito pequena e se torna praticamente extinta para as temperaturas de tratamento a 800 e 900 °C. A absorção do modo de vibração por flexão da molécula H_2O continua presente até a temperatura de 900 °C e também temos o surgimento de novos modos de impurezas.

Como vimos na seção 3.2.2, a energia de fônon, ou seja, a maior energia associada ao modo de vibração por alongamento dos radicais La-F é esperada na região de 400 cm^{-1} e, de acordo com os resultados, temos a confirmação dessa informação. Porém, uma vez que o espectro começa a partir de 400 cm^{-1} , não é possível observar, por completo, o modo de vibração do hospedeiro LaF_3 .

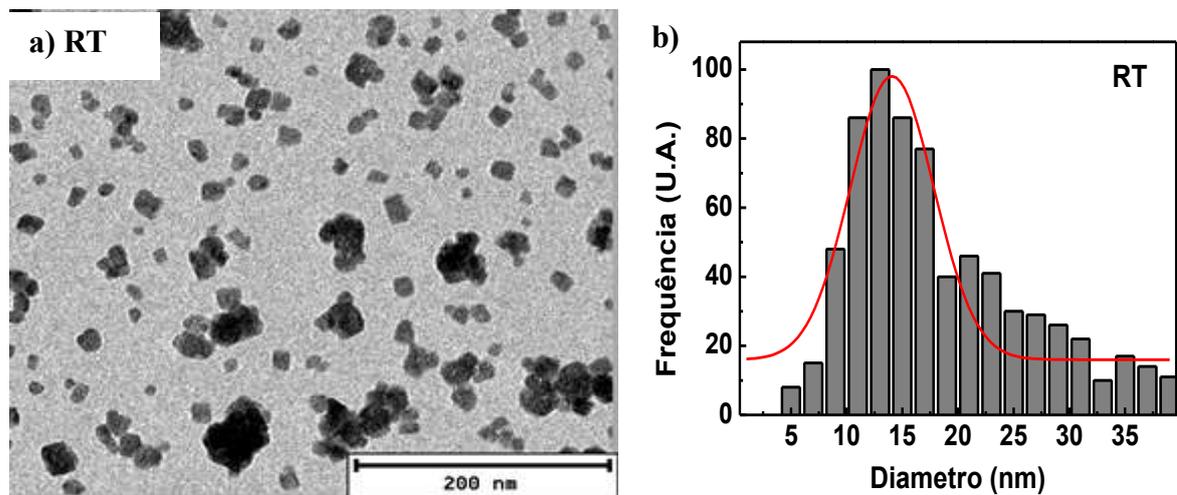
Os resultados de FT-IR mostraram que a intensidade da banda O-H diminuiu com o aumento da temperatura de tratamento e sendo extinta a partir da temperatura de 700 °C, como mostrado na Figura 3.4 e Figura 3.5. Mas, depois de 500 °C foi observado o surgimento

de modos vibracionais de impureza. Assim, a temperatura de tratamento que oferece uma melhor cristalinidade e menos contaminação é a de 500 °C.

3.2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

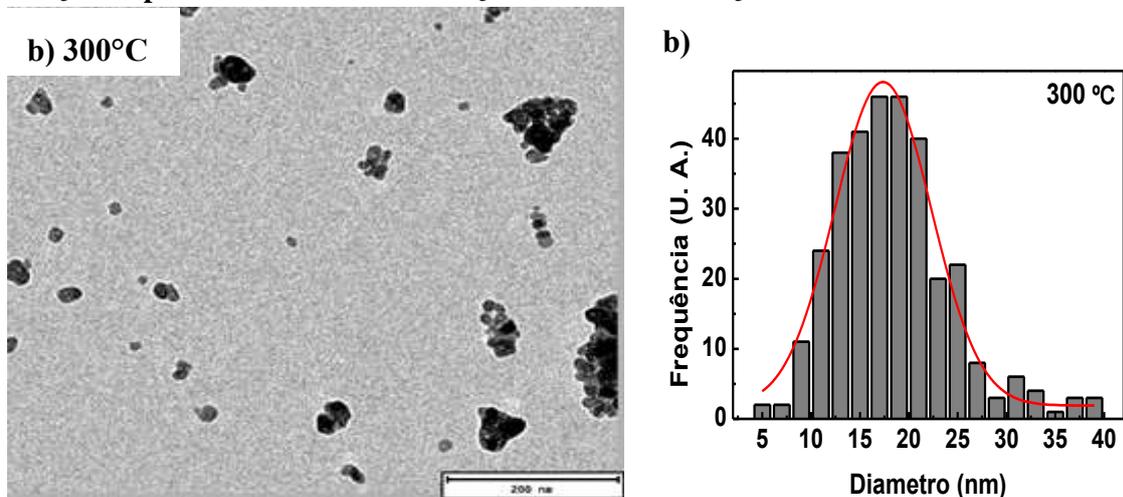
Foram realizadas observações por microscopia eletrônica de transmissão com o intuito de determinar a morfologia e o tamanho das nanopartículas em função do tratamento térmico. As Figuras 3.6 a e b e 3.7 a e b mostram as imagens de micrografias e a distribuição do tamanho das partículas para os nanocristais de $\text{LaF}_3\text{:Er/Yb}$, sem tratamento térmico (Figura 3.6) e com tratamento à 300 °C (Figura 3.7), respectivamente.

Figura 3.6: a) Imagens de MET e b) distribuição do tamanho das partículas para nanocristais de LaF_3 co-dopados com 5mol% de ErCl_3 e 20mol% de YbCl_3 não tratados termicamente.



Fonte: Autor

Figura 3.7: a) Imagens de MET e b) distribuição do tamanho das partículas para nanocristais de LaF_3 co-dopados com 5mol% de ErCl_3 e 20mol% de YbCl_3 tratados termicamente a 300 °C.



Fonte: Autor

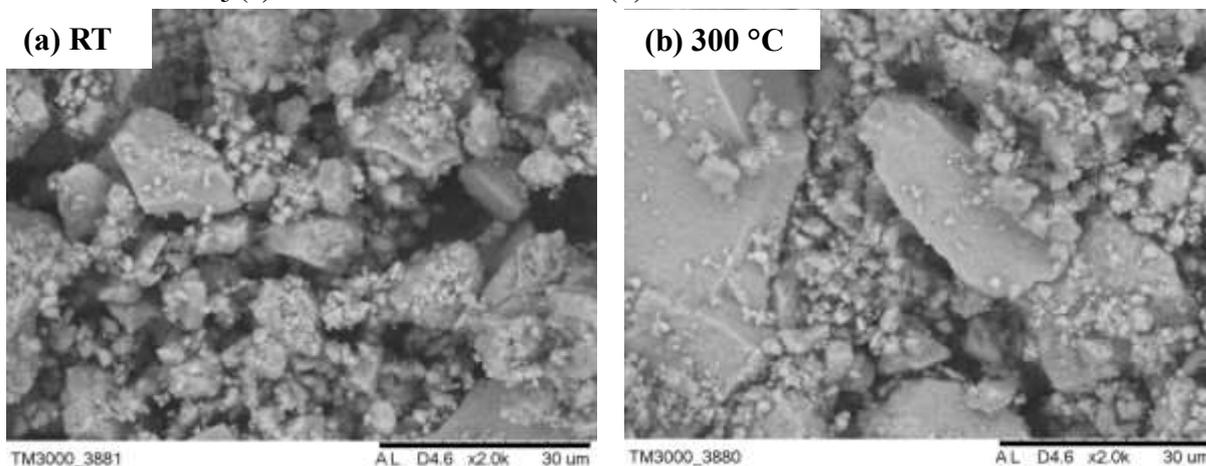
A partir das Figuras 3.6 a e b podemos observar que as partículas de $\text{LaF}_3\text{:Er/Yb}$ apresentam os tamanhos médios variando entre 7 e 40 nm, mas com uma maior predominância entre 10 e 15 nm. Para as amostras tratadas termicamente a $300\text{ }^\circ\text{C}$ os tamanhos médios apresentaram a mesma variação, mas a maior predominância, desta vez, se encontra entre 15 e 20 nm. Estes valores de tamanho de partículas configuram que nossas amostras estão predominantemente na escala nano o que nos possibilita afirmar que estamos trabalhando com nanocristais. Para ambas as temperaturas analisadas não é possível identificar uma forma predominante das partículas.

3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia Dispersiva de Raios-X (EDX)

Para investigar as características acerca da morfologia de superfície dos nanocristais, utilizou-se da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Para os nanocristais tratados em todas as temperaturas. Além da morfologia da superfície, as imagens de MEV permitiram obter informações da proporção atômica e de massa dos elementos presentes nos nanocristais por meio da Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios – X (Energy Dispersion X-Ray EDX).

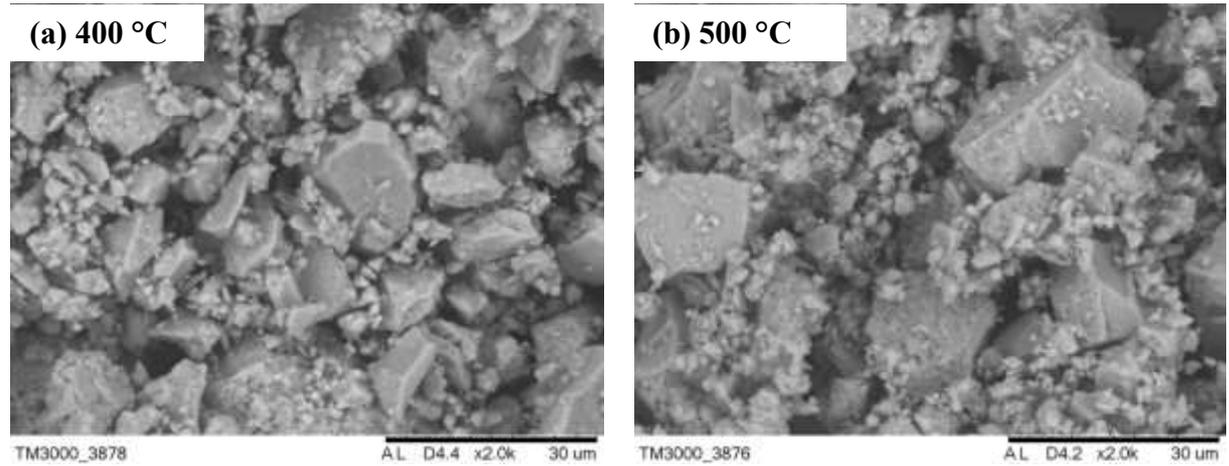
As Figuras 3.8 (a) e (b), 3.9 (a) e (b), 3.10 (a) e (b) e 3.11 (a) e (b) apresentam as imagens de MEV obtidas para os nanocristais de LaF_3 , respectivamente, não tratados (RT) e tratados termicamente a 300 , 400 , 500 , 600 , 700 , 800 e $900\text{ }^\circ\text{C}$. No intuito de analisar as imagens de forma comparativa, foram mantidos os mesmos parâmetros no equipamento para todas as medidas. As escalas das medidas foram fixadas em $30\text{ }\mu\text{m}$.

Figura 3.8 Imagens de MEV para nanocristais de LaF_3 co-dopados com 5mol% de ErCl_3 e 20mol% de YbCl_3 (a) sem tratamento térmico e (b) tratada termicamente a $300\text{ }^\circ\text{C}$.



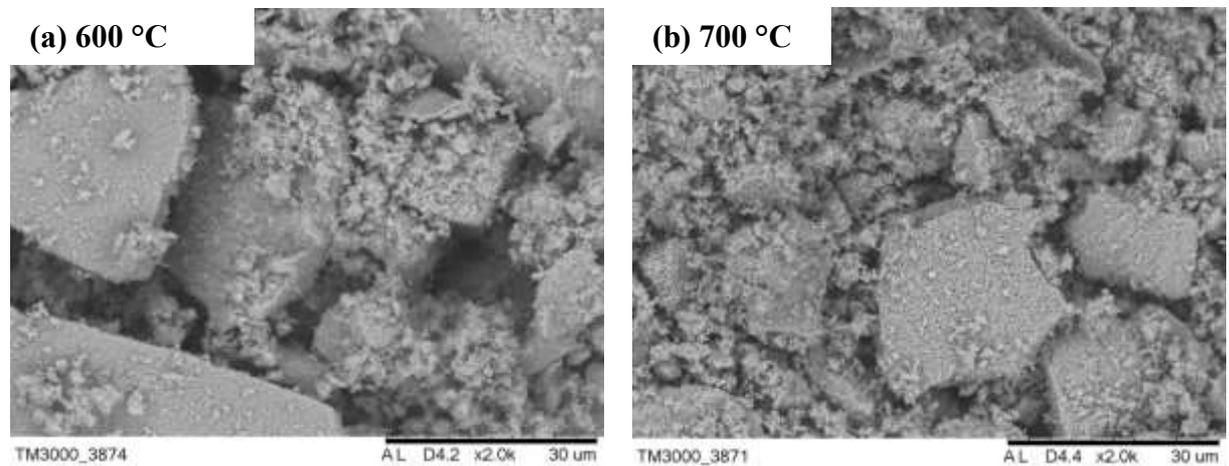
Fonte: Autor.

Figura 3.9: Imagens de MEV para nanocristais de LaF_3 co-dopados com 5mol% de ErCl_3 e 20mol% de YbCl_3 tratados termicamente a (a) 400°C e (b) 500°C.



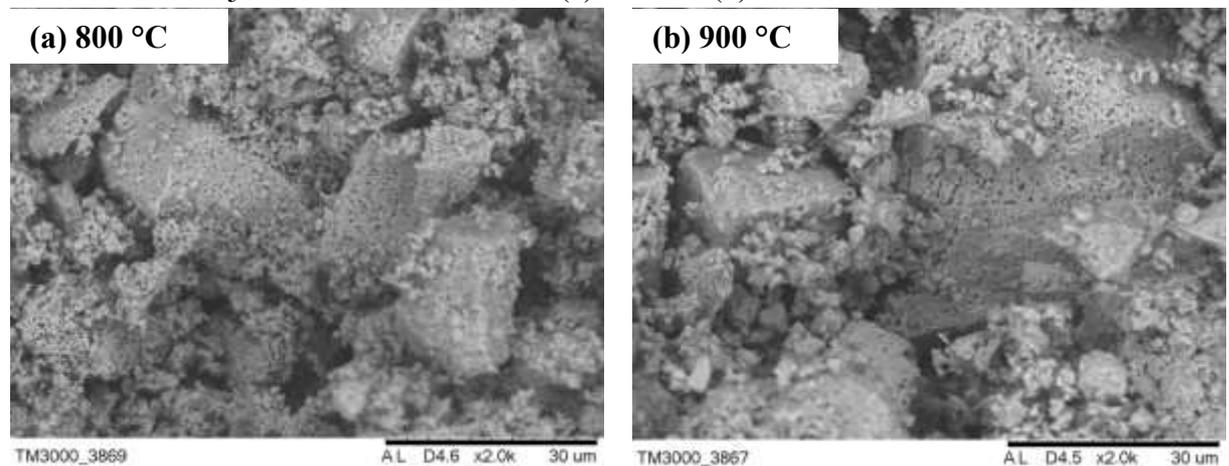
Fonte: Autor.

Figura 3.10: Imagens de MEV para nanocristais de LaF_3 co-dopados com 5mol% de ErCl_3 e 20mol% de YbCl_3 tratados termicamente a (a) 600°C e (b) 700°C.



Fonte: Autor.

Figura 3.11: Imagens de MEV para nanocristais de LaF_3 co-dopados com 5mol% de ErCl_3 e 20mol% de YbCl_3 tratados termicamente a (a) 800 °C e (b) 900 °C.

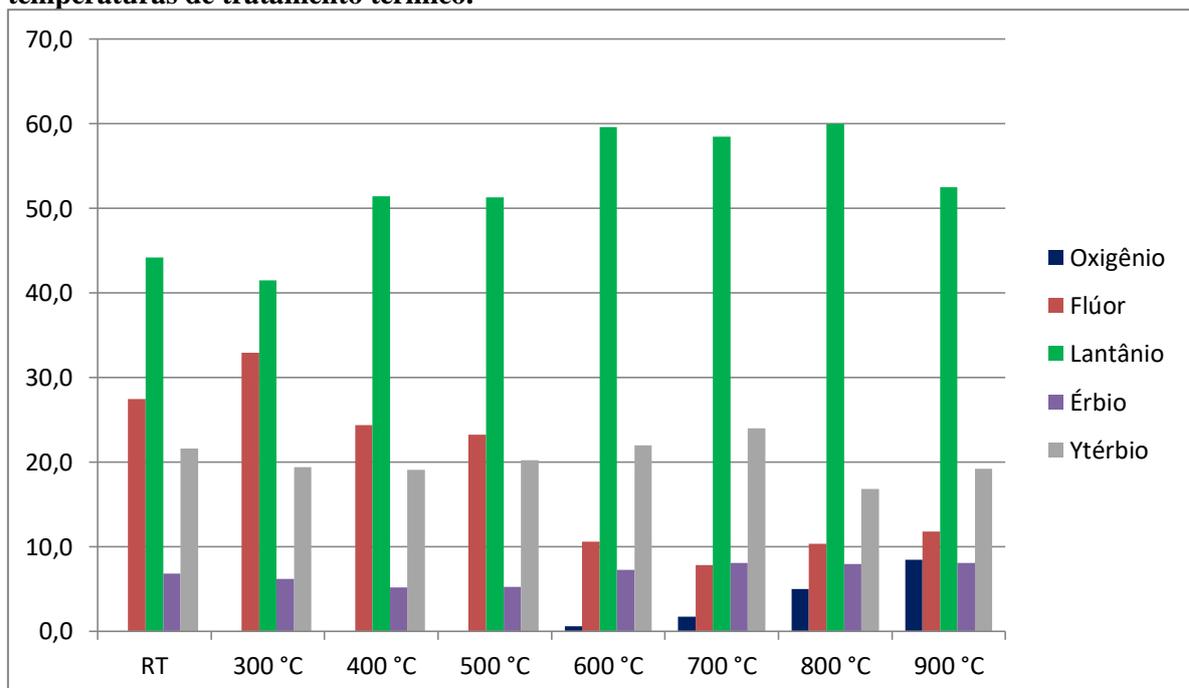


Fonte: Autor.

As imagens de MEV mostram que para a amostra não tratada termicamente (em RT) a superfície do cristalito é mais irregular e visualmente rugosa. Com o tratamento térmico a 300 °C, podemos notar que as superfícies dos cristais são visualmente melhoradas, com uma redução da aparência rugosa, de modo que em 500 °C, as superfícies dos cristais são muito bem definidas. Essa melhoria na morfologia da superfície dos nanocristais está intimamente associada à melhoria da cristalinidade das nanopartículas. Contudo para a temperatura de 600 °C a superfície dos nanocristais apresenta uma porosidade que, segundo A. K. Singh *et al.* [102], está associada à evaporação de flúor na forma ionizada (F^-) do nanocristais. A porosidade identificada nas imagens de MEV para a amostra tratada a 600 °C torna-se maior e mais evidente para as temperaturas de 700, 800 e 900 °C. Para altas temperaturas também se observou um aumento da aglomeração granular dos cristais.

Após realizarmos a análise da morfologia da superfície dos cristais, foram executadas medidas de EDX para identificar a constituição atômica e suas respectivas proporções nos nanocristais. A Figura 3.12 apresenta os valores dessas proporções em termos de peso%.

Figura 3.12: Proporções em Peso% dos elementos constituintes dos nanocristais para todas as temperaturas de tratamento térmico.



Fonte: Autor.

As análises da constituição atômica comprovaram a presença do Oxigênio para temperaturas superiores a 500 °C, assim como o aumento na sua concentração para temperatura de tratamento mais elevadas e uma redução na concentração de Flúor.

Assim, em acordo com o que foi observado através das análises de DRX e FT-IR, a análise das medidas de EDX também indicam uma alteração na estrutura dos nanocristais que, como vimos, está associada à contaminação por O₂ e formação da fase de LaOF. Por fim, as análises dos resultados de DRX, FT-IR e MEV indicam que a temperatura de tratamento em que temos a melhor estrutura cristalina dos nanocristais de LaF₃ é 500°C.

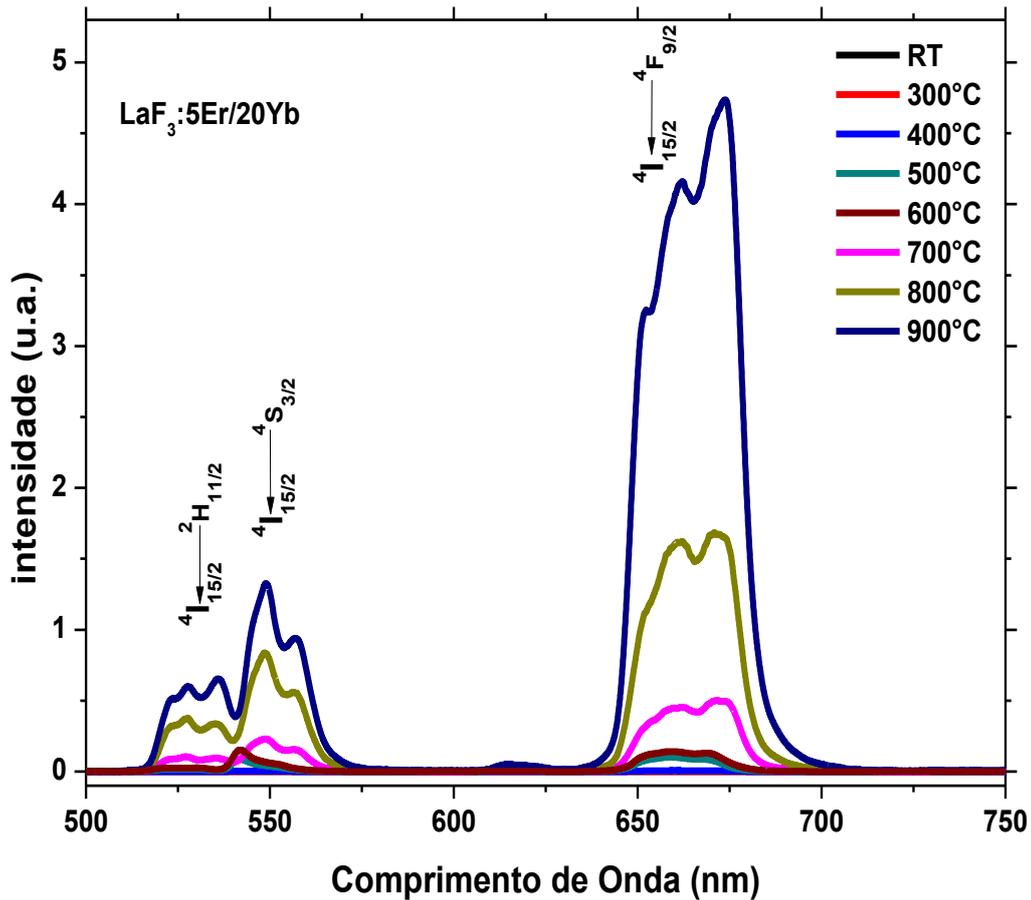
3.3 Caracterização Espectroscópica

A caracterização espectroscópica foi realizada através das análises dos espectros de emissão das nanopartículas de LaF₃ co-dopadas com 5 mol% de ErCl₃ (Er³⁺) e 20 mol% de YbCl₃ (Yb³⁺). Foram estudadas as emissões das nanopartículas tratadas termicamente em todas as temperaturas e não tratada. Devido à vasta gama de emissões que estas nanopartículas apresentam, analisamos duas regiões espectrais: no visível de 500 a 750 nm e no infravermelho de 1400 a 1700 nm.

3.3.1 Emissão por CAE no Visível

Todos os resultados de luminescência por Conversão Ascendente de Energia (CAE) desta parte da análise foram obtidos a partir de nanocristais de LaF₃:5%Er³⁺/20%Yb³⁺ excitados com um laser contínuo (CW) de diodo com $\lambda = 976$ nm e potência de ~490 mW. Esses espectros podem ser observados na Figura 3.13, onde é possível identificar três bandas de emissão na região visível com picos em torno de 523, 545 e 660 nm devidos, respectivamente, às transições $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e características do íon de Er³⁺. Esses resultados mostram a influência da temperatura de tratamento térmico sobre a emissão luminescente de nanopartículas de fluoreto de lantânio co-dopadas com 20 mol% de Yb³⁺ e 5 mol% de Er³⁺.

Figura 3.13: Espectros de emissão por CAE para nanocristais de LaF_3 co-dopados com 5 mol% de ErCl_3 e 20 mol% de YbCl_3 tratados termicamente a 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 °C e RT.

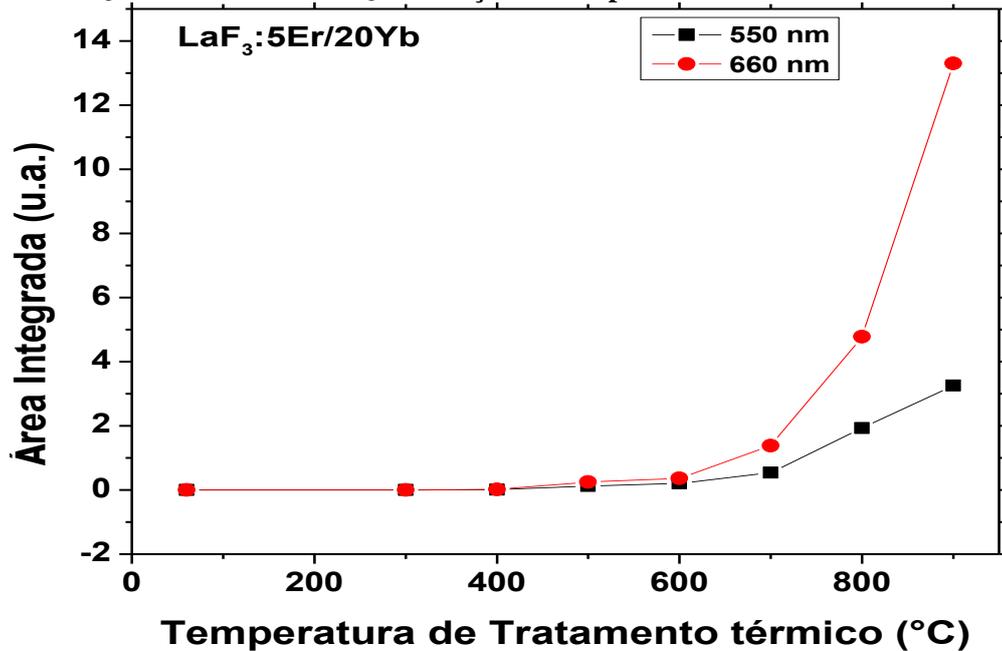


Fonte: Autor.

A partir da Figura 3.13 é possível observar que, para altas temperaturas, as emissões luminescentes apresentadas pelas nanopartículas aumentam, porém, como estas emissões são muito intensas é difícil analisar o efeito exato do tratamento térmico para temperaturas inferiores a 700 °C. Na tentativa de compreendermos a influência do tratamento térmico, integramos a área abaixo da curva das emissões nas regiões do verde (510 - 580 nm) e do vermelho (630 - 700 nm) e em seguida colocadas em função da temperatura de tratamento térmico, como pode ser observado na Figura 3.14.

Nota-se claramente na Figura 3.14 que a intensidade de emissão aumenta fortemente com a temperatura de tratamento, enquanto que a amostra sem tratamento térmico praticamente não apresenta emissão por CAE. Por outro lado, a amostra tratada a 900°C apresenta a emissão mais forte, inclusive mais que a amostra LaF_3 ótima, que é a tratada a 500°C.

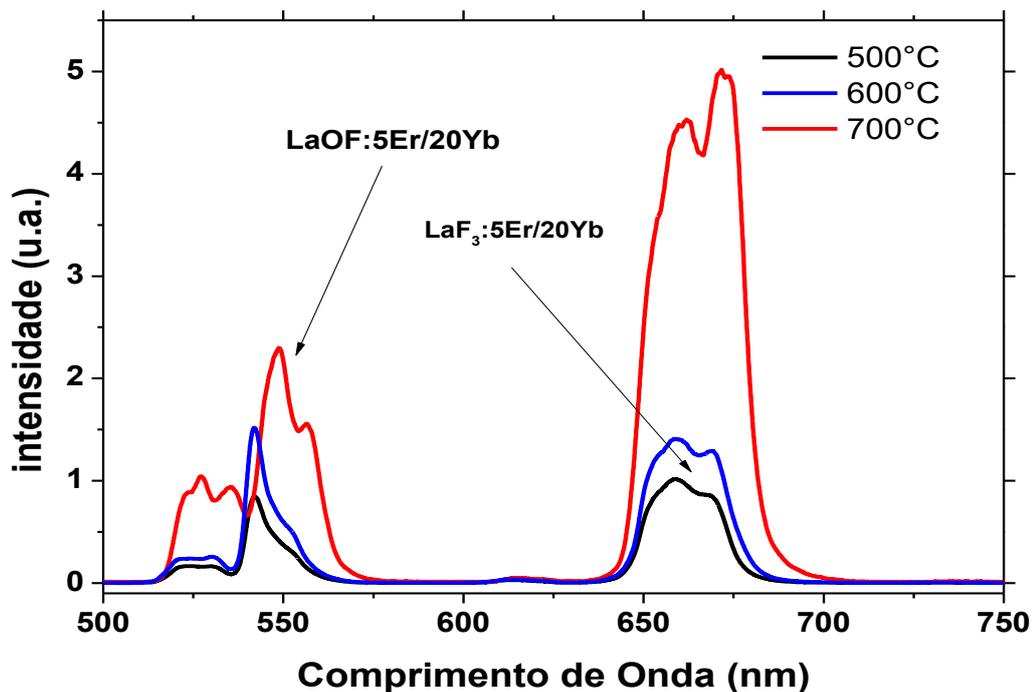
Figura 3.14: Área integrada dos espectros de emissão dos nanocristais de LaF_3 co-dopados com 5 mol% de ErCl_3 e 20 mol% de YbCl_3 em função da temperatura de tratamento.



Fonte: Autor.

No entanto, como já mencionado, para temperaturas acima de 500°C não temos mais a fase pura de LaF_3 e inclusive, a partir de certa temperatura, especificamente 600°C , o espectro é alterado em forma, como mostrado na Figura 3.15.

Figura 3.15: Espectros de emissão por CAE para nanocristais de LaF_3 co-dopados com 5 mol% de ErCl_3 e 20 mol% de YbCl_3 tratados termicamente em 500°C , 600°C e 700°C .

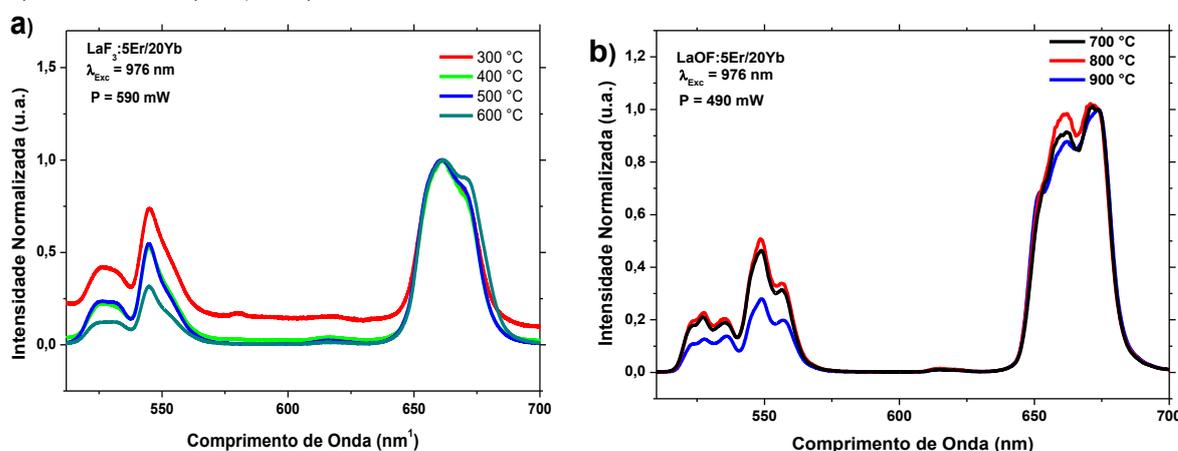


Fonte: Autor.

Como foi observado nas análises de DRX, a partir da temperatura de 600 °C o tratamento térmico começa a alterar a estrutura da matriz LaF₃ por contaminação por O₂ presente da atmosfera. Como resultado, observa-se um espectro com bandas mais largas que devem originar-se da interação da nova matriz (LaOF) com os íons dopantes. Portanto, a temperatura mais indicada para realizar o tratamento térmico em nanocristais de LaF₃ co-dopados com os íons TR Er³⁺ e Yb³⁺, e com o propósito de otimizar a luminescência por CAE do infravermelho para o visível, sem que a estrutura seja alterada, é 500 °C, pois embora o tratamento na temperatura de 600 °C apresenta emissões mais intensas e curvas de emissão muito similares as das amostras tratadas com temperaturas inferiores, temos a partir dos resultados de DRX que as alterações começam a surgir nessa temperatura, ou seja, 600 °C representa uma temperatura de transição para a estrutura da matriz hospedeira e por isso esta não é a mais indicada.

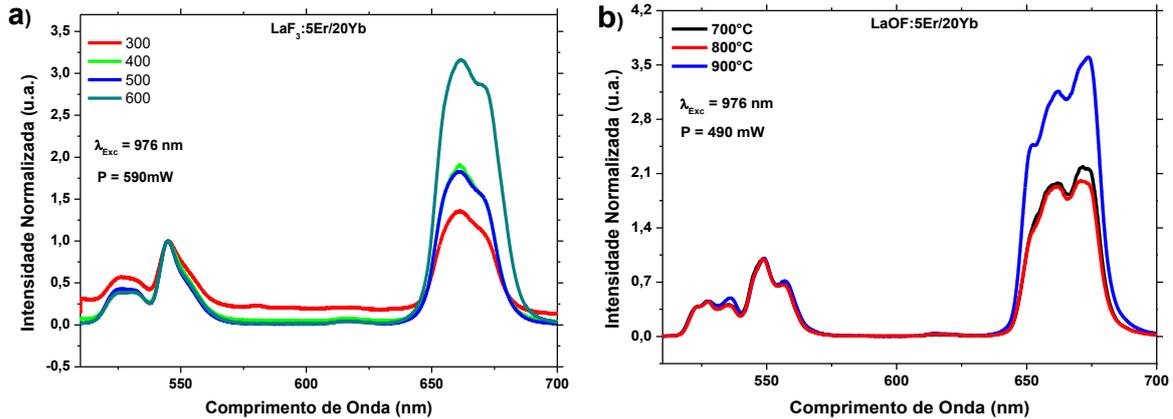
Para investigar a influência do tratamento térmico sobre cada uma das bandas de emissão do visível, normalizamos os espectros de luminescência sobre cada uma dessas bandas (verde e vermelha). Contudo, tendo sido observado que as amostras tratadas em temperatura inferiores a 500 °C, a emissão é muito pequena e por isso apresentam muito ruído, foram realizadas medidas com potência de 590 mW para as amostras tratadas nas temperaturas de 300, 400, 500 e 600 °C, e para as amostras tratadas em 700, 800 e 900 °C foram utilizados os dados dos resultados apresentados anteriormente. Esses resultados estão apresentados nas Figuras 3.16(a) e (b) e 3.17 (a) e (b).

Figure 3.16: Espectros de emissão por CAE normalizados na banda do vermelho para nanocristais de LaF₃ co-dopados com 5 mol% de ErCl₃ e 20 mol% de YbCl₃ tratados em, a) 300, 400, 500 e 600 °C, e b) 700, 800 e 900 °C



Fonte: Autor.

Figure 3.17: Espectros de emissão por CAE normalizados na banda do verde para nanocristais de LaF_3 co-dopados com 5 mol% de ErCl_3 e 20 mol% de YbCl_3 tratados em, a) 300, 400, 500 e 600 °C, e b) 700, 800 e 900 °C

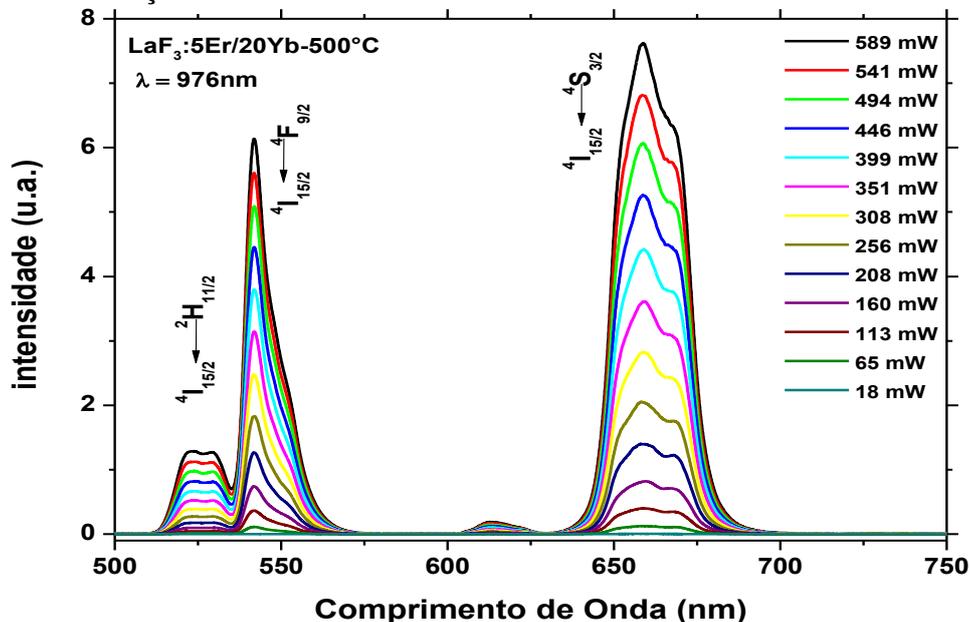


Fonte: Autor.

A partir da Figura 3.16, podemos observar que a intensidade da banda de emissão luminescente na região do verde, devido às transições $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ e $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Enquanto que a banda de emissão na região do vermelho, devido à emissão e $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, aumenta como pode ser constatado pela Figura 3.17.

A Figura 3.18, apresenta os espectros de emissão luminescente das amostras tratadas a 500 °C para diferentes potências de bombeio do laser em 976 nm. Nessa figura é possível observar que a intensidade da emissão por CAE é proporcional a potências de bombeio do laser.

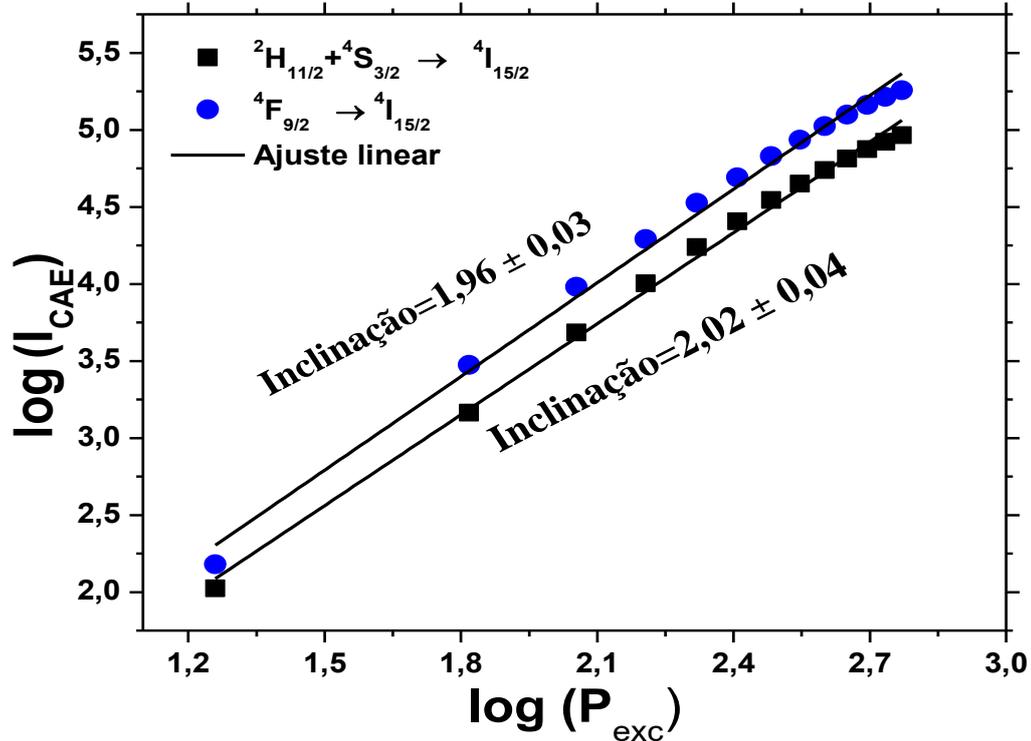
Figura 3.18: Espectros de emissão por CAE da amostra $\text{LaF}_3:5\%\text{Er}^{3+}/20\%\text{Yb}^{3+}$ para várias potências de excitação do laser cw de diodo em 976 nm.



Fonte: Autor.

Para identificarmos a origem das emissões por CAE envolvidas nas emissões luminescentes dos nanocristais estudados, investigamos a dependência das intensidades das bandas na região do verde (510 - 580 nm) (${}^2H_{11/2} + {}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) e no vermelho (630 - 700 nm) (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) com a potência de bombeio e o resultado é apresentado na Figura 3.19.

Figura 3.19: Log-Log das intensidades de emissão versus a potência de excitação em 976 nm.

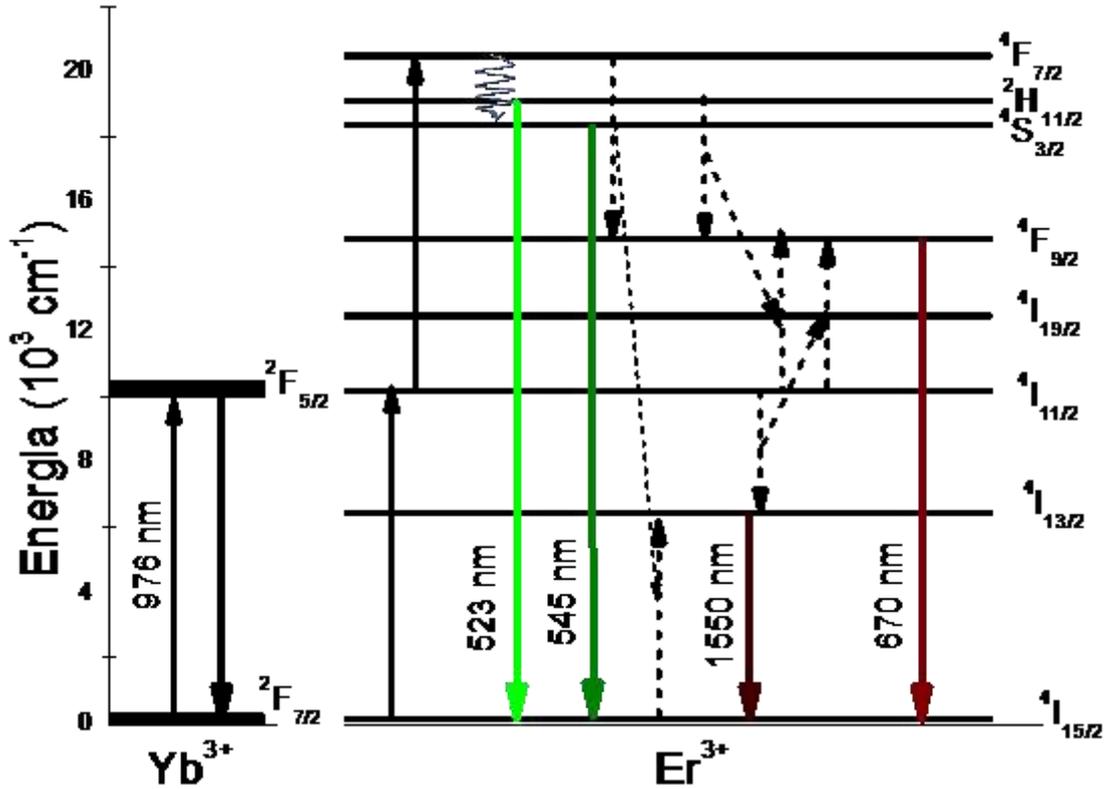


Fonte: Autor.

A partir da Figura 3.19, o coeficiente angular das curvas são aproximadamente 2 em ambos os casos. Como foi explicado na seção 1.2.2., este coeficiente representa o número de fótons absorvidos por cada fóton gerado, ou seja, o número de fótons envolvidos no processo de CAE. Portanto, dois fótons da excitação são necessários para gerar essas emissões, o que já é bem conhecido na literatura para sistemas co-dopados com Yb/Er. Em outras palavras, o íon Yb^{3+} absorve a radiação de bombeio e transfere energia para o Er^{3+} em dois passos, populando o nível ${}^4F_{7/2}$ do Er^{3+} . Desse nível ocorre decaimento por multifônons para os níveis emissores ${}^2H_{11/2}$ e ${}^4S_{3/2}$, gerando as emissões em torno de 530 e 545 nm. Já a emissão em 670 nm têm algumas possibilidades de origens. A primeira seria o decaimento por multifônons do nível ${}^4S_{3/2}$ para o ${}^4F_{9/2}$, e desse último gerando a emissão no vermelho. No entanto, a energia máxima de fônons da matriz LaF_3 é muito pequena de forma que o gap de energia ${}^4S_{3/2} - {}^4F_{9/2}$ reduz e muito a probabilidade dessa transição por multifônons. Uma outra rota de popular o

nível $^4F_{9/2}$ é por meio de transferência de energia entre íons de Er^{3+} e é isso que deve estar ocorrendo, pois ela é favorecida pela alta concentração de íons de Er^{3+} na matriz (5mol%). As principais rotas de transferências de energia que populam o nível $^4F_{9/2}$ são apresentadas na Figura 3.20.

Figure 3.20: Esquema do mecanismo de CAE por TE para os íons Yb^{3+} e Er^{3+} .

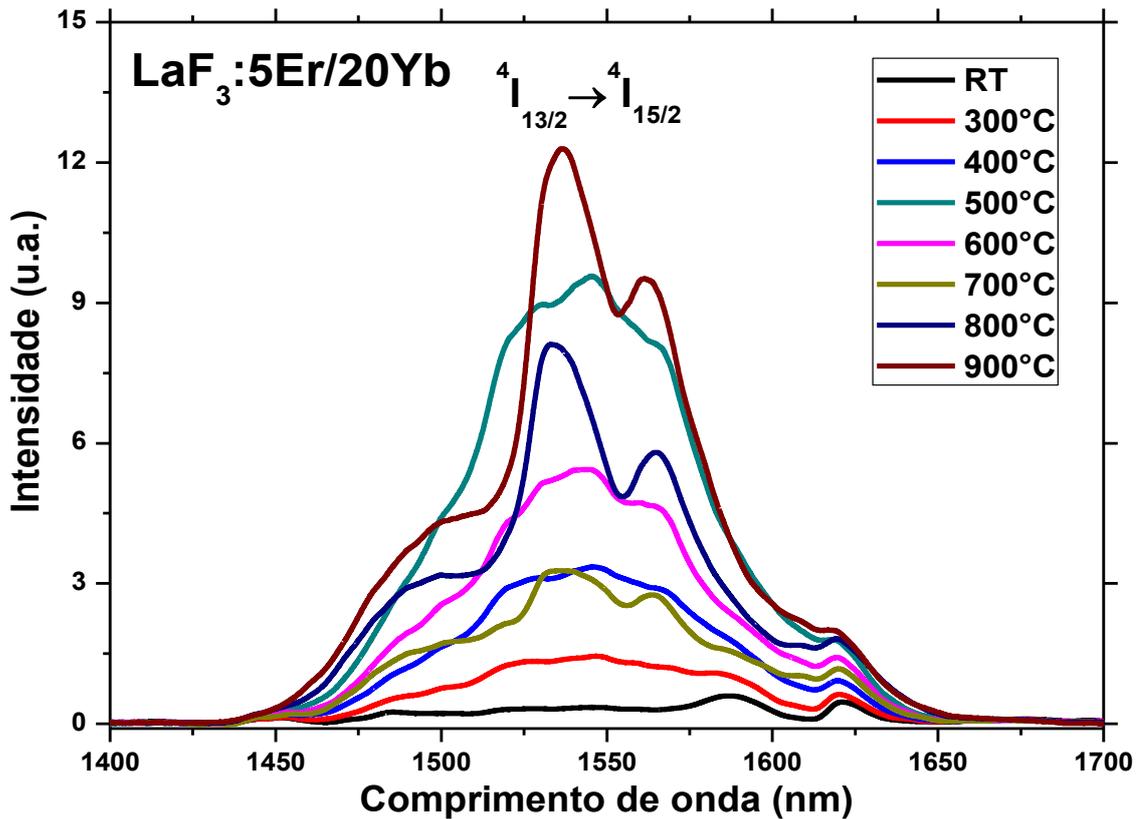


Fonte: Autor.

3.3.2 Emissão por CDE no infravermelho próximo

O estudo da emissão por conversão descendente de energia (CDE) no infravermelho próximo para as nanopartículas de $\text{LaF}_3:5\%\text{Er}^{3+}/20\%\text{Yb}^{3+}$, com e sem tratamento térmico foi realizado usando a mesma excitação e potência de bombeio utilizada nas medidas na região do visível. A emissão observada em torno de 1550 nm nos espectros apresentados pela Figura 3.19 correspondem à transição do estado excitado $^4I_{13/2}$ para o estado fundamental $^4I_{15/2}$ do íon de Er^{3+} , como também esquematizado e mostrado na Figura 3.20

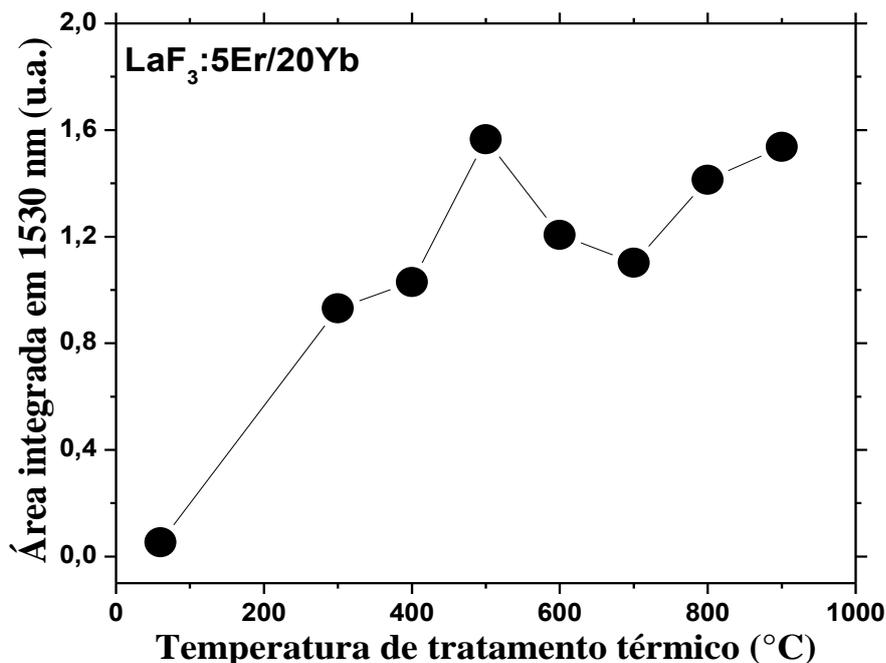
Figure 3.21: Espectros de emissão por CDE para nanocristais de LaF_3 co-dopados com 5 mol% de ErCl_3 e 20 mol% de YbCl_3 tratados termicamente a 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 °C e RT (60 °C).



Fonte: Autor.

Na Figura 3.21 é possível observar que, para os tratamentos em altas temperaturas a luminescência dos nanocristais de LaF_3 co-dopados com Er^{3+} e Yb^{3+} não é muito superior às dos nanocristais tratados em temperaturas inferiores. Assim como nas emissões no visível, as emissões no infravermelho apresentam uma alteração na forma da curva de emissão para temperaturas de tratamento superiores a 600 °C. Para facilitar a análise visual da influência do tratamento térmico sobre a emissão, calculamos a área integrada abaixo de cada curva e colocamos em função da temperatura de tratamento térmico, como pode ser observado na Figura 3.22.

Figura 3.22: Intensidade integrada da emissão por CDE em 1550 nm em função da temperatura de tratamento térmico, para os nanocristais de LaF_3 co-dopados com 5 mol% de ErCl_3 e 20 mol% de YbCl_3 .



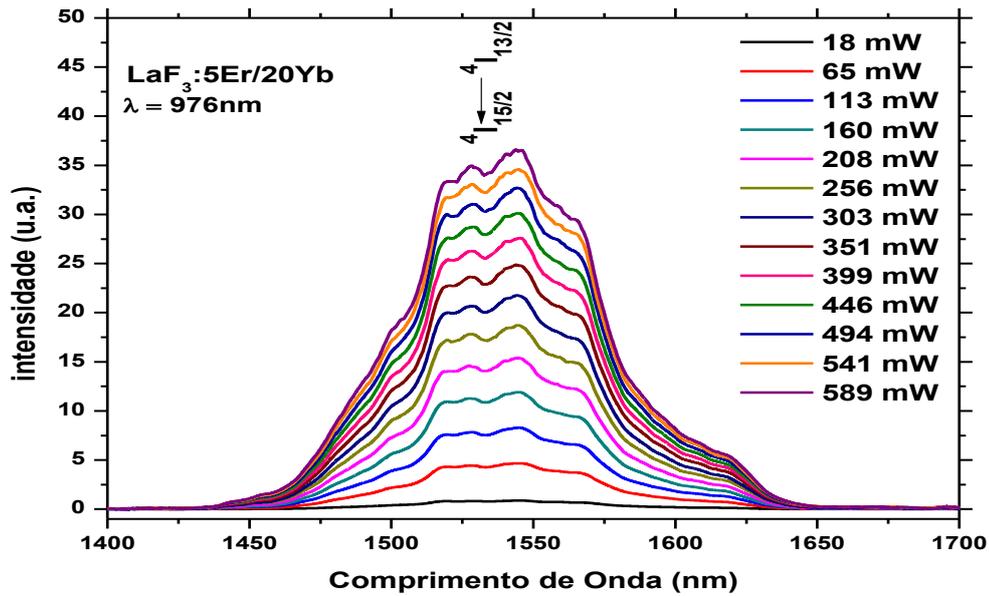
Fonte: Autor.

Pela Figura 3.22, podemos observar que a intensidade da emissão luminescente no infravermelho próximo sofre um aumento com o tratamento térmico até a temperatura de 500 °C, começando a reduzir na temperatura de tratamento de 600 °C até 700 °C e voltando a crescer novamente com a temperatura de tratamento de 800 °C até atingir um novo máximo na intensidade da emissão para a temperatura de 900 °C. Levando em conta os resultados obtidos anteriormente, podemos afirmar que para a emissão no infravermelho próximo temos a existência de dois máximos na intensidade luminescente, um associado à fase de LaF_3 , em 500°C, e outro a fase de LaOF , em 900°C. Esse comportamento está associado à alteração na estrutura da matriz e sua interação com os íons dopantes.

Assim, para a emissão no infravermelho próximo, a temperatura mais indicada para realizar o tratamento térmico em nanocristais de LaF_3 co-dopada com os íons TR de Er^{3+} e Yb^{3+} , no intuito de otimizar a luminescência, mantendo as características estruturais da matriz, é 500°C.

Na Figura 3.23, apresentamos a dependência da emissão luminescente por CDE no infravermelho próximo com a potência de bombeio de um laser de díodo em 976 nm, onde é possível observar que a emissão aumenta com a potência de bombeio.

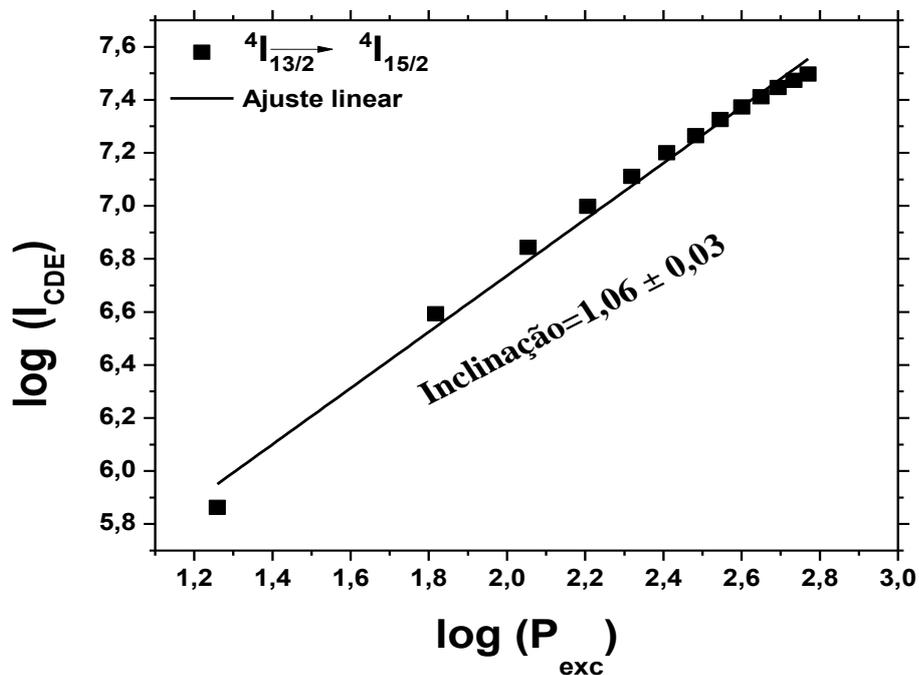
Figura 3. 23: Espectros de emissão para várias potência de excitação da luminescência por CDE do nanocristal de $\text{LaF}_3:5\%\text{Er}^{3+}/20\%\text{Yb}^{3+}$.



Fonte: Autor

Novamente, para investigar o processo de CDE envolvido na emissão, analisamos a dependência da intensidade da banda de emissão em torno de 1530 nm (${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) com a potência de bombeio e como é possível observar na Figura 3.24 o coeficiente angular da curva é aproximadamente 1, indicando o envolvimento de um único fóton absorvido no processo de excitação.

Figura 3. 24: Log-Log da área integrada de emissão em 1530 nm versus a potência de excitação do laser cw de diodo em 976 nm.



Fonte: Autor

3.4 Conclusões do Capítulo

Ao longo deste capítulo investigamos a influência do tratamento térmico sobre as propriedades estruturais e ópticas de nanocristais de LaF_3 co-dopados com 5 mol% de ErCl_3 (Er^{3+}) e 20 mol% de YbCl_3 (Yb^{3+}), com o objetivo de obter uma temperatura de tratamento que maximize as propriedades luminescentes desses nanocristais. Para isso as amostras foram tratadas nas temperaturas de 300, 400, 500, 600, 700, 800 e 900 °C, e uma foi mantida sem tratamento térmico para efeitos de comparação,

As análises, acerca da estrutura das amostras, realizadas através das técnicas de DRX, FT-IR e MEV indicaram que os nanocristais sofrem uma melhora de suas propriedades cristalinas conforme usa-se maiores temperatura de tratamento térmico. Contudo após a temperatura de 500 °C foi observado alterações na estrutura do material.

Os resultados de DRX mostraram uma alteração na estrutura da fase matriz de LaF_3 a partir da temperatura de tratamento de 600 °C, que está associada a contaminação da matriz por O_2 e o surgimento de uma nova fase, identificada como sendo de LaOF, de maneira que na temperatura de tratamento de 900 °C, temos unicamente a presença desta fase. Através do refinamento realizado com os dados de DRX observamos que o aumento da temperatura de tratamento térmico provoca um aumento no tamanho do cristalito formado pelos cristais.

Através das medidas de espectroscopia Raman, identificamos a máxima energia de fônon dos nanocristais em torno de 400 cm^{-1} .

As medidas de FT-IR indicaram uma redução nas bandas de absorção por parte dos modos de vibração por alongamento das hidroxilas O-H, em torno de 3451 cm^{-1} e de flexão das moléculas de H_2O , em torno de 1644 cm^{-1} , até a temperatura de tratamento de 500 °C. A partir da temperatura de tratamento de 600 °C temos o surgimento de modos de impureza que configuram a alteração na estrutura da matriz.

As imagens de MEV mostraram que a superfície do cristal é diretamente afetada pelo tratamento térmico, de modo que para temperaturas de tratamento superiores a 500 °C surgem porosidades na superfície dos cristalitos que caracterizam a alteração na estrutura do material.

Assim, a análise estrutural da influência da temperatura de tratamento térmico sobre a matriz hospedeira indicou que tem uma melhoria da matriz até a temperatura de 500°C, pois acima dessa temperatura, a matriz sofre uma contaminação por O_2 presente na atmosfera do tratamento.

Os estudos das emissões luminescentes por CAE e CDE mostraram que as emissões são diretamente afetadas pelo tratamento térmico. Observamos que as emissões na região do

visível por CAE aumentam conforme a temperatura de tratamento aumenta, mas quando normalizamos os espectros de emissão sobre cada uma das bandas separadamente, notamos que as emissões na região do verde diminuem, enquanto que as do vermelho aumentam com o tratamento térmico. Além disso, para os tratamentos térmicos acima de 600°C nota-se uma alteração na forma da curva. Para as emissões na região do infravermelho próximo por CDE temos que as emissões aumentam com a temperatura de tratamento até 500°C. Acima desta temperatura, as emissões começam a diminuir até atingir um mínimo em 700°C e voltam a aumentar, tendo um novo máximo em 900°C. As alterações que foram observadas nas emissões para temperatura superiores a 500°C, concluídas pelas análises estruturais, indicam uma alteração na matriz hospedeira e da interação desta com os íons dopantes.

Assim temos que a temperatura de tratamento que maximiza as características estruturais e espectroscópicas dos nanocristais de $\text{LaF}_3:5\% \text{Er}^{3+}/20\% \text{Yb}^{3+}$ é a de 500°C.

4 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE Er^{3+} SOBRE AS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E LUMINESCENTES DE NANOPARTÍCULAS DE LaF_3 CO-DOPADAS COM Er^{3+} E Yb^{3+}

4.1 Introdução

Nanocristais co-dopados com íons de Er^{3+} e Yb^{3+} apresentam aplicações em diversas áreas [110-118], possivelmente devido principalmente ao grande número de bandas de emissão que o íon Er^{3+} apresenta quando excitado por laser em comprimento de onda específico, e isso tem levado a um constante aumento nas pesquisas científicas de tais materiais. Assim, o estudo da influência da concentração do íon de Er^{3+} sobre a luminescência destes materiais também é de fundamental importância para a ciência.

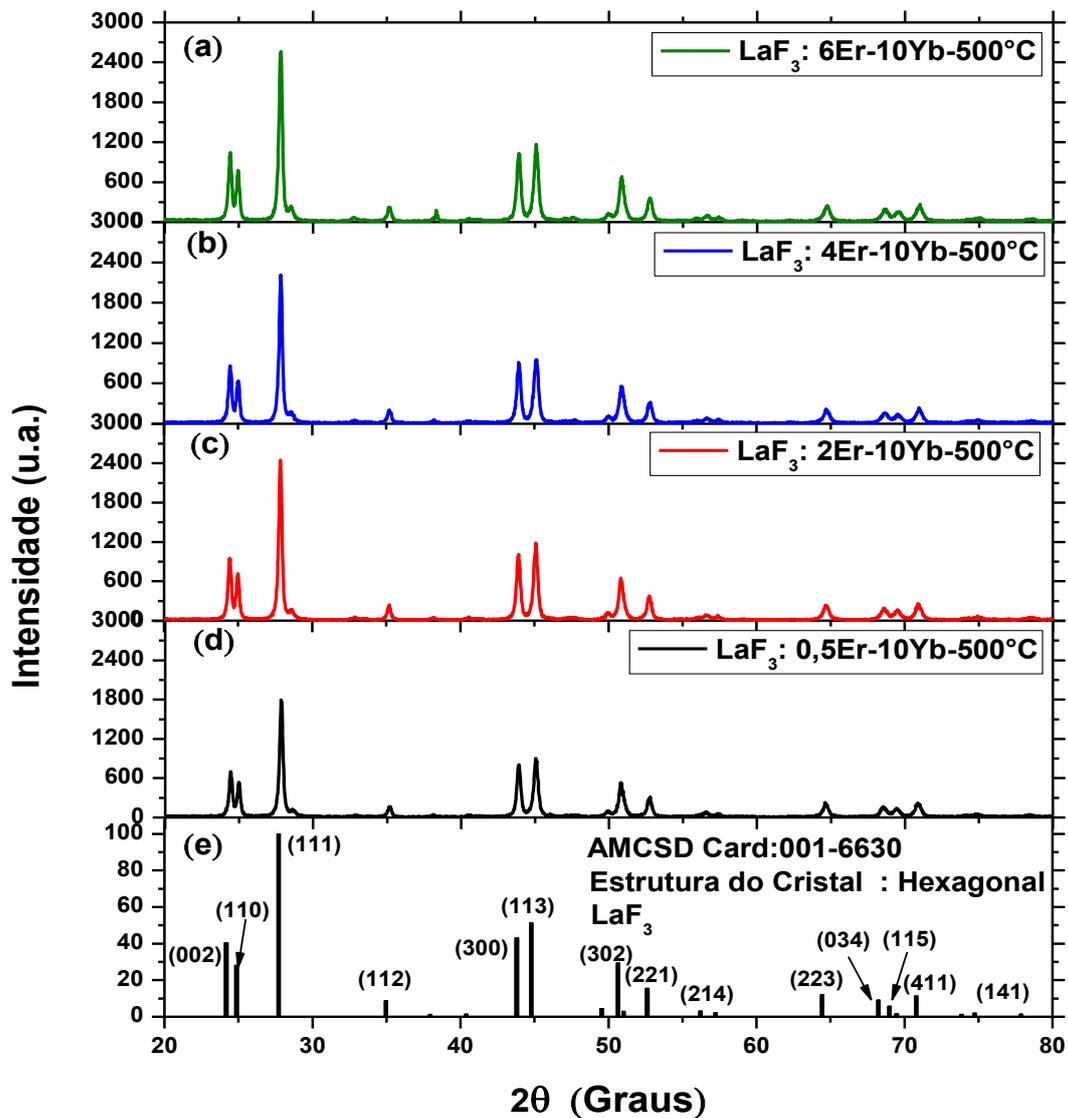
A influência da variação da concentração de íons dopantes, no caso o íon de Er^{3+} , em nanocristais de LaF_3 , para uma concentração de Yb^{3+} fixa, foi investigada com dois objetivos: 1) melhorar a compreensão dos processos de transferência de energia entre os íons Er^{3+} e Yb^{3+} e, 2) com isso obter uma proporção de co-dopagem que apresente uma maior intensidade de luminescência por CAE. Foram investigadas nanopartículas de LaF_3 dopadas com uma concentração fixa de YbCl_3 (10mol%) e com quatro concentrações de ErCl_3 (0,5, 2,0, 4,0 e 6,0mol%). Ciente dos dados do capítulo anterior, todas as amostras investigadas aqui foram tratadas termicamente a 500°C.

4.2 Caracterização estrutural

4.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

A figure 4.1 (a, b, c e d) apresentam os dados de DRX dos nanocristais de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/x\text{Er}$ para todas as concentrações de Er^{3+} . Após uma análise de identificação de fase foi constatada a presença de uma única fase em todas as concentrações que, de acordo com os dados informados no cartão de padrão cristalográfico AMCSO (001-6630) [109], são de cristais hexagonais de LaF_3 . Além disso, é possível notar que as intensidades dos picos de difração variam de acordo com a concentração de dopantes de Er^{3+} , de modo que temos uma melhor cristalinidade da estrutura da matriz de LaF_3 para as concentrações de 2,0 e 6,0mol% de Er^{3+} e 10mol% de Yb^{3+} . Contudo, temos uma diferença muito pequena entre as intensidades dos picos de difração das proporções investigadas.

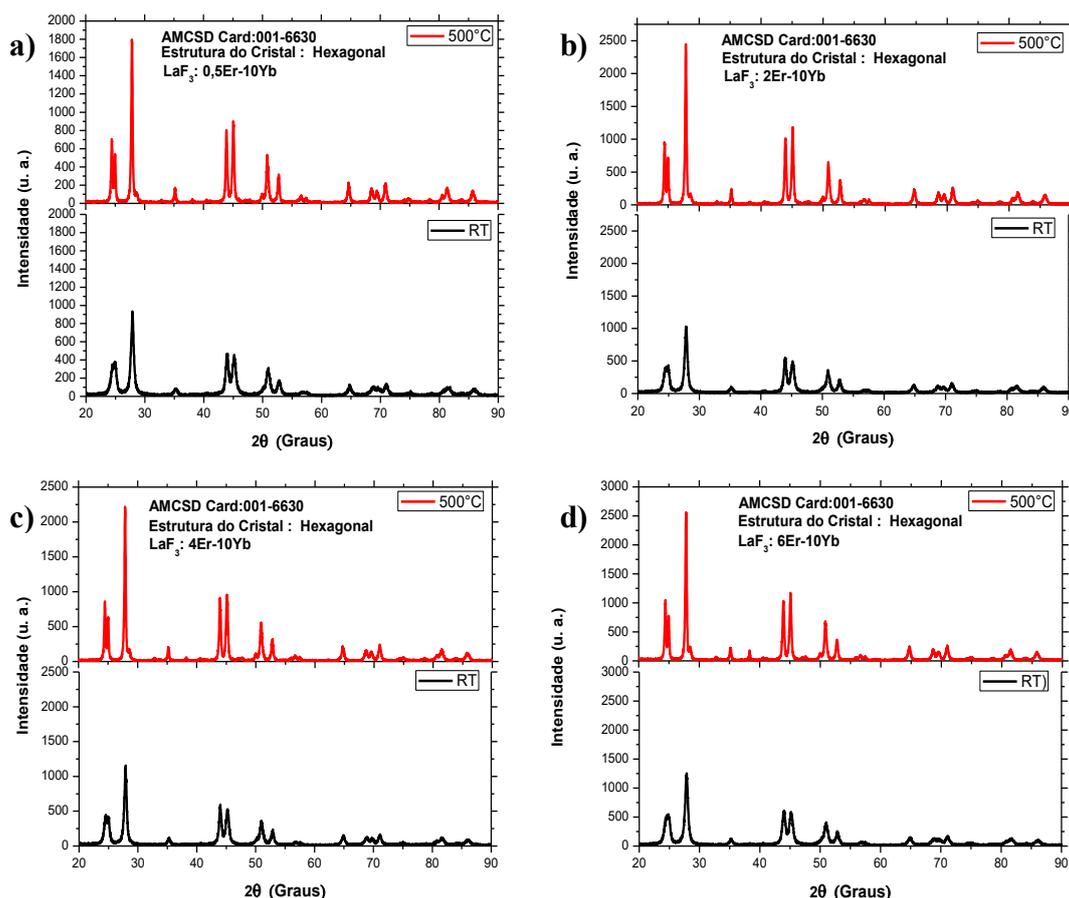
Figura 4.1: a)-(d) Padrões de DRX para nanopartículas de LaF_3 dopadas com 10mol% de Yb^{3+} e 0,5, 2, 4 e 6mol% de ErCl_3 , todas tratadas a 500°C .



Fonte: Autor.

A influência do tratamento térmico sobre a melhoria da cristalinidade das amostras também foi avaliada para todas as concentrações de Er^{3+} e estão apresentadas na Figura 4.2 (a, b, c e d). Para todas as concentrações de Er^{3+} observamos que o tratamento térmico possibilita uma significativa melhoria da cristalinidade dos nanocristais e nenhuma influência do dopante é observada.

Figura 4. 2: Padrões de DRX para nanopartículas de LaF_3 tratadas a 500°C e RT, co-dopadas com 10 mol% de YbCl_3 e a) 0,5, b) 2,0, c) 4,0 e d) 6,0 mol% de ErCl_3 .



Fonte: Autor.

Por meio de refinamento dos resultados obtido pelo método de Rietveld, foram avaliados alguns dos parâmetros de célula dos nanocristais. Todos os dados obtidos estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.3: Parâmetros de célula, obtidos pelo refinamento Rietveld para os nanocristais de LaF_3 co-dopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ em diferentes proporções.

Temperatura de tratamento	RT				500°C				
	Mol% de Er^{3+}	0,5	2,0	4,0	6,0	0,5	2,0	4,0	6,0
Espaço de grupo	Fm-3m	Fm-3m	Fm-3m	Fm-3m	Fm-3m	Fm-3m	Fm-3m	Fm-3m	Fm-3m
Tamanho do cristalito (nm)	14,971	14,130	19,778	16,404	27,516	31,899	27,258	27,563	
Parâmetros de rede (Å)	a=7,145	a=7,141	a=7,132	a=7,126	a=7,159	a=7,149	a=7,151	a=7,147	
	b=7,145	b=7,141	b=7,132	b=7,126	b=7,159	b=7,149	b=7,151	b=7,147	
	c=7,292	c=7,289	c=7,276	c=7,273	c=7,319	c=7,306	c=7,308	c=7,303	
Volume de célula (Å ³)	322,468	321,991	320,633	319,914	324,942	323,492	323,753	323,080	

Densidade (g/cm ³)	6,054	6,062	6,086	6,100	6,007	6,034	6,029	6,041
-----------------------------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

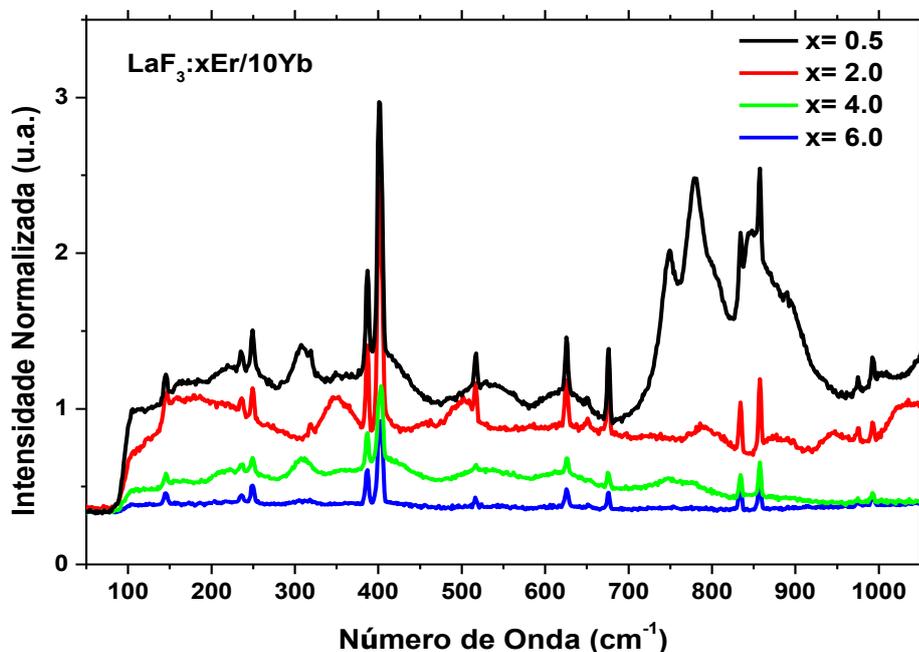
Fonte: Autor.

Os resultados do refinamento indicaram que na temperatura RT (60°C) o tamanho dos cristalitos é influenciado um pouco pela variação da concentração de Er³⁺, mas não foi possível identificar um padrão nessa variação. O mesmo pode ser dito para o tamanho dos cristalitos das amostras tratadas a 500°C. Já com relação à influência do tratamento térmico a 500°C, nota-se que os cristalitos aumentam. No entanto, com relação aos parâmetros de rede e ao volume da célula unitária, podemos dizer que praticamente não há alterações, nem com o aumento da concentração de íons nem com o tratamento térmico. O mesmo pode-se dizer com relação à densidade e o volume de célula. Em comparação com os valores observados na literatura, todos os resultados então dentro da margem de erro [102].

4.2.2 Espectroscopia Raman

Para a investigação do efeito do aumento da concentração de Er³⁺, para uma concentração fixa do íon de Yb³⁺, sobre da vibração de rede da nanopartículas de LaF₃, foram realizadas medidas de Raman em todas as concentrações propostas (0,5, 2,0, 4,0 e 6,0 mol%) e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 4.3.

Figura 4.3: Espectros Raman de nanopartículas de LaF₃ co-dopadas com Yb³⁺ (10mol%) e Er³⁺ (0,5, 2, 4 e 6mol%), tratadas termicamente a 500 °C.



Fonte: Autor.

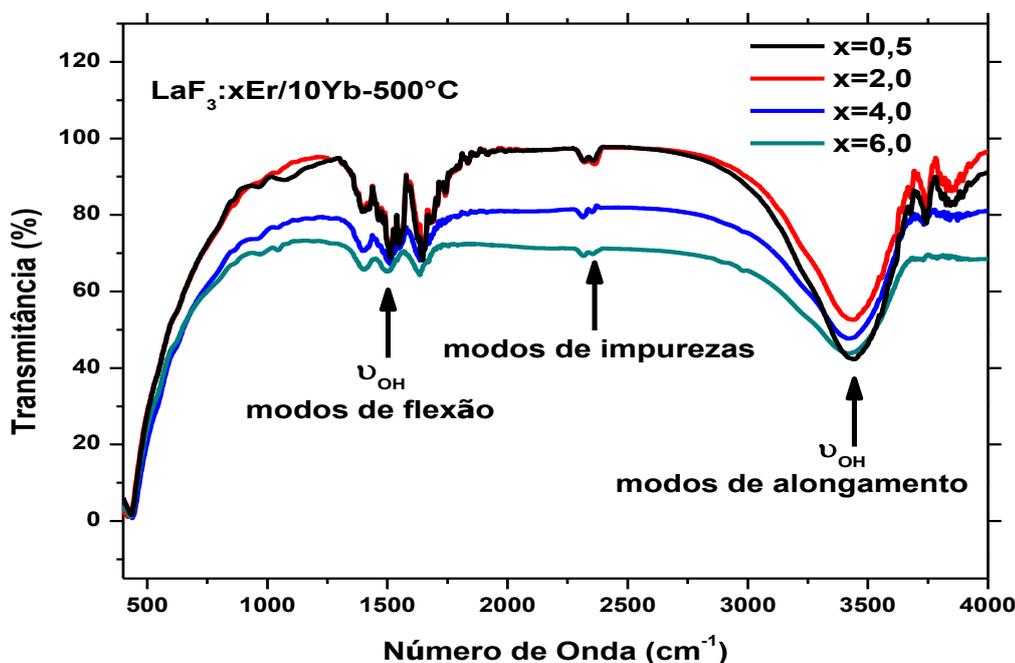
De acordo com a Figura 4.3, a máxima energia de fônon dos nanocristais de LaF₃ é observada em torno de 400 cm⁻¹ para todas as concentrações de Er³⁺. Além disso, uma

redução na intensidade dos grupos vibracionais é observada com o aumento da concentração de íons de Er^{3+} . Visto que na dopagem os átomos de La são substituídos por átomos de Er^{3+} , essa redução foi associada ao fato dos átomos de Er^{3+} serem relativamente maiores que os átomos de La e com o aumento da concentração de Er^{3+} a distância entre os átomos diminui, o que por sua vez dificulta a vibração da rede.

4.2.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

Os dados de FT-IR foram analisados para todas as concentrações de Er^{3+} . A Figura 4.4 mostra os espectros de FT-IR para os nanocristais de LaF_3 co-dopados com 10 mol% de Yb^{3+} e diferentes concentrações de Er^{3+} . Assim como na análise do tratamento térmico, também é possível observar as bandas de absorção em 3451 cm^{-1} , referente a absorção dos modos de vibração por alongamento dos radicais O-H e em 1644 cm^{-1} , que corresponde a absorção dos modos de vibração por flexão das moléculas de H_2O e a absorção referente a presença de alguns modos de impureza. Como foi discutido no capítulo anterior, a presença desses modos de vibração está associada ao fato de que os nanocristais são preparadas em água e isso possibilita que sua superfície fique coberta por um grande número de grupos hidroxilas, sejam elas quimicamente ligadas ou mesmo fisicamente adsorvidas à superfície.

Figure 4.4: Espectros de FT-IR das nanopartículas de LaF_3 co-dopadas com Yb^{3+} (10mol%) e 0,5, 2, 4 e 6mol% de Er^{3+} , tratadas termicamente a $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

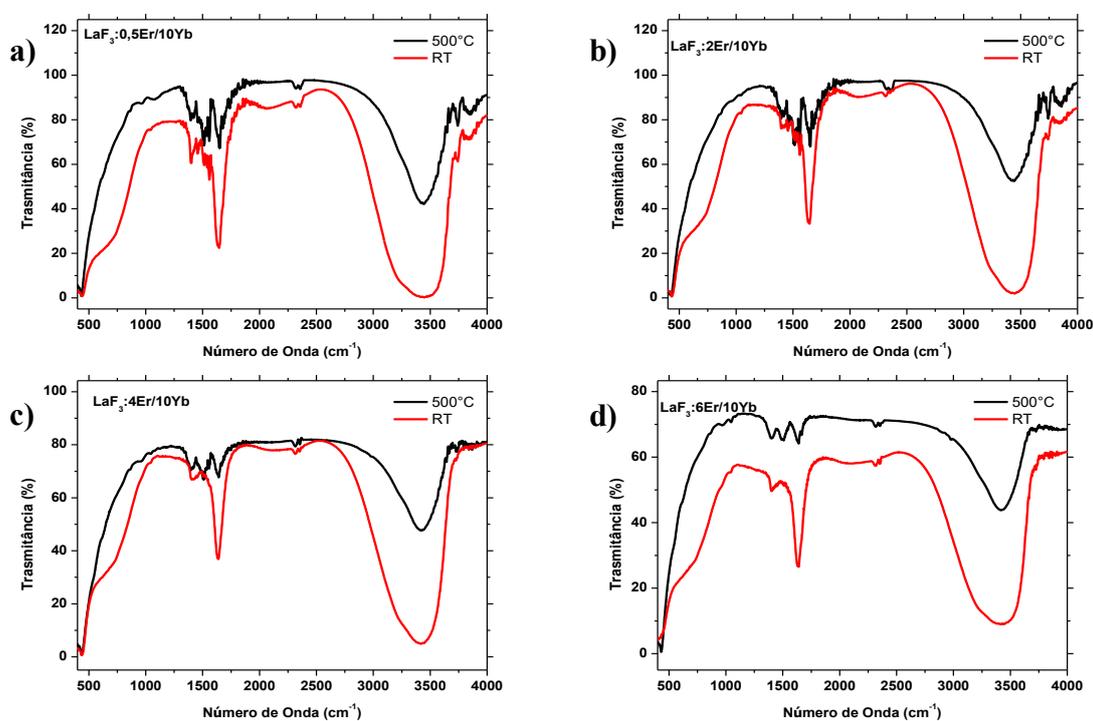


Fonte: Autor.

Nota-se, a partir da Figura 4.4, que a concentração de Er^{3+} tem uma pequena influência sobre a absorção dos modos de vibração. A absorção por parte dos modos de vibração por alongamento O-H diminui com o aumento da concentração de Er^{3+} , de 0,5 para 2,0 mol% e volta a crescer para concentrações superiores (4,0 e 6,0 mol%). A absorção dos modos de vibração por flexão das moléculas de H_2O é pouco influenciada pela variação na concentração de Er^{3+} . De forma geral, quando a concentração de Er^{3+} é superior a 2,0 mol% a absorção de toda a banda do infravermelho analisada ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) aumenta. Assim, de acordo com as informações anteriores, a concentração de Er^{3+} que apresenta menor absorção por parte dos modos de vibração analisados é a de 2,0 mol%.

Usando a técnica de FT-IR, também analisamos a influência do tratamento térmico sobre a absorção dos modos de vibração observados e os resultados estão apresentados na Figura 4.5 (a, b, c e d).

Figura 4.5: Espectros de FT-IR para nanopartículas de LaF_3 tratadas a 500°C e RT, co-dopadas com 10 mol% de Yb^{3+} e a) 0,5, b) 2,0, c) 4,0 e d) 6,0 mol% de Er^{3+} .



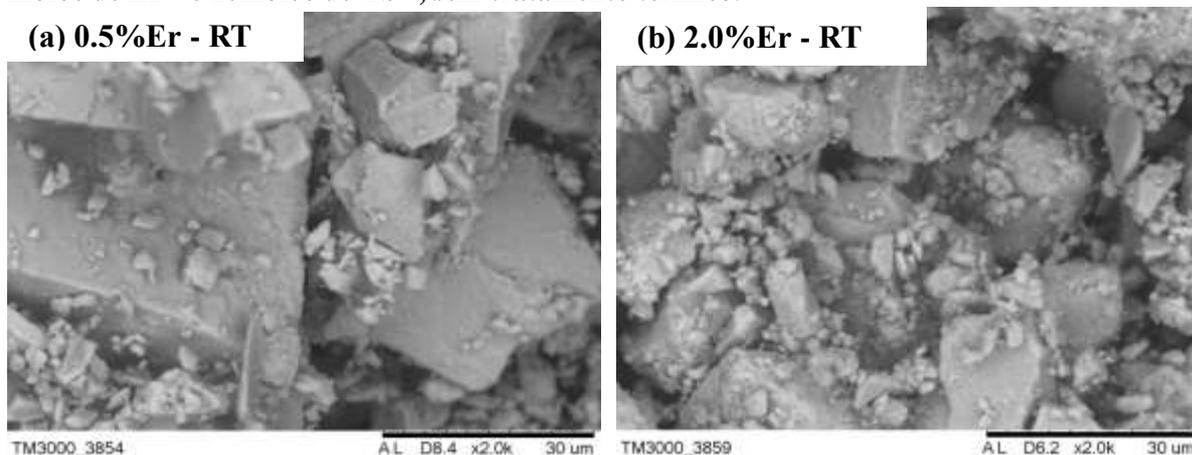
Fonte: Autor.

A partir das Figuras 4.5 (a, b, c e d), notamos que as bandas de absorção devido aos modos de vibração, por alongamento dos radicais O-H e por flexão das moléculas de H_2O , sofrem uma notável redução e que a redução mais efetiva é constatada para a amostra dopada com 2 mol% de Er^{3+} .

4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia Dispersiva de Raios-X (EDX)

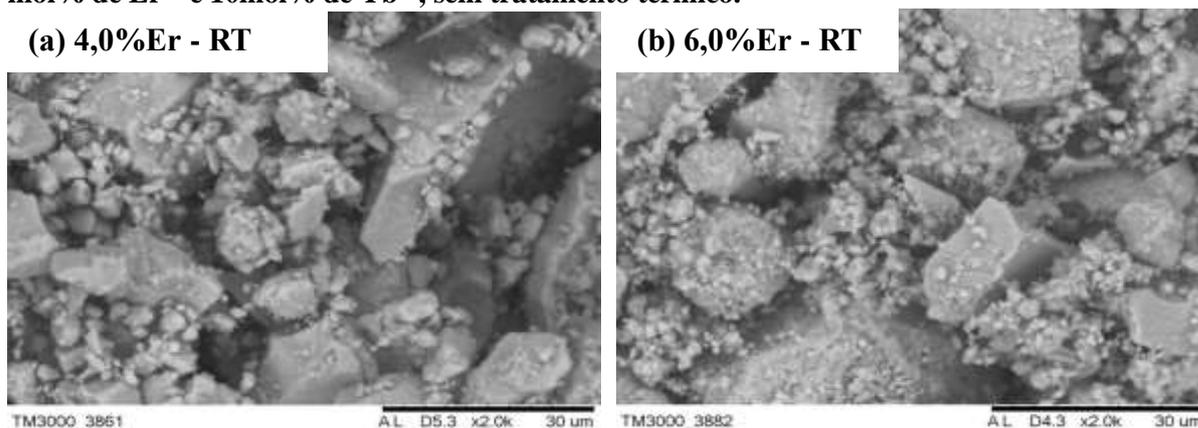
A investigação da morfologia de superfície dos nanocristais de LaF_3 co-dopados com diferentes proporções de Yb^{3+} e Er^{3+} foi realizada através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Enquanto que a identificação da composição dos nanocristais em proporções atômicas e de massa foi realizada a partir da técnica de Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (EDX). Para as medidas de MEV todas as proporções de co-dopagem foram analisadas ($0,5\% \text{Er}^{3+}/10\% \text{Yb}^{3+}$, $2\% \text{Er}^{3+}/10\% \text{Yb}^{3+}$, $4\% \text{Er}^{3+}/10\% \text{Yb}^{3+}$ e $6\% \text{Er}^{3+}/10\% \text{Yb}^{3+}$) e estão apresentadas nas Figuras 4.6 (a) e (b) e 4.7 (a) e (b), para as amostras sem tratamento térmico (RT) e nas Figuras 4.8 (a) e (b) e 4.9 (a) e (b), para as tratadas termicamente a $500\text{ }^\circ\text{C}$. No intuito de analisar as imagens de forma comparativa, todos os parâmetros do equipamento foram mantidos e para facilitar à visualização da superfície dos cristais a escala das medidas foi fixada em $30\text{ }\mu\text{m}$.

Figura 4.6: Imagem de MEV dos nanocristais de LaF_3 co-dopados com (a) 0,5 mol% e (b) 2,0 mol% de Er^{3+} e 10mol% de Yb^{3+} , sem tratamento térmico.



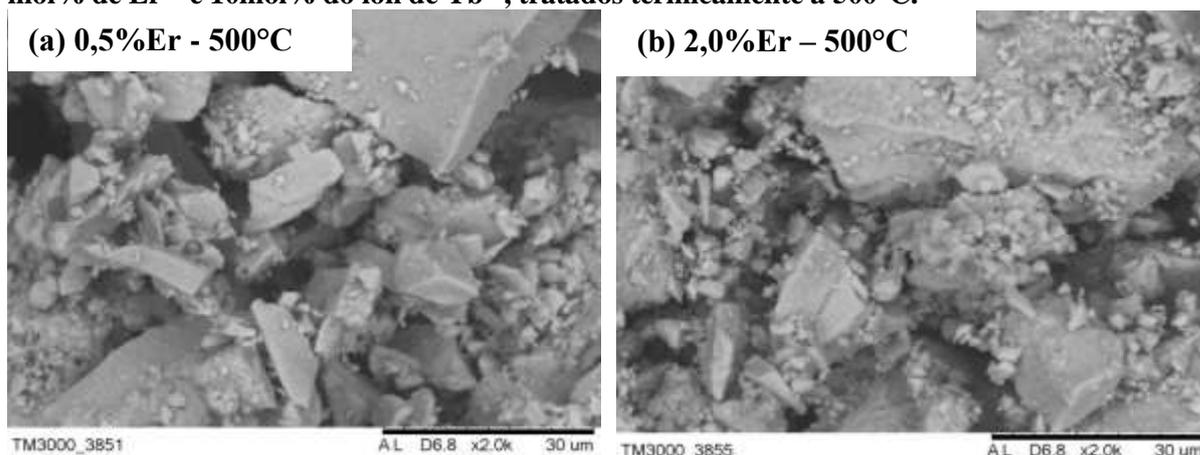
Fonte: Autor.

Figura 4.7: Imagem de MEV dos nanocristais de LaF_3 co-dopados com (a) 4,0 mol% e (b) 6,0 mol% de Er^{3+} e 10mol% de Yb^{3+} , sem tratamento térmico.



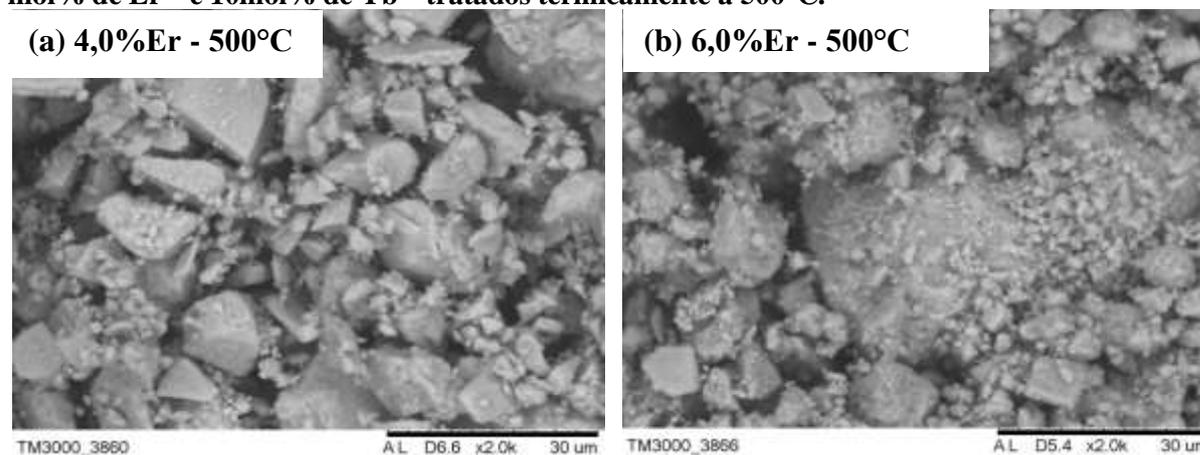
Fonte: Autor.

Figura 4.8: Imagem de MEV dos nanocristais de LaF_3 co-dopados com (a) 0,5 mol% e (b) 2,0 mol% de Er^{3+} e 10mol% do íon de Yb^{3+} , tratados termicamente a 500°C .



Fonte: Autor

Figure 4.9: Imagem de MEV dos nanocristais de LaF_3 co-dopados com (a) 4,0 mol% e (b) 6,0 mol% de Er^{3+} e 10mol% de Yb^{3+} tratados termicamente a 500°C .

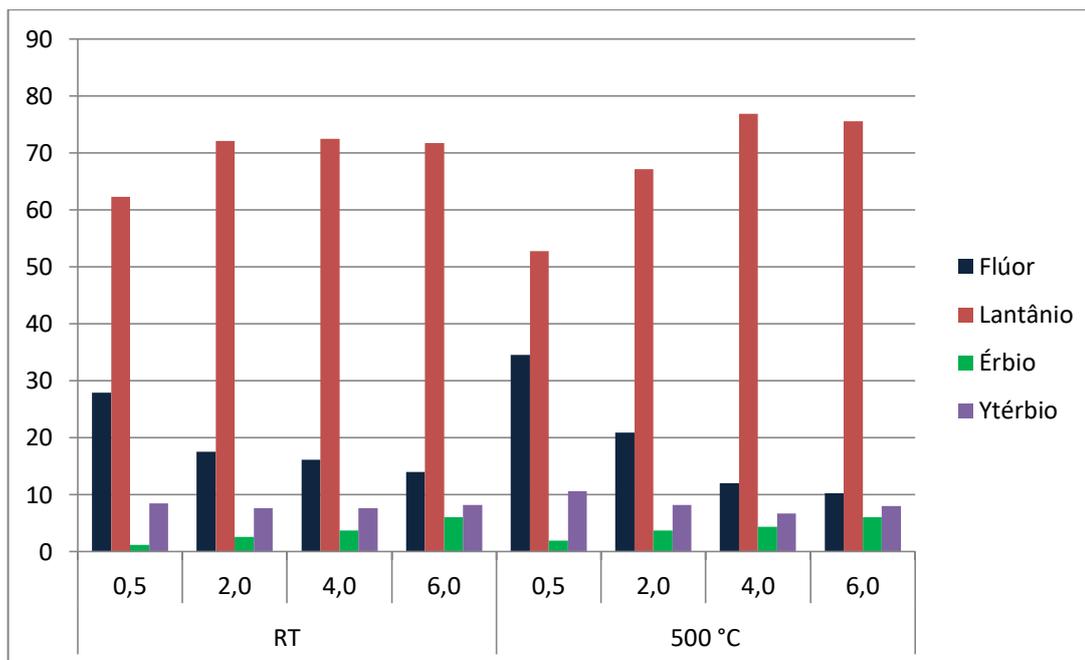


Fonte: Autor.

A partir das imagens de MEV não foi possível observar alterações significativas na morfologia de superfície dos cristais devido à variação da concentração de íon de Er^{3+} . A única observação notada foi o aumento ⁺ na aglomeração granular dos cristais com a concentração de Er^{3+} . Quanto ao tratamento térmico, para a amostra em RT a superfície é mais irregular e com o tratamento térmico a 500°C as superfícies dos cristais são muito bem definidas e menos rugosas. Como vimos no capítulo anterior essa melhoria na morfologia da superfície dos nanocristais tratados termicamente a 500°C está intimamente ligada à melhoria da cristalinidade das nanopartículas.

Os resultados de EDX foram utilizados para determinar os elementos constituintes e suas respectivas proporções nos nanocristais. A Figura 4.10 apresenta os valores dessas proporções em termos de peso% para todas as concentrações de Er^{3+} .

Figura 4.10: Proporções em Peso% dos elementos constituintes dos nanocristais para todas as proporções de co-dopagem.



Fonte: Autor.

De acordo com a Figura 4.10, comprovamos o aumento da concentração de Er³⁺. Notamos também uma redução na contração de Flúor com o aumento da concentração do Er³⁺, tanto para as amostras em RT, quanto para as tratadas a 500 °C.

Portanto, as análises dos resultados de DRX, Raman, FT-IR, EDX e MEV indicam que a concentração de Er³⁺ nos nanocristais de LaF₃ co-dopados com Er³⁺ e Yb³⁺, em que temos uma melhoria da estrutura cristalina e uma redução, mais significativa, na absorção devido aos modos de vibração analisados, é de 2,0 mol%.

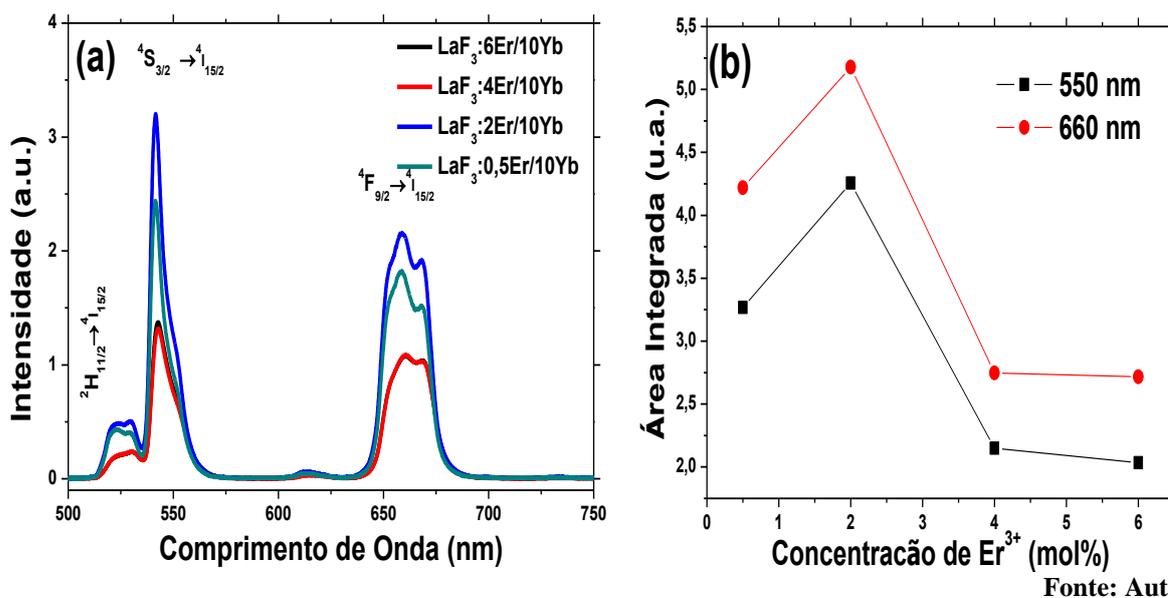
4.3 Caracterização espectroscópica

As propriedades ópticas dos nanocristais de LaF₃ co-dopados com 10 mol% de Yb³⁺ e diferentes concentrações de Er³⁺ (0,5, 2,0, 4,0 e 6,0 mol%) foram investigadas por meio das análises dos espectros de emissão das nanopartículas. Assim como no capítulo anterior as emissões luminescentes das nanopartículas foram analisadas em duas regiões espectrais: na região visível com emissões centradas em torno de 523, 545 e 660 nm e na região do próximo com $\lambda = 1530$ nm.

4.3.1 Emissão por conversão ascendente de energia do infravermelho para o visível

A Figura 4.11a apresenta os espectros de emissão dos nanocristais de LaF_3 co-dopados com íons de Er^{3+} e Yb^{3+} em diferentes proporções, sob excitação a partir de um laser contínuo (CW) de diodo em 976 nm com potência em torno de 490 mW e tratados termicamente a 500 °C. Os espectros mostram três bandas de emissão típicas do íon de Er^{3+} na região visível, com picos em torno de 523 ($^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$), 545 ($^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) e 660 nm ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$), como já apresentados no capítulo anterior.

Figura 4.11: a) Espectros de emissão e b) Área integrada das bandas de emissão por CAE em função da concentração de Er^{3+} para nanocristais de LaF_3 co-dopados com diferentes concentrações de Er^{3+} e com 10mol% de Yb^{3+} . Amostras tratadas termicamente a 500 °C.



Fonte: Autor.

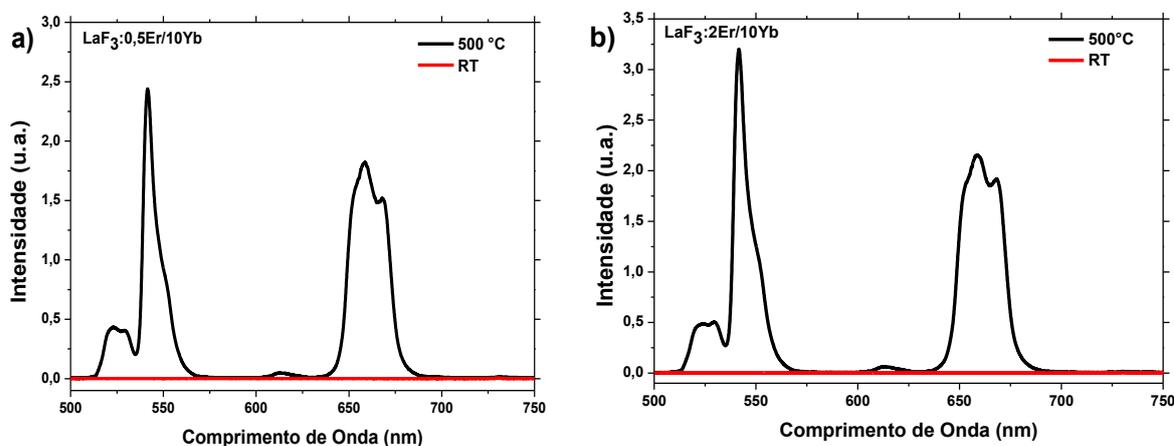
A influência da variação da concentração de íons de Er^{3+} para uma concentração de Yb^{3+} fixa em 10 mol% em nanopartículas de LaF_3 pode ser observada a partir da Figura 4.11a. Nesta figura nota-se que mesmo para a concentração de 0,5 mol% de Er^{3+} , as emissões do Er^{3+} já são perceptíveis e bem definidas e conforme aumentamos a concentração de Er^{3+} as intensidades de emissão sofrem variações. Para uma melhor análise desse comportamento, investigamos as áreas integradas das bandas no verde e no vermelho em função da concentração de íons de Er^{3+} , e os resultados estão apresentados na Figura 4.11b. Observa-se um aumento das emissões com a concentração de Er^{3+} até 2,0 mol%, e logo em seguida uma redução acentuada, chegando a ser menor para 4 e 6 mol% de Er quando comparado a amostra menos dopada. Isso é uma indicação dos processos de transferência de energia entre os íons de Er^{3+} e possivelmente para impurezas presentes na matriz, tais como metais de

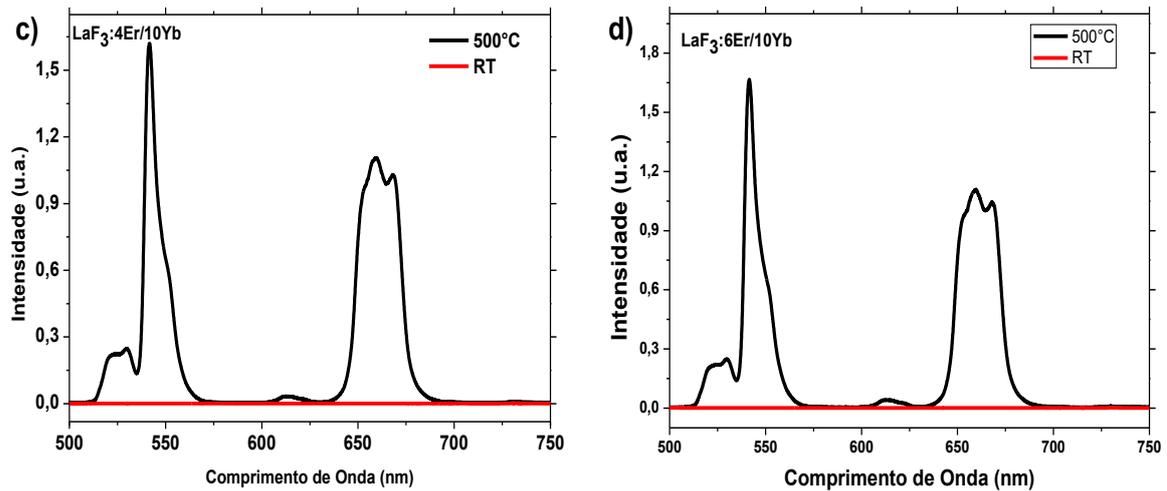
transição, radicais de OH, etc. Portanto, em termos da intensidade da luminescência e considerando as concentrações estudadas, a melhor concentração de íons dopantes nos nanocristais de LaF_3 é 10 mol% de Yb^{3+} e 2,0 mol% de Er^{3+} .

Essa redução na emissão luminescente observada para concentrações de Er^{3+} superiores a 2,0 mol% está associada à ocorrência do mecanismo de relaxação cruzada (RC) e migração de energia (ME) entre os íons de Er^{3+} , que por sua vez provocam um *quenching* da luminescência com a concentração. Para pequenas concentrações de Er^{3+} os íons encontram-se mais isolados na matriz cristalina, mas conforme a concentração aumenta o espaçamento entre eles diminui e a transferência de energia por RC e ME entre eles é estabelecida. De modo que quando um íon de Er^{3+} é excitado, a partir da TE de um íon de Yb^{3+} , a energia deste íon pode ser transferida para outro íon de Er^{3+} , que esteja no estado fundamental, por RC resultando em dois íons em estados intermediários ou migra para outro íon de Er^{3+} , que por sua vez pode migrar para outro e assim por diante, de maneira que ao longo desses processos, a ME pode ocorrer para alguma impureza presente na amostra, possibilitando a ocorrência de decaimentos não radiativos para o estado fundamental [118].

Para mostrar a influência do tratamento térmico sobre a luminescência das nanopartículas, foram analisados os espectros de emissão delas tratadas a 500°C com relação aos das não tratadas (RT). A Figura 4.12 (a), (b), (c) e (d) mostra os espectros de emissão luminescente para as concentrações de 0,5, 2,0, 4,0 e 6,0 mol% de Er^{3+} para as amostras tratadas termicamente a 500°C e RT. Em todas as concentrações de Er^{3+} é possível notar que a amostra tratada a 500°C apresenta uma notável melhoria na intensidade da emissão, mas o aumento mais expressivo é notado nos nanocristais de LaF_3 com 2,0 mol% de Er^{3+} .

Figura 4.12: Espectros de emissão por CAE dos nanocristais de LaF_3 co-dopados com 10 mol% de YbCl_3 e (a) 0,5, (b) 2,0, (c) 4,0 e (d) 6,0 mol% de ErCl_3 , tratados a 500°C e não tratados (RT).



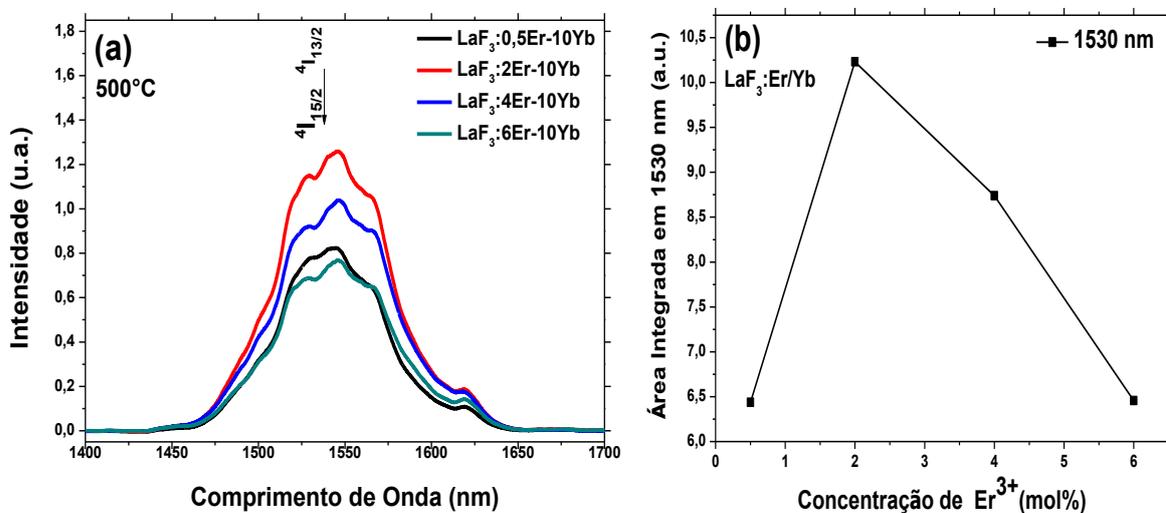


Fonte: Autor.

4.3.2 Emissão por conversão descendente de energia (CDE) no infravermelho próximo

O estudo da emissão no infravermelho próximo das nanopartículas de LaF_3 co-dopadas com diferentes concentrações de Er^{3+} (0,5, 2,0, 4,0 e 6,0 mol%) e uma concentração de Yb^{3+} fixa em 10 mol%, foi realizado usando bombeamento de um laser de diodo em 976 nm com potência em 490 mW. A Figura 4.13a mostra as emissões do Er^{3+} correspondentes à transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$.

Figura 4.13: (a) Espectros de emissão e b) Área integrada da emissão por CDE em 1530 nm de nanocristais de LaF_3 co-dopados com diferentes concentrações de Er^{3+} e 10mol% de Yb^{3+} , tratados termicamente à 500 °C.



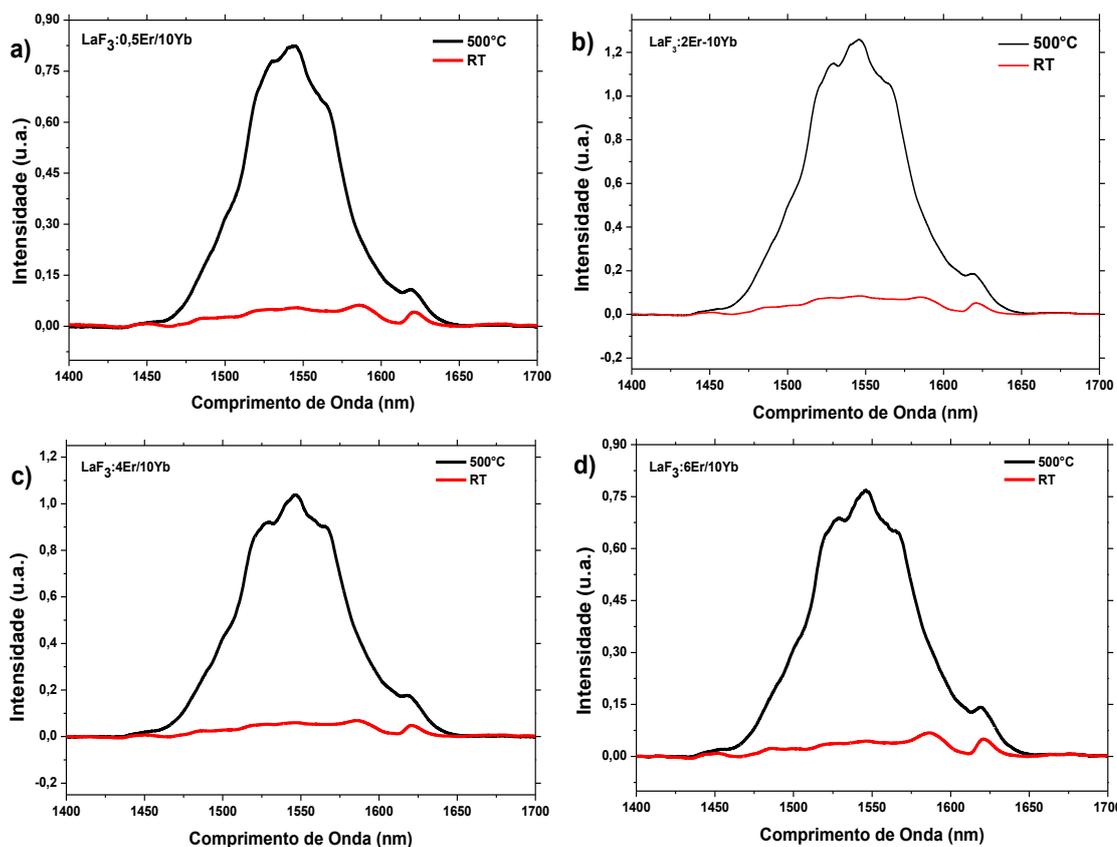
Fonte: Autor.

Sobre a emissão no infravermelho próximo, a concentração de íons de Er^{3+} também surte influência. Assim como nas emissões na região do visível as nanopartículas com 0,5

mol% de Er^{3+} já apresentam uma intensa emissão. Novamente para compreendermos melhor a relação entre a intensidade da emissão no infravermelho e a concentração do íon de Er^{3+} , investigamos a área integrada dessa banda em função da concentração de íons de Er^{3+} , e os resultados estão apresentados na Figura 4.13b. Quando a concentração de Er^{3+} aumenta para 2,0 mol% a emissão também aumenta. Contudo para as nanopartículas com 4,0 mol% de Er^{3+} a emissão diminui em relação à amostra com 2,0 mol%, mas ainda é mais intensa que a da amostra com 0,5 mol%. Já para a amostra com 6,0 mol% de Er^{3+} a intensidade de emissão é inferior a todas as outras concentrações. Nesse caso, essa redução na emissão luminescente observada para concentrações de Er^{3+} superiores a 2,0 mol%, também está associada à ocorrência de *quenching* da luminescência com a concentração, devido a outras possíveis relaxações cruzadas entre os íons de Er^{3+} ou transferências para impurezas.

Para a emissão na região do infravermelho próximo, também foi analisada a influência do tratamento térmico a 500°C . A Figura 4.14 mostra os espectros de emissão luminescente para as concentrações de 0,5, 2,0, 4,0 e 6,0 mol% de Er^{3+} para as amostras em RT e tratadas termicamente a 500°C .

Figura 4.14: Espectros de emissão por CDE para nanocristais de LaF_3 co-dopados com 10 mol% de Yb^{3+} e (a) 0,5, (b) 2,0, (c) 4,0 e (d) 6,0 mol% de Er^{3+} , tratados a 500°C e não tratados (RT).



Fonte: Autor.

Novamente, em todas as concentrações de Er^{3+} é possível notar que a amostra tratada a 500°C apresenta uma notável melhoria na intensidade de emissão e o aumento mais expressivo continua a ser observado para a amostra co-dopada com 10 mol% de Yb^{3+} e 2,0 mol% de Er^{3+} .

A partir das análises realizadas para as emissões nas regiões do visível e do infravermelho próximo, constatamos que a proporção de co-dopagem em que os nanocristais de $\text{LaF}_3: \text{Er}^{3+}/ \text{Yb}^{3+}$ apresentam melhor eficiência de emissão luminescente é para 10 mol% de Yb^{3+} e 2,0 mol% de Er^{3+} .

4.4 Conclusões do Capítulo

Neste capítulo investigamos a influência da concentração de íons de Er^{3+} na intensidade da luminescência de nanocristais de LaF_3 co-dopados com Er^{3+} e Yb^{3+} e não tratados termicamente e tratados a $500\text{ }^\circ\text{C}$. As amostras investigadas tinham concentração de Yb^{3+} fixa em 10 mol% concentrações de 0,5, 2,0, 4,0 e 6,0 mol% de Er^{3+} . Para uma melhor compreensão dos resultados, analisamos as propriedades estruturais das nanopartículas através das técnicas de DRX, Raman, FT-IR, MEV e EDX, e cada técnica nos forneceu importantes informações sobre a estrutura dos nanocristais.

Com relação à estrutura dos nanocristais tratados a $500\text{ }^\circ\text{C}$, constatamos pouca influência da concentração do íon de Er^{3+} , de forma que os resultados de DRX diferem muito pouco de uma concentração para outra.

Os resultados de Raman indicaram que a máxima energia de fônon dos nanocristais de LaF_3 está localizada em torno de 400 cm^{-1} e sua localização não é afetada pelo aumento da concentração de íons de Er^{3+} . Porém, as intensidades dos grupos vibracionais, observados no intervalo analisado, diminuem com o aumento da concentração de íons de Er^{3+} .

As medidas de FT-IR indicaram uma menor absorção por parte dos modos de vibração por alongamento das hidroxilas O-H e de flexão das moléculas de H_2O , para as nanopartículas co-dopadas com 10 mol% de Yb^{3+} e 2,0 mol% de Er^{3+} e que para as concentrações de 4,0 e 6,0 mol% de Er^{3+} , temos um aumento na absorção por toda a região do infravermelho analisada

A partir das imagens de MEV não constatamos diferenças acerca da morfologia de superfície dos nanocristais, mas a partir da análise de EDX de todas as proporções de Er^{3+} e Yb^{3+} , comprovamos o aumento na concentração de Er^{3+} nas nanopartículas.

Em todas as análises estruturais propostas, verificamos, em acordo com os resultados do capítulo 3, que o tratamento térmico a 500°C provoca uma notável melhoria nos nanocristais.

As emissões luminescentes por CAE e CDE se mostraram diretamente afetadas pela variação da concentração de íons de Er^{3+} . Em ambas as regiões analisadas (visível e infravermelho), constatamos um máximo na intensidade de emissões para a concentração de 2,0 mol% de íons de Er^{3+} e que a redução na intensidade da luminescência observada para concentrações de Er^{3+} superiores a 2,0 mol% está associada ao efeito de *quenching* de concentração de íons de Er^{3+} . Além disso, observamos que, para a concentração de 0,5 mol% de Er^{3+} os nanocristais já apresentam emissões.

Diante dos dados expostos até aqui, concluímos que a melhor concentração de íons de Er^{3+} e Yb^{3+} quando se deseja emissões eficientes do Er^{3+} , é 10 mol% de Yb^{3+} e 2,0 mol% de Er^{3+} e tratadas termicamente a 500°C .

5 CONCLUSÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Neste trabalho de dissertação, investigamos nanocristais de Fluoreto de Lantânio (LaF_3) co-dopados com os íons Er^{3+} e Yb^{3+} . Sínteses e tratamento térmico após sínteses foram realizados com o intuito de otimizar a matriz para aplicações fotônicas. A síntese foi feita pelo método de co-precipitação e foram realizadas caracterizações estrutural e óptica..

Na primeira parte, os nanocristais de LaF_3 co-dopados com a concentração de 5.0 mol% de ErCl_3 e 20 mol% de YbCl_3 , foram tratados termicamente nas temperaturas de 60 °C (RT), 300, 400, 500, 600, 700, 800 e 900 °C. Em seguida foram realizadas as caracterizações estruturais, a partir das medidas de DRX, Raman, FT-IR, MEV e EDX, e a caracterização espectroscópica, por meio de medidas de luminescência nas regiões do visível e do infravermelho próximo.

As caracterizações acerca da estrutura das nanopartículas indicaram que, com o aumento da temperatura de tratamento é observada uma melhora visível da cristalinidade dos nanocristais até a temperatura de 500 °C. Acima dessa temperatura constatamos o surgimento de uma nova fase cristalina pertencente ao Oxifluoreto de Lantânio (LaOF), de modo que na temperatura de 900 °C observamos somente a fase do LaOF . Em ambas as fases constatamos também um aumento do tamanho de seus cristalitos. A máxima energia de fônon da matriz de LaF_3 foi identificada, a partir das medidas de Raman, em torno de 400 cm^{-1} e sua localização não foi alterada com o tratamento térmico, mesmo para as temperaturas mais altas. Com o surgimento da fase de LaOF . Identificamos nos nanocristais a presença de duas bandas de absorção ao longo da região analisada pela técnica de FT-IR ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$): uma, bem larga, em torno de 3451 cm^{-1} , associada aos modos de vibração por alongamento dos grupos de hidroxilas O-H e uma mais estreita localizada em 1644 cm^{-1} , que por sua vez pode ser atribuída aos modos de vibração por flexão das moléculas de H_2O . Com o aumento da temperatura de tratamento térmico, ambas as bandas de absorção são reduzidas. No entanto, acima de 500 °C temos o surgimento de algumas bandas de absorção, devido a modos de vibração das impurezas. As imagens de MEV mostraram que acima de 500 °C, vemos a superfície dos nanocristais tornar-se porosa e essa porosidade foi associada à evaporação de íons de flúor (F^-) e a contaminação com átomos de O_2 presentes na atmosfera do tratamento, o que foi comprovado com as medidas de EDX. Essas medidas indicaram também que a concentração de O_2 cresce com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

Quanto à caracterização espectroscópica, as medidas de luminescência na região do visível apresentaram três bandas de emissão, sendo duas localizadas na região do verde, em torno de 525 e 545 e uma na região do vermelho, em torno de 660 nm. Essas bandas são características do íon de Er^{3+} . Com relação à temperatura de tratamento térmico, observamos que, de forma geral, as intensidades das bandas de emissão aumentam com o aumento da temperatura de tratamento enquanto que individualmente, ou seja, a banda de emissão da região do verde diminui com o tratamento térmico e a do vermelho aumenta. Entretanto, para as nanopartículas tratadas em temperatura superiores a 500 °C foi constatada uma alteração na forma das três bandas de emissão. Essa alteração foi associada ao surgimento da nova fase cristalina identificada, observada nas análises estruturais.

Assim, nessa parte do estudo concluímos que a temperatura de tratamento térmico em que temos a maior intensidade da emissão luminescente, de modo que não sejam observadas mudanças na constituição da matriz hospedeira é a de 500 °C. Contudo, tendo em vista que em 900 °C temos somente a presença da fase cristalina de LaOF, a temperatura em que temos a melhor emissão luminescente, em termos de intensidade, é a de 900 °C.

A segunda parte do estudo foi investigar a influência da concentração do íon de Er^{3+} sobre a intensidade da luminescência de nanocristais de LaF_3 co-dopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, mantendo a concentração de Yb^{3+} fixa em 10 mol%. Para isso, foram utilizadas as concentrações de 0.5, 2.0, 4.0 e 6.0 mol% de Er^{3+} . Tendo em vista, os resultados obtidos na primeira parte do estudo, todas as amostras investigadas foram tratadas termicamente a 500 °C. Nessa perspectiva analisamos as propriedades estruturais das nanopartículas através das técnicas de DRX, Raman, FT-IR, MEV e EDX, e em seguida investigamos as emissões luminescentes nas regiões do visível e do infravermelho próximo.

Os resultados das medidas de DRX apresentaram pouca diferença entre si, no que diz respeito à melhora da cristalinidade, mesmo assim uma melhor cristalinidade pôde ser observada para as amostras com 2.0 mol% de Er^{3+} . A máxima energia de fônon dos nanocristais foi identificada em torno de 400 cm^{-1} . Os modos de vibração por alongamento das hidroxilas O-H e de flexão das moléculas de H_2O apresentaram uma pequena dependência com a concentração de íons dopantes de Er^{3+} , de forma que a menor absorção por parte desses modos foi identificada para a amostra co-dopada com 10 mol% de Yb^{3+} e 2.0 mol% de Er^{3+} . Quanto às imagens de MEV, apenas constatamos um aumento da aglomeração granular dos nanocristais com a variação da concentração do íon de Er^{3+} , enquanto que com as medidas de EDX comprovamos o aumento na concentração de Er^{3+} nas nanopartículas.

Na investigação sobre as emissões luminescentes nas regiões do visível e do infravermelho, observamos que para a concentração de 0,5 mol% de Er^{3+} os nanocristais já apresentam emissões bem definidas, de modo que um máximo na intensidade destas emissões foi identificado para a concentração de 2.0 mol%. Além disso, constatamos que a redução na intensidade da luminescência para dopagens de Er^{3+} superiores a 2.0 mol% está associada a um *quenching* na concentração, entre os íons de Er^{3+} .

Assim para fins de aplicações que envolvam luminescência, a proporção de co-dopagem dos nanocristais de LaF_3 , tratados a 500°C , apresentando melhor intensidade de emissão tanto no visível, quanto no infravermelho próximo é de 10 mol% de Yb^{3+} e 2.0 mol% de Er^{3+} .

Como perspectivas para trabalhos futuros, temos:

- Realizar medidas de tempo de vida, pois a partir destas podemos obter a eficiência das emissões investigadas em todas as temperaturas de tratamento térmico e elucidar algumas transições;
- Realizar medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e comparar os resultados, acerca do tamanho dos cristalitos, com os obtido por DRX.
- Analisar as emissões luminescentes em outras regiões do espectro eletromagnético, como em $2,8\ \mu\text{m}$.
- Investigar outras matrizes cristalinas, para observar o efeito do tratamento sobre outras matrizes hospedeiras.

6 REFERÊNCIAS

- [1] AUZEL, F., Journal de Physique, p. 141, 1966.
- [2] AUZEL, F., Annales Des Telecommunications, 1969. **24**(9-10): p. 363, 1969.
- [3] AUZEL, F., Physical Review B, **13**(7): p. 2809-2817, 1976.
- [4] GENET, M., HUBERT, S. and AUZEL, F., Comptes Rendus De L Academie Des Sciences Serie Ii, **293**(4): p. 267-269, 1981.
- [5] CHEN, Y.H. and AUZEL, F., Journal of Physics D-Applied Physics, **28**(1): p. 207-211, 1995.
- [6] AUZEL, F., XI Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Activated by Rare-Earth and Transition Metal Ions, **4766**: p. 179-190, 2002.
- [7] AUZEL, F., Journal of Luminescence, **45**(1-6): p. 341-345, 1990.
- [8] GOMES, A.S.L., MACIEL, G.S., DE ARAÚJO, R.E., ACIOLI, L.H. and DE ARAÚJO, C. B., Optics Communications, **103**(5-6): p. 361-364, 1993.
- [9] THRASH, R.J. and JOHNSON, L.F., Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics, **11**(5): p. 881-885, 1994.
- [10] LI, X.J., NIE Q., DAI, S., XU, T., LU, L. and ZHANG, X., Journal of Alloys and Compounds, **454**(1-2): p. 510-514, 2008.
- [11] LIU, L., GILL, S. K., GAO, Y., HOPE-WEEKS, L. J. and CHENG, K. H., Forensic Sci Int, **176**(2-3): p. 163-172, 2008.
- [12] AIZAWA, H., KATSUMATA T., KOMURO, S., MORIKAWA, T., ISHIZAWA, H. and TOBA, E., Sensors and Actuators a-Physical, **126**(1): p. 78-82, 2006.
- [13] MAESTRO, L.M., RODRIGUEZ, E. M., VETRONE, F., NACCACHE, R., H. L. RAMIREZ, JAQUE, D., CAPOBIANCO, J. A. AND SOLÉ, J.G., Optics Express, **18**(23): p. 23544-23553, 2010.
- [14] SEYDACK, M., Biosens Bioelectron, **20**(12): p. 2454-69, 2005.
- [15] WAWRZYNCZYK, D., NYK, M., and SAMOC, M., Journal of Materials Chemistry C, **1**(37): p. 5837-5842, 2013.
- [16] JACINTO, C., de ARAUJO, M. T., GOUVEIA, E. A., AND GOUVEIA-NETO, A. S., Optics Express, **16**(9): p. 6317-6323, 2008.
- [17] JACINTO, C., CATUNDA, T., JAQUE, D., BAUSÁ, L. E., AND GARCÍA-SOLÉ, J., Optics Letters, **24**(18): p. 1287-1289, 1999.

- [18] JU, H., SU, X., WANG, B., DENG, D., ZHAO, S., XU, S., *Journal of Rare Earths*, **30**(2): p. 97-99, 2012.
- [19] XIN, F.X., ZHAO, S., HUANG, L., DENG, D., JIA, G., WANG, H., XU, S. *Materials Letters*, **78**: p. 75-77, 2012.
- [20] PARK, S.H., et al., *Idmc 05: Proceedings of the International Display Manufacturing Conference 2005*,: p. 25-27, 2005.
- [21] LAVERSENNE, L., GUYOT, Y., GOUTAUDIER, C., TH COHEN-ADAD, M., BOULON, G., *Optical Materials*, **16**(4): p. 475-483, 2001.
- [22] AMAMI, J., HRENIAK, D., GUYOT, Y., PAZIK, R., STREK, W., GOUTAUDIER, C. AND BOULON, G., *Journal of Physics-Condensed Matter*, **19**(9), 096204, 2007.
- [23] DORMAN, J.A., CHOI, J. H., KUZMANICH, G., BARGAR, J. R., CHANG, J. P., *Journal of Applied Physics*, **111**(8), 2012.
- [24] KASSAB, L.R.P., HORA, W. G., LOZANO, W., de OLIVEIRA, M. A. S., MACIEL, G. S., *Optics Communications*, **269**(2): p. 356-361, 2007.
- [25] SINGH, S. K., GIRI, N. K., RAI, D. K., RAI, S. B., *Solid State Sciences*, **12**(8): p. 1480-1483, 2010.
- [26] AQUINO, F.T., RIBEIRO, S.J. L., FERRIER, A., GOLDNER, P., GONÇALVES, R. R., *Optical Materials*, **35**(3): p. 387-396, 2013.
- [27] HARO-GONZALEZ, P., et al., *Optical Materials*, **31**(9): p. 1370-1372, 2009.
- [28] KUMAR, K.U., SANTOS, W. Q. SILVA, W. F. JACINTO, C., *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **13**(10): p. 6841-6845, 2013.
- [29] SINGH, A.K., KUMAR, K., PANDEY, A. C., RAI, S. B., KUMAR, D., *Spectrochimica Acta A Mol Biomol Spectrosc*, **106**: 236-41, 2013.
- [30] SNITZER, E., WOODCOCK, R. F., SEGRE, J., *IEEE J. Quantum Elec.*, **16**, 4077-4086, 1968.
- [31] YAMAKAWA, K., SHIRAGA, H., KATO, Y., BARTY, C. P. J., *Opt. Lett*, **58**, 1593-1596, 1991.
- [32] FARAJOLLAHI, A. R., D. Sutton, *British Journal of Radiology*, **70**, 629-634, 1997.
- [33] LIU, K., PUN, E. Y. B., *Opt. Com.*, **273**, 413-420, 2007.
- [34] BABU, P., SEO, H. J., JANG, K. H., BALAKRISHNAIAH, R., JAYASANKAR, C. K., LIM, K., AND LAVÍN, V., *J. Opt. Soc. Am. B*, **24**, 2218-2228, 2007.
- [35] SINGH, A. K. RAI, S. B. RAI, D. K. SINGH, V. B., *Appl. Phys. B*, **82**, 289-294, 2006.
- [36] MORGAN, C. G. MITCHELL, A. C., *Biosensors and Bioelectronics*, **22**, 1769-1775, 2007.

- [37] QUIRINO, W. G., Pontifícia Universidade Católica Do Rio De Janeiro - PUC-RIO, Tese de Doutorado, 2007.
- [38] GSCHNEIDNER, K. A. Rare-earth Information Center News, **21**(4), 1787.
- [39] HUFNER, S., Academic Press, London, 1978.
- [40] JUDD, B.R., Phys. Rev., **127**, 750, 1962.
- [41] DIEKE, G. H., Applied Optics. **2**(7), 675-685. 1963.
- [42] CÂMARA, S. S., Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade de Brasília, 2014.
- [43] SANTOS, W. Q., Dissertação de Mestrado. Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense, 2009.
- [44] VLECK, J. V. The Journal of Physical Chemistry, 41 (1), 67-80, 1937.
- [45] OFELT, G. S. Journal of. Chem Phys. **37**, 511, 1962.
- [46] BARRETO, P. G., Dissertação de Mestrado. Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense, 2009.
- [47] SOLÉ, G. J., BAUSÁ, L. E., JAQUE, D., John Wiley & Sons Ltd, 2005.
- [48] MARTIN, R. M., PhD thesis, Worcester Polytechnic Institute, 2006.
- [49] FIGUEIREDO, M. S., Universidade Estadual Paulista, Tese de Doutorado, 2013.
- [50] SIMONDI-TEISSEIRE, B., VIANA, B., VIVIEN, D., LEJUS, A. M., Optical Materials, **6**, 267-274, 1996.
- [51] GOUVEIA-NETO, A. S., BUENO, L. A., do NASCIMENTO, R. F., da SILVA, E. A., da COSTA, E. B., Journal of Non-Crystalline Solids, **355**, 488–491, 2009.
- [52] VAN DEUN, R., NOCKEMANN, P., GORLLER-WALRAND, C., BINNEMANS, K., Chemical Physics Letters, **397**, 447–450, 2004.
- [53] ZHANG, F. F., ZHANG, W. J., YUAN, J., CHEN, D. D., QIAN, Q., ZHANG, Q. Y., AIP Advances, **4**, 047101, 2014.
- [54] POLLNAU, M., Journal of Quantum Electronics, **33**, 1982-1990, 1997.
- [55] QUIRINO, W.G. BELL, M., OLIVEIRA, S., NUNES, L., Journal of Non-Crystalline Solids, **351**, 2042-2046, 2005.
- [56] LI, Z. et al., J. Mater. Chem. C, **2**(48), 2050-7526, 2014.
- [57] Chen, W., Shen, D., Zhao, T. and Yang, X. Optics Express, **20**(13), 14542-14546.2012
- [58] CHATTERJEE, D. K., Biomaterials, **29**, 937–943, 2008.
- [59] HINKLIN, T. R., RAND, S. C., LAINE, R. M., Adv. Mater., **20**, 1270–1273, 2008.
- [60] RAI, V. K., Appl. Phys. B **88**, 297–303, 2007.
- [61] PEDRO, S. S., Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Tese de Doutorado, 2011.

- [62] AUZEL, F., *Chemical Reviews*, **104**(1), 139-173, 2004.
- [63] NETO, J. J., Instituto De Pesquisas Energéticas E Nucleares- IPEN, *Dissertação de Mestrado*, 2008.
- [64] TSAO, H., LIN, S., WANG, C., SU, H., HUANG, C., JHANG, Y., HU, C., TSAI, T., SHEU, J. K., *International Journal of Optics and Applications*, **2**(5), 72-75, 2012.
- [65] WU Y., YANG D., KANG X., Y ZHANG., HUANG S., LI C. AND LIN J., *CrystEngComm*, **16**, 1056, 2014.
- [66] TERRA, I. A. A., USP - São Carlos, Escola de Engenharia, *Tese de Doutorado*, 2013.
- [67] JIANG, L., MANCUSO, M., LU, Z., AKAR, G. CESARMAN, E. ERICKSON, D., *Scientific Reports*. **4**, 2013.
- [68] DEXTER, D., *Physical Review*, **108**(3), 630-633, 1957.
- [69] VELAZQUEZ, J. J. RODRÍGUEZ, V. D., YANES, A. C., del CASTILLO, J., MÉNDEZ-RAMOS, J., *Applied Physics B*, **108**(3), 577-583, 2012.
- [70] PIPER, W.W., DELUCA, J.A., HAM, F.S., *Journal of Luminescence*, **8**, 4, 344-348, 1974.
- [71] SOMMERDIJK, J. L., BRIL, A., de JAGER, A. W., *Journal of Luminescence*, **8**, 341-343, 1974.
- [72] SINGH, A. K., et al., *Spectrochimica Acta Part A: Mol. and Bio. Spec.*, **106**, 236–241, 2013.
- [73] De LA ROSA-CRUZ, E., DIAZ-TORRES, L. A., RODRIGUEZ-ROJAS, R. A., MENESES-NAVA, M. A., BARBOSA-GARCIA, O., SALAS, P., *Applied Physics Letters*, **83**, 24, 4903-4905, 2003.
- [74] ZHAI, X., LIU, S., LIU, X., WANG, F., ZHANG, D., QIN, G. AND QIN, W., *J. Mater. Chem. C.*, **1**, 1525, 2013..
- [75] DUAN, Q. et al., *Journal of Applied Physics*, **110**(11), 113503.1-113503.5, 2011.
- [76] ZHENG, W., ZHU, H., LI, R., TU, D., LIU, Y., LUO, W. and CHEN, X., *Physical Chemistry Chemical Physics*, **14**(19), 6974-6980, 2012.
- [77] BO, S. H., Hu, J., Chen, Z., Wang, Q., Xu, G.M., Liu, X.H., Zhen, Z., *Appl Phys B*, **97**, 665–669, 2009.
- [78] YI, GS., CHOW, GM., *Molecular Engineering of Biological and Chemical Systems*, 2006.
- [79] RANGO, C., TSOUCARIS, G., ZELWER, C. C. R., *Acad. Sci. Paris, Sdr. C*, **263**, 64-66, 1966.
- [80] CHEETHAM, A. K. et al., *Acta Cryst. B*, **32**, 94, 1976.

- [81] GREIS, O.; CADER, M. R. S., *Thermochim. Acta*, v. 87, p. 145-150, 1985.
- [82] SOBOLEV, B. P.; FEDOROV, P. P.; SHTEYNBERG, D. B.; SINITSYN, B. V.;
- [83] SHAKHKALAMIAN, G. S., *J. Solid State Chem.*, v. 19, p. 191-199 (1976).
- [84] OFTEDAL, I. Z., *Phys. Chem.*, v. 13, p. 190-200, 1931.
- [85] VYLEGZHANIN, D. N., KAMINSKII, A. A., *Soviet Physics JETP*, 35, 2, 1972
- [86] WEBER, M. J. *Physical Review*, 157, 2, 1967.
- [87] ROCHA, U., JACINTO, C., SILVA, W. F., GUEDES, I., BENAYAS, A., MAESTRO, L. M., ELIAS, M. A., BOVERO, E., VAN VEGGEL, F. C., SOLÉ, J. A. G., JAQUE D., *Acs Nano*, 7(2): 1188-1199, 2013.
- [88] ROCHA, U., KUMAR, K. U., JACINTO, C., VILLA, I., SANZ-RODRIGUEZ, F.; DEL CARMEN, M. I. C., JUARRANZ, A., CARRASCO, E., VAN VEGGEL, F. C. J. M., BOVERO, E., SOLÉ, JOSE G., JAQUE, D., *Small*, 10(6): p. 1141-1154, 2014.
- [89] ROCHA, U., KUMAR, K. U., JACINTO, C., RAMIRO, J., CAAMANO, A. J., SOLÉ, J. G., JAQUE, D., *Applied Physics Letters*, 104(5): p. 053703, 2014.
- [90] Machado, A.S., *Escola de Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul*, 2011,
- [91] ARRUDA, W.O., *Arq Neuropsiquiatria*, 54: p. 525-531, 1996.
- [92] ZULKOSKEY, B., *X-ray Diff.* 1, 1: p. 10, 2004.
- [93] MÁLAGA, M.M., *Departamento de Química, Física i Inorgànica, Universitat Rovira I Virgili*, 2013,
- [94] FERNANDES, C.R., *Departamento De Física, Universidade Federal Do Ceará*, 2010.
- [95] MELO, L.O., *Instituto de Física De São Carlo, Universidade De São Paulo*, 2001.
- [96] MIN, Y., LI, J., LIU F., PADMANABHAN, P., YEOW, E.. L. and XING, B., *Nanomaterials*, 4(1): 129-154, 2014.
- [97] MAZERSKI, W., KOCHANOWICZ, M., DOROSZ, D., *Proc. SPIE 8903, Photonics Applications in Astronomy, Communications, Industry, and High-Energy Physics Experiments*, 89030A, 2013
- [98] ALENCAR, M. A. R. C., MACIEL, G. S., DE ARAÚJO, C. B., AND PATRA, A., *Applied Physics Letters*, 84(23): 4753-4755, 2004.
- [99] CHATTERJEE, D.K., RUFAlHAH, A. J., ZHANG Y., *Biomaterials*, 29(7): 937-43, 2008.
- [100] LIU, L., GILL, S. K., GAO, Y., HOPE-WEEKS, L. J., CHENG K. H., *Forensic Sci Int*, 176(2-3): 163-72, 2008.
- [101] RAI, V.K., *Applied Physics B*, 88(2): p. 297-303, 2007.

- [102] FELDMANN, C., JÜSTEL, T., RONDA, C.R. and SCHMIDT, P.J., *Advanced Functional Materials*, **13**(7): 511-516, 2003.
- [103] IGOR, D. G.G., GARNWEITNER, G., SU, D. S., NIEDERBERGER, M., *Journal of Solid State Chemistry*, **180**(7): 2154-2165, 2007.
- [104] SINGH, A.K., KUMAR, K., PANDEY, A.C., PARKASH, O., RAI, S.B., KUMAR, D., *Applied Physics B*, **104**(4): 1035-1041. 2011.
- [105] SINGH, S.K., SINGH, A.K., KUMAR, D., PRAKASH, O., RAI, S.B., *Applied Physics B*, **98**(1): 173-179. 2009
- [106] LUO, Y., XIA, Z., and LIAO, L., *Ceramics International*, **38**(8): 6907-6910, 2012.
- [107] NUÑEZ, N.O., MÍGUEZ, H., QUINTANILLA, M., CANTELAR, E., CUSSÓ, F., OCAÑA, M., *Journal of Nanoparticle Research*, **12**(7): p. 2553-2565, 2009.
- [108] KAI, C., et al., *Journal of Nanomaterials*, **2010**: p. 1-5, 2010.
- [109] DING, M., LU, C., HUANG, W., JIANG, C., NI, Y., XU, Z., et al., *Journal of Inorganic Materials*, **28**(2): p. 146-152, 2013.
- [110] AMITAVA, P. C.S.F., RAKESH, K., e PARAS N. P., *Chem. Mater*, **15**: p. 6, 2003.
- [111] <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>. Acessado em 22 de Dezembro de 2014.
- [112] XU, W., et al., *Chinese Physics B*, **19**(12): p. 127804, 2010.
- [113] ZHAO, P., et al., *Journal of Nanomaterials*, **2014**: p. 6, 2014.
- [114] LI, F., et al., *Dalton Transactions*, **42**(6): p. 2015-2022, 2013.
- [115] DOS SANTOS, P. V., DE ARAUJO, M. T., GOUVEIA-NETO, A. S., NETO, J. A. M., SOMBRA, A. S. B., *Journal of Quantum Electronics*, **35**(3): 395-399, 1999.
- [116] BARNES, W.L., et al., *Journal of Lightwave Technology*, **7**(10): p. 1461-1465, 1989.
- [117] KUMAR, K.U., SANTOS, W. Q., SILVA, W. F., JACINTO, C., *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **13**(10): p. 6841-6845, 2013.
- [118] SOUSA, D.F., Departamento de Física e Informática, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 2000.