

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

JANAINA MARIA DA SILVA CHAVES

FORMA SIMPLES E INTELIGENTE DE SINTONIZAÇÃO DE COR USANDO NANOCRISTALIS CODOPADOS
COM ÍONS TERRAS-RARAS

Maceió-AL

Maio/2018

JANAINA MARIA DA SILVA CHAVES

FORMA SIMPLES E INTELIGENTE DE SINTONIZAÇÃO DE COR USANDO NANOCRISTALIS CODOPADOS
COM ÍONS TERRAS-RARAS

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.

Maceió-AL
Maio/2018

Agradecimentos

Primeiramente, quero agradecer a Deus por ter me dado força e saúde, para a realização desse trabalho.

A toda minha família, em especial minha mãe, meu pai, tia Val, tia Mira e meus avós.

À meu noivo Celso Thierry, pelo amor, carinho compreensão durante toda a realização desse trabalho.

Às minhas amigas Carolina Costa e Clívia Soares, ou melhor dizendo, irmãs de coração que a vida me deu, pelo apoio, carinho e por estarem no momento que eu mais precisei.

Waléria Lopes e Camyla Martins por quem eu também tenho muito carinho e admiração.

Ao meu orientador Carlos Jacinto e ao meu braço direito Tasso Sales, pois foram essenciais para que esse trabalho fosse realizado.

Ao meu amigo “físico” *Afrânio Manoel* por tirar as minhas dúvidas sobre física e por sempre acreditar em mim até mesmo no momento que nem eu acreditava.

Aos meus amigos “físico” que convivi no decorrer desse período no nordeste: *Raiane Sodré, Mylene, Osmar Ax, Baiano, Iure, Givanilson, Neviton, Jamerson, Givanildo, Rafaela, Neudes,* por todos os momentos.

À Cassia e a sua família por todo seu apoio e torcida.

E à CAPES pelo apoio financeiro.

Resumo

A geração eficiente e barata de luz branca nas últimas décadas vem despertando um grande interesse científico e tecnológico devido às suas diversas aplicações, tais como iluminação de estado sólido, mostradores inteligentes, etc, e uma das formas de melhor custo benefício é partir de fósforos de estado sólido dopados com íons de terras-raras (TRs) excitados por luz infravermelha e de preferência por uma única fonte (cor). Nessa perspectiva, as matrizes cristalinas são alternativas eficientes devido à alta resistência a danos ópticos, baixa energia de fônon, durabilidade química e estabilidade térmica em comparação com matrizes vítreas. Para produzir luz branca é necessário a combinação das três cores primárias: vermelho, verde e azul (cuja sigla em inglês é "RGB" de Red, Green, Blue). As emissões RGB podem ser controladas variando as concentrações de íons terras-raras, a potência de bombeio e entre outras. Neste trabalho foi produzido nano-cristais LaF_3 co-dopados com os íons terras-raras Ho^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} e CaF_2 co-dopado com os íons Er^{3+} e Yb^{3+} , através do método co-precipitação e emissões via conversão ascendente de energia foram obtidas sob excitação em 980 nm no infravermelho próximo. Em todas as medidas, o Yb^{3+} foi usado como sensibilizador por possuir uma forte absorção em torno de 980 nm, sendo necessário para se obter emissões no visível por conversão ascendente de energia, uma vez que Tm^{3+} e Ho^{3+} não possuem níveis de energia correspondentes para absorção por esta fonte de bombeamento. O ajuste da cor foi obtido através da mistura de pós dopados com TRs, para os quais foram utilizadas as amostras de $\text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{X}^{3+}$ ($\text{X} = \text{Tm}^{3+}$ e Ho^{3+}) e $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$. Através da variação da quantidade de pó de cada amostra na mistura foi possível observar a sintonização da cor gerada no diagrama de cromaticidade CIE-1931 de forma direta e eficiente. Os resultados obtidos nesse trabalho abrem muitas possibilidades de aplicações com geração eficiente e barata (em uso de materiais sem desperdício e em consumo de tempo) de luz.

Palavras chaves: sintonização de cor; conversão ascendente de energia; transferência de energia; nanofotônica.

Abstract

The efficient and inexpensive generation of white light in the last decades has aroused a great scientific and technological interest due to its diverse applications, such as solid state lighting, smart displays, etc, and one of the most cost-effective ways is from solid-state phosphors doped with rare-earth ions (REs) excited by infrared light and preferably by a single source (color). In this perspective, crystalline matrices are efficient alternatives due to the high resistance to optical damages, low phonon energy, chemical durability and thermal stability in comparison with glassy matrices. To produce white light it is necessary to combine the three primary colors: red, green and blue (RGB). RGB emissions can be controlled by varying the concentrations of rare earth ions, pumping power and others. In this work LaF_3 nanoparticles co-doped with the rare earth ions Ho^{3+} , Tm^{3+} and Yb^{3+} and CaF_2 co-doped with the ions Er^{3+} and Yb^{3+} were produced by the co-precipitation method and upconversion (UC) emissions were investigated under near infrared excitation in the near-infrared at 980 nm. In all measurements, Yb^{3+} was used as a sensitizer because it has a strong absorption at around 980 nm, being necessary to reach visible UC emission, since Tm^{3+} and Ho^{3+} do not present corresponding energy levels to absorption from this pumping source. Color tuning was obtained by mixing nanopowders doped with REs, for which samples of LaF_3 : $\text{Yb}^{3+}/\text{X}^{3+}$ ($\text{X} = \text{Tm}^{3+}$ and Ho^{3+}) and CaF_2 : $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ were used. Through variation of the amount of each sample into the mix was possible to observe the color tuning generated in the CIE-1931 chromaticity diagram directly and efficiently. The results obtained in this work open up many possibilities of applications with efficient and cheap generation (in use of materials without waste and in time consumption) of light.

Key words: color tuning; energy upconversion; energy transfer; nanophotonics.

Lista de Figuras

Figura 1.1: (A) Ilustração da iluminação noturna, em 1880, feita por uma lâmpada de gás (*gás light*) com um manto encharcado de óxido de tório. (B) Réplica da lâmpada incandescente desenvolvida por Thomas Edison. (C) lâmpada compacta fluorescente contemporânea. (D) lâmpada de sódio de alta pressão [11].

Figura 1.2-Intensidades das regiões do espectro sensível ao olho humano.

Figura 1.3 – Diagrama de cromaticidade CIE-1931, determinado pelas coordenadas x e y.

Figura 1.4: Tabela Periódica, com destaque para os grupos de elementos classificados como Lantanídeos (Terras Raras).

Figura 1.5: Distribuição Radial dos elétrons para o Gd^{3+} .

Figura 1.6: Intensidade de uma transição eletrônica para um conjunto de átomos em função da frequência: (a) Em uma rede regular (largura de linha homogênea) e (b) Em uma rede amorfa (largura de linha não-homogênea).

Figura 1.7: Diagramas de níveis de energia obtidos por Dixie e Crosswhite para alguns íons TR em sua forma trivalente em um cristal de LaCl_3 .

Figura 1.8: Diagrama do efeito dos diferentes termos do Hamiltoniano sobre a divisão de energia.

Figura 1.9: Excitação por dois fótons ou absorção de estado excitado.

Figura 1.10: Absorção Simultânea de fótons.

Figura 1.11: Transferência de energia por adição de fótons- APTE.

Figura 1.12: CAE por sensibilização cooperativa.

Figura 1.13: Luminescência cooperativa.

Figura 2.1: Diagrama simplificado de níveis de energia do íon Yb^{3+} indicando as transições correspondentes à excitação em 980 nm.

Figura 2.2: Diagrama simplificado de níveis de energia do Tm^{3+} quando excitado a 980, mostrando algumas possíveis emissões.

Figura 2.3: Diagrama parcial de níveis de energia do íon Er^{3+} com indicação de possíveis emissões.

Figura 2.4: Diagrama simplificado de níveis de energia do íon Ho^{3+} com indicação de possíveis emissões.

Figura 2.5 - Célula unitária hexagonal do cristal LaF_3 . A partícula maior representa o íon La^{3+} e as pequenas representam os íons F^- .

Figura 2.6: Célula unitária hexagonal do cristal CaF_2 .

Figura 2.7: Fluxograma de síntese de nanopartículas de LaF_3 e CaF_2 pelo método de co-precipitação.

Figura 2.8- Sistema detector utilizado para estudo de luminescência.

Figura 3.1: Espectros de emissão por CAE para nanocristais de LaF_3 co-dopados com (0,5, 1, 2, 3 e 4) mol% de Tm^{3+} e 10 mol% de Yb^{3+} . Amostras tratadas termicamente em 500 °C por 3h.

Figura 3.2: Diagrama de cores dos nanocristais de LaF_3 co-dopados com (1) 0,5, (2) 1,0, (3) 2,0, (4) 3,0 e (5) 4,0 mol% de Tm^{3+} e 10 mol% de Yb^{3+} .

Figura 3.3: Diagrama simplificado de níveis de energia para íons de Tm^{3+} e Yb^{3+} mostrando os vários possíveis processos envolvidos para geração de luz visível por CAE.

Figura 3.4: Espectros de emissão por CAE para nanocristais de LaF_3 co-dopados com (0,5, 1, 2, 3 e 4) mol% de Ho^{3+} e 10 mol% de Yb^{3+} . Amostras tratadas termicamente a 500 °C.

Figura 3.5: Diagrama de cores para os nanocristais de LaF_3 co-dopados com (0,5, 1, 2, 3 e 4) mol% de Ho^{3+} e 10 mol% de Yb^{3+} tratados termicamente a 500 °C.

Figura 3.6: Diagrama de níveis de energia para íons de Er^{3+} e Ho^{3+} esquematizando a transferência de energia do Yb^{3+} para o Ho^{3+} .

Figura 3.7: Espectros de emissão por CAE para nanocristais de CaF₂ co-dopados com 0,5, 1, 2, 4 e 6 mol% de Er³⁺ e 10 mol% de Yb³⁺. Todas as amostras foram tratadas termicamente em 500 °C.

Figura 3.8: Diagrama de cores das nanopartículas de CaF₂ co-dopados com (0,5, 1, 2, 4 e 6) de Er³⁺ mol% e 10 mol% de Yb³⁺ tratados termicamente a 500°C.

Figura 3.9: Diagrama de níveis de energia para íons de Er³⁺ e Yb³⁺ esquematizando a transferência de energia do Yb³⁺ para o Er³⁺.

Figura 4.1: Espectros de emissão para as misturas de pós das nanopartículas de LaF₃:10Yb³⁺/1Tm³⁺ (A) e LaF₃:10Yb³⁺/1Ho³⁺ (B).

Figura 4.2: Diagrama de cores com as amostradas apresentadas na tabela 4.1, ou seja, mistura das nanopartículas de A = LaF₃:10Yb³⁺/1Tm³⁺ e B = LaF₃:10Yb³⁺/1Ho³⁺ (A:B) nas proporções de 1 = (0:100), 2 = (25:75), 3 = (50:50), 4 = (75:25) e 5 = (100:0).

Figura 4.3: Espectros de emissão das nanopartículas de LaF₃:10Yb³⁺/0,5Tm³⁺, LaF₃:10Yb³⁺/2Ho³⁺ e CaF₂:10Yb³⁺/1Er³⁺ sob excitação em 976 nm e mesma potência de bombeio.

Figura 4.4: Diagrama de cores CIE-1931 da “simulação” de misturas de nanopartículas de A = LaF₃:10Yb³⁺/0,5Tm³⁺, B = LaF₃: 10Yb³⁺/2Ho³⁺ e C = CaF₂:10Yb³⁺/1Er³⁺, onde as proporções foram (A:B:C): 1 = (30:0:0), 2 = (0:30:0), 3 = (0:0:30), 4 = (64:36:0), 5 = (0:45:55), 6 = (64:0:36) e 7 = (51:24:25).

Figura 4.5: Espectros de emissão das nanopartículas de B = LaF₃:10Yb³⁺/2Ho³⁺= (0:100), A = LaF₃:10Yb³⁺/0,5Tm³⁺=(100:0) e da mistura na proporção de (A:B) = (64:36).

Figura 4.6: Espectros de emissão das nanopartículas de A = LaF₃:10Yb³⁺/0,5Tm³⁺ = (100:0), C = CaF₂: 10Yb³⁺/1Er³⁺ = (0:100) e da mistura na proporção (A:C) = (64:36).

Figura 4.7: Espectro de emissão das nanopartículas de B = LaF₃:10Yb³⁺/2Ho³⁺ (linha 1), CaF₂:10Yb³⁺/1Er³⁺ (linha 3) e da mistura dos pós dessas nanopartículas (linha 2) na proporção (B:C)=(64:36).

Figura 4.8: Espectro de emissão da mistura de pós das nanopartículas de A = LaF₃:10Yb³⁺/0,5Tm³⁺, B = LaF₃:10Yb³⁺/2Ho³⁺ e C = CaF₂:10Yb³⁺/1Er³⁺ na proporção de (A:B:C) = (51:24:25).

Figura 4.9: Diagrama de cores com seus respectivos espectros de emissão para as nanopartículas de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/0,5\text{Tm}^{3+}$, $\text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/2\text{Ho}^{3+}$ e $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}/1\text{Er}^{3+}$ e as suas misturas de pós em diferentes proporções de massas.

Lista de Tabelas

Tabela 1.1: Configurações eletrônicas dos íons TR³⁺.

Tabela 2.1: Raios de alguns íons alcalinos e de alguns terras-raras.

Tabela 2.2- Reagentes utilizados na síntese das nanopartículas de LaF₃ codopadas com Yb³⁺/Ho³⁺ e Yb³⁺/Tm³⁺ com suas respectivas composições e massas molares.

Tabela 2.3- Reagentes utilizados na síntese das nanopartículas de CaF₂ codopadas com Yb³⁺ /Er³⁺ e Yb³⁺ /Tm³⁺ com suas respectivas composições e massas molares.

Tabela 4.1: Quantidade de pó utilizada das nanopartículas de LaF₃:10Yb³⁺/1Ho³⁺ e LaF₃:10Yb³⁺/1Tm³⁺ em miligramas para se obter a sintonização de cores.

Tabela 4.2: Quantidade de pó utilizado das nanopartículas de LaF₃:10Yb³⁺/0,5 Tm³⁺ e LaF₃:10Yb³⁺/2Ho³⁺ em miligramas para se obter a sintonização de cores.

Tabela 4.3: Quantidade de pó utilizada das nanopartículas de LaF₃:10Yb³⁺/1Tm³⁺ e LaF₃:10Yb³⁺/1Er³⁺ em miligramas para se obter a sintonização de cores.

Tabela 4.4: Quantidade de pós utilizados das nanopartículas de LaF₃:10% Yb³⁺/1Ho³⁺ e CaF₂:10Yb³⁺/1Er³⁺ em miligramas para se obter a sintonização de cores.

Sumário

PREFÁCIO DA DISSERTAÇÃO 13

CAPÍTULO 1 14

CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS 14

1. Geração de luz branca 14

1.1	Evolução das fontes de iluminação	14
1.2	Iluminação por fontes de estado sólido: Diodos emissores de luz (LEDs)	15
1.3	Estudo da cor.....	17
1.3.1	Medida de cor.....	17
1.4	Íons lantanídeos.....	20
1.4.1	História dos íons lantanídeos.....	20
1.4.2	Propriedades dos íons terras raras	21
1.5	Processos de transferência de energia- Conversão ascendente de Energia	28
1.5.1	Processos de Conversão Ascendente envolvendo um único íon	28
1.5.2	Processos de CAE ressonantes envolvendo mais de um íon.....	30

CAPÍTULO 2 33

2. MATERIAIS E MÉTODOS 33

2.1	Propriedades dos íons Yb^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+} e Ho^{3+}	33
2.1.1	Íon Yb^{3+}	33
2.1.2	Íon Túlio: Tm^{3+}	35
2.1.3	Íon Érbio: Er^{3+}	36
2.1.4	Íon Hólvio: Ho^{3+}	37
2.2	Matriz de fluoreto de lantânio (LaF_3)	38
2.3	Matriz de fluoreto de cálcio (CaF_2).....	40
2.4	Síntese de nanocristais de LaF_3 e CaF_2 co-dopados com íons TR^{3+}	41

2.4.1 Síntese de nanopartículas de LaF ₃ : Ln ³⁺	41
2.4.2 Síntese de nanopartículas de CaF ₂ : Ln ³⁺	43
2.5 Espectroscopia de luminescência das amostras cristalinas	44

CAPÍTULO 3 47

3. SINTONIA DE COR COM CRISTAIS DE LaF₃ E CaF₂ CO-DOPADOS COM Yb³⁺/Tm³⁺, Yb³⁺/Ho³⁺ E Yb³⁺/Er³⁺	47
---	----

3.1 Luminescência de nanocristais de LaF ₃ dopados com Tm ³⁺ /Yb ³⁺ e Ho ³⁺ /Yb ³⁺	47
3.2 Luminescência de nanocristais de Fluoreto de Cálcio (CaF ₂) dopados com Er ³⁺ /Yb ³⁺	53
3.3 Conclusões do capítulo.....	56

CAPÍTULO 4 58

4. FORMA SIMPLES E INTELIGENTE DE GERAÇÃO DE COR USANDO NANOCRISTAIOS CO-DOPADOS COM ÍONS TERRAS-RARAS	58
---	----

4.1 Testes preliminares de sintonização de cor via misturas de nanocristais de LaF ₃ :Yb ³⁺ /Tm ³⁺ e LaF ₃ :Yb ³⁺ /Ho ³⁺	58
4.2 Sintonização de cor via mistura de nanocristais de LaF ₃ :Yb ³⁺ /Tm ³⁺ , LaF ₃ :Yb ³⁺ /Ho ³⁺ e CaF ₂ :Yb ³⁺ /Er ³⁺	62
4.3 Diagramas CIE-1931 de cores.....	67
4.4 Conclusões do capítulo.....	70

CAPÍTULO 5 71

CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS 71

REFERÊNCIAS 73

PREFÁCIO DA DISSERTAÇÃO

A elaboração de materiais em nanoscalas com propriedades luminescentes têm chamado muito atenção nas últimas décadas, devido à geração de luz branca e suas diversas aplicações, tais como telas de exibição, amplificadores para comunicação óptica, lasers de estado sólido e tecnologia de iluminação baseada em LED [1-9]. Entre as diversas abordagens para otimização de nanomateriais luminescentes, a emissão luminescente gerada por conversão ascendente de energia (CAE), em materiais incorporados com íons lantanídeos ou terras raras, tem mostrado muitas vantagens incluindo alta eficiência de conversão, banda de emissão estreita, fotoestabilidade superior, etc [10].

No presente trabalho, apresentamos a geração de emissões em comprimentos de ondas correspondentes às cores primárias (azul, verde e vermelho) pelo processo de CAE em nanofósforos, preparados via co-precipitação, de LaF_3 (fluoreto de lantâno) dopados com os íons terras raras $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ e de CaF_2 (fluoreto de cálcio) dopados com $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$. Através da combinação dos sistemas escolhidos, ou seja, da variação de quantidades de pós dessas nanopartículas, tivemos como finalidade obter qualquer ponto no diagrama de cromaticidade CIE-1931, em especial a luz branca, de forma direta e eficiente.

Esse trabalho foi dividido em cinco capítulos. No capítulo 1, apresentaremos uma abordagem geral sobre iluminação à base de LEDs. Inicialmente falaremos sobre a evolução das fontes de iluminação, desde o fogo até o uso de LEDs como novas fontes de luz de estado sólido. Subsequentemente, estudaremos as principais vantagens da iluminação à base de LEDs em relação às fontes convencionais (lâmpadas incandescentes e fluorescentes). Também faremos um estudo da cor, como sua composição e como medi-las. Ainda no capítulo 1, discutiremos sobre os íons terras raras, descrevendo sua história, as propriedades gerais e eletrônicas desses íons. E por fim, serão abordados também os processos de CAE. No capítulo 2 apresentaremos os íons terras-raras estudados Yb^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} e Er^{3+} , assim como seus níveis de energia. Também será feita uma descrição das matrizes de LaF_3 e CaF_2 e suas características indispensáveis para essa pesquisa e no final apresentaremos a metodologia usada para a preparação das amostras e as técnicas de caracterização utilizadas. O capítulo 3 e 4 apresentaremos os resultados experimentais obtidos, onde são feitas também discussões relevantes. Por fim, mostramos no capítulo 5 as conclusões e as propostas de continuidade do trabalho.

CAPÍTULO 1

CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

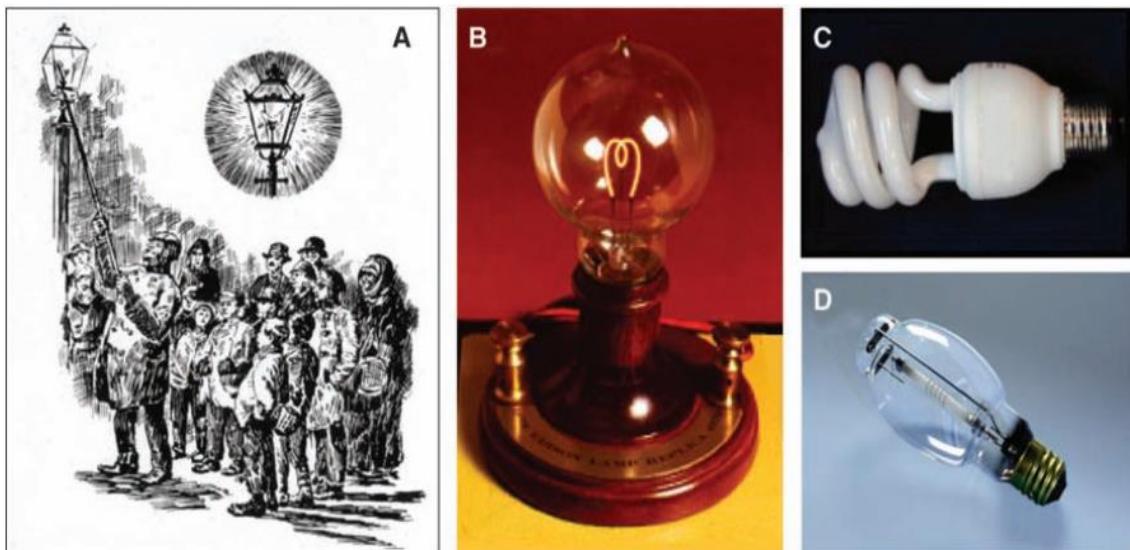
1. Geração de luz branca

1.1 *Evolução das fontes de iluminação*

Desde os primórdios a humanidade já compreendia a importância da iluminação artificial e usava o fogo como este tipo de fonte. Ao descobrir o fogo, o homem compreendeu o quanto este era necessário para a sua sobrevivência, não somente para se aquecer, cozinhar e se proteger, mas também, para iluminar. Até o século XIX, o fogo ainda era usado como principal meio de iluminação, utilizando óleo de baleia e outros materiais para manter o fogo nos postes de iluminação pública e nos lampiões acesos [8].

A história da iluminação como tecnologia comercial teve início no século XIX com a iluminação a base de gás natural, que serviu para iluminar milhares de ruas, escritórios e residências. Em 1879 Thomas Edison criou a lâmpada incandescente que permitia usar eletricidade para iluminação e, com o seu surgimento as lâmpadas de gás foram melhoradas através do uso de mantos encharcados com óxido de tório, composto de terra-rara que tinha como finalidade converter a energia do calor da chama do gás e da radiação ultravioleta (UV) em energia visível. Somente no início do século XX basicamente todas as lapadas de gás foram substituídas por lâmpadas incandescentes. As lâmpadas incandescentes ofereceram uma maior praticidade, maior durabilidade e iluminação mais eficiente em ambientes, em comparação às lâmpadas de gás. As lâmpadas fluorescentes juntamente com as de descargas de alta intensidade surgiram oferecendo maior eficiência ao emitir energia elétrica, tendo maior vida útil e menor consumo quando comparadas a fontes incandescente, e tornaram-se amplamente disponíveis nas décadas de 1950 e 1990, respectivamente. A Figura 1.1 mostra a evolução das fontes de iluminação ao longo dos anos [11, 12].

Figura 1.1: (A) Ilustração da iluminação noturna, em 1880, feita por uma lâmpada de gás (*gás light*) com um manto encharcado de óxido de tório. (B) Réplica da lâmpada incandescente desenvolvida por Thomas Edison. (C) lâmpada compacta fluorescente contemporânea. (D) lâmpada de sódio de alta pressão [11].



Na década de 60 surgem os “*Light Emitting Diodes*” ou (LEDs). O cientista norte americano Henry Joseph Round, no *Marconi Labs*, foi o precursor na produção do fenômeno da eletroluminescência, ao usar um cristal de Carbeto de Silício (SiC), iniciando os estudos do que hoje se entende por LED. O diodo emissor de luz conhecido como LED, é um material semicondutor. Os LEDs têm a propriedade de transformar energia elétrica em luz, sem a necessidade de utilizar filamentos, eletrodos ou tubos de descargas, como nas lâmpadas convencionais, e por isso são conhecidos como fontes de luz no estado sólido. Essa tecnologia também é empregada nas telas/mostradores, chips de computadores, etc [13].

1.2 Iluminação por fontes de estado sólido: Diodos emissores de luz (LEDs)

Nos últimos anos os LEDs, como fonte de iluminação de estado sólido, têm atraído muito atenção devido ao seu número crescente de aplicações e à sua variedade inexplicável de vantagens em relação a iluminação fluorescente, incandescentes e convencionais usadas [14],

as quais utilizam, por exemplo, metais pesados como mercúrio, radiação ultravioleta, enquanto o LED se baseia em elétrons movimentando-se em um material semicondutor [15-17].

As lâmpadas tradicionais têm eficiência limitada por elementos físicos. A eficiência luminosa nas lâmpadas fluorescentes é limitada por apresentar perda de energia quando ocorre conversão de um fóton de luz na região do ultravioleta (UV-250 nm) para a região do espectro visível. Já a eficiência das lâmpadas incandescente é limitada devido à temperatura do filamento, que possui um máximo próximo a 3000K, o que consequentemente, como prevista pela teoria da radiação do corpo negro, resulta em emissão de radiação no infravermelho. Os LEDs não apresentam estas limitações, o que possibilita aos mesmos um maior rendimento ao converter energia elétrica em luz visível [11].

As vantagens em utilizar LEDs variam desde economia a benefícios ambientais, incluindo um custo de manutenção reduzido, maior vida útil, baixo consumo de energia elétrica, alta eficiência energética, pois praticamente não há liberação de calor, visto que quase toda energia requerida é gasta na emissão de luz, a sua produção não requer emissões de gases de efeito estufa CO₂ e não provoca poluição de mercúrio ou qualquer outro tipo de elemento que causam dano a natureza, sendo ideais para aplicações onde a radiação ultravioleta é indesejada, pois não emite esse tipo de radiação e possuem resistência a vibrações e impactos porque utilizam tecnologia de estado sólido, não precisando de filamentos, vidros, etc. É perceptível, que a lâmpada LED é a melhor escolha para quem busca ambiente com iluminação de qualidade, economia à longo prazo e atitudes sustentáveis [18-20]. Segundo algumas pesquisas já realizadas, a iluminação via sistemas de estado sólido pode reduzir o consumo de energia necessário para iluminação à metade, que atualmente é 22% do total consumido. Em países que a eletricidade é produzida a partir de queima de combustíveis fosseis, essa economia significa uma redução significativa na emissão de CO₂ que, em excesso na atmosfera, é responsável pelo efeito estufa, ou seja, essa diminuição de desperdício de energia traz benefícios evidentes ao meio ambiente [11]. Além de tudo isso, os LEDs também oferecem controle sobre as características de luz emitida, como: distribuição espacial, temperatura de cor, distribuição espectral de potência e polarização. Assim essas fontes de luz de estado sólido podem se ajustar a ambientes e condições específicas, que é uma característica que poderia resultar em enormes benefícios em automóveis, iluminação, comunicação, transporte, imagem, agricultura e medicina [11, 13].

1.3 ***Estudo da cor***

A cor é uma percepção visual gerada pela luz refletida e absorvida pelos corpos, de modo que a cor de um objeto é definida pelo comprimento de onda que ele reflete, ou seja, um objeto terá uma determinada cor se não absorver comprimentos de ondas correspondente à ela. A luz visível consiste em uma mínima fração do espectro de radiação eletromagnética, sendo o olho humano sensível somente aos comprimentos de onda entre 380 nm (violeta) e 700 nm (vermelho).

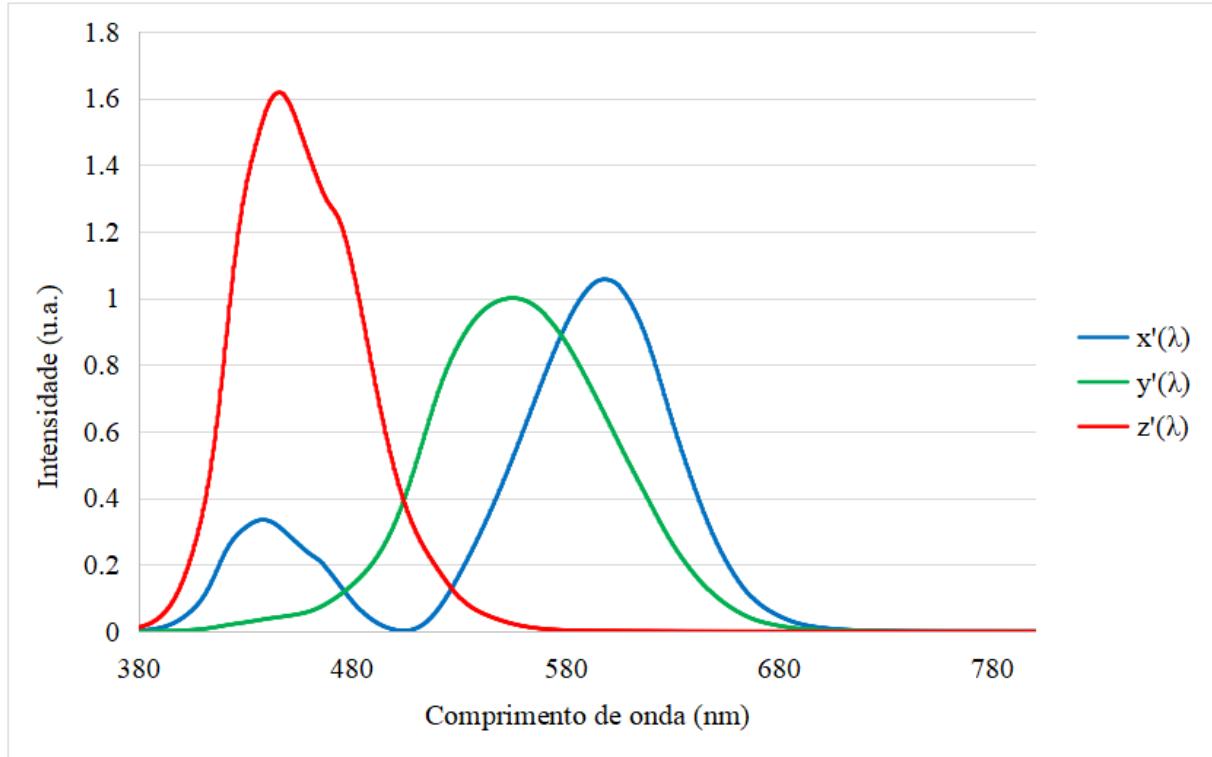
O sistema visual humano possui células específicas, chamadas de cone, que têm a responsabilidade de reconhecer as cores. Nossos olhos possuem 3 tipos de cones, sendo que cada um deles é sensível a um comprimento de onda de luz específico: o primeiro em comprimentos de ondas de luz longo; o segundo em comprimentos de ondas médios; e o terceiro em comprimentos de ondas mais curto, sendo respectivamente a região do vermelho, verde e azul. Combinando essas três cores se obtém variados padrões de cores que podem ser perceptíveis pela visão humana [21].

Em 1931 a Comissão Internatiocal de Iluminação (ou Commission Internationale de l'Eclairage - CIE), adotou um sistema padrão para colorimetria, o sistema RGB (Red-Green-Blue) em que o modelo é baseado na combinação das três cores primárias, ou seja, na mesma região do espectro que o olho humano possui sensibilidade, que esse modelo foi elaborado por Wright e Guild, no final da década de 1920, resultados desses obtidos de diversas experiências feitas com a visão humana.

1.3.1 **Medida de cor**

O diagrama cromático CIE-1931, é um instrumento usado para definir matematicamente a cor resultante emitida por uma amostra conhecendo-se a sua distribuição espectral. O modelo é fundamentado nas diferentes sensibilidades que o olho humano possui em certas regiões do espectro, sendo esta a combinação das cores vermelho, verde e azul, com intensidades $x'(\lambda)$, $y'(\lambda)$ e $z'(\lambda)$ conforme apresentado na figura 1.2 [22].

Figura 1.2-Intensidades das regiões do espectro sensível ao olho humano.



Fonte: <https://sites.google.com/site/gnfiufal/>

A intensidade espectral $S(\lambda)$ de um material deve ser analisada pelas intensidades $x'(\lambda)$, $y'(\lambda)$ e $z'(\lambda)$ que correspondem as distribuições espetrais, em que $S(\lambda)$ é a distribuição normalizada que determina a cor e o brilho percebidos pelo olho humano ao longo do comprimento de onda λ , na região do visível (380-780 nm) [21].

$$X = \int_0^{\infty} S'(\lambda) x'(\lambda) d\lambda \quad (1.1)$$

$$Y = \int_0^{\infty} S'(\lambda) y'(\lambda) d\lambda \quad (1.2)$$

$$Z = \int_0^{\infty} S'(\lambda) z'(\lambda) d\lambda \quad (1.3)$$

Para se obter a cor espectral desejada, a coordenada Z não é utilizada, ou seja, são necessárias somente as coordenadas X e Y. Essas coordenadas são dadas por:

$$X = \frac{x'}{x' + y' + z'} \quad (1.4)$$

$$Y = \frac{y'}{x' + y' + z'} \quad (1.5)$$

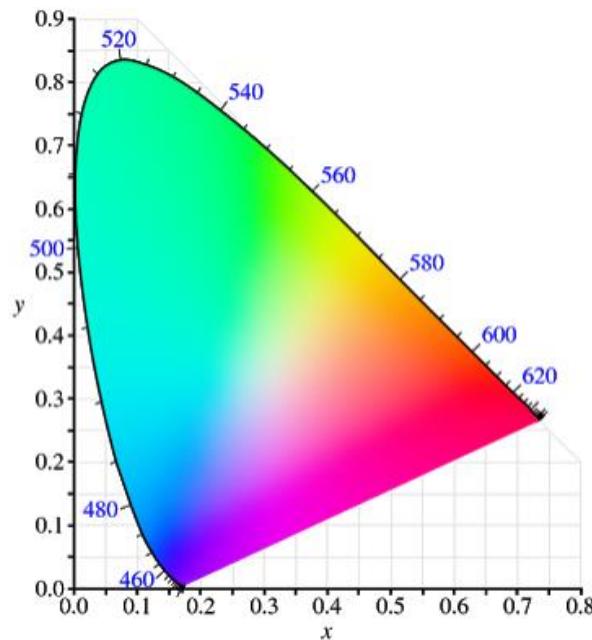
$$Z = \frac{z'}{x' + y' + z'} \quad (1.6)$$

Sendo X e Y responsáveis pela localização da cor no espaço do diagrama de cromaticidade e Z referente ao brilho. A equação (1.7) descreve essa relação:

$$X + Y + Z = 1 \quad (1.7)$$

Na figura 1.3 apresentamos o diagrama de cores. Neste observamos que a borda superior é formada pelas cores do espectro visível que vai da região do azul ao vermelho, que se estende do sentido horário da borda, ou seja, do menor ao maior comprimento de onda. No interior são encontradas cores obtidas pela mistura das cores primárias: vermelho, verde e azul, no qual cada cor é definida pelas coordenadas x e y. Se somente duas cores primárias forem selecionadas, a linha que as une é formada por outras cores que são combinações lineares dessas duas

Figura 1.3 – Diagrama de cromaticidade CIE-1931, determinado pelas coordenadas x e y.



Fonte: <https://sites.google.com/site/gnfiufal/>

1.4 Íons lantanídeos

Nesta seção, serão apresentadas informações sobre os elementos terras-raras (TRs), onde faremos um breve histórico sobre o seu surgimento, sua configuração eletrônica, bem como suas propriedades ópticas e suas características espectroscópicas, além de seu comportamento como dopante em uma matriz hospedeira.

1.4.1 História dos íons lantanídeos

O termo “terras-raras” foi dado aos elementos que compõem o grupo dos lantanídeos, porém essa denominação pode ser considerada inadequada para intitular esses elementos que de início foram encontrados em forma de óxidos. E o termo “rara” não se refere a dificuldade de encontrar-los na época, mas da difícil tarefa de separá-los, pois são abundantes na litosfera [23].

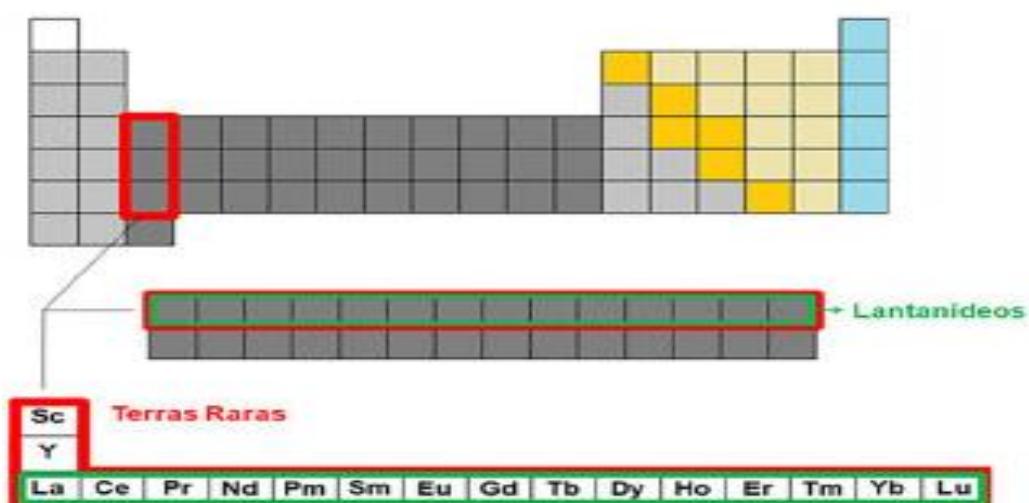
Não há uma concordância acerca do início dos estudos sobre os TRs. Os relatos históricos apontam que a história desses íons se iniciou com a descoberta de um mineral escuro, ytterbita (também conhecido como gadolinita), encontrado por Carl Axel Arrhenius em 1787. A semelhança nas propriedades física e química desses elementos foi um parâmetro que dificultou o avanço mais rápido da descoberta de novos óxidos, ou seja, íons TRs, bem como a dificuldade de separação.

Em 1908 o cientista J. Becquerel observou o primeiro espectro dos TRs, despertando bastante interesse de muitos pesquisadores, porque descobriu que suas linhas de absorção podem ser tão estreitas quanto as linhas observadas no espectro de átomos e moléculas livres, significando assim que essas linhas podem ter largura de $0,01\text{A}$ [24]. No entanto, os íons TRs só foram inseridos na tabela periódica entre 1913 e 1914, quando o físico britânico Henry Moseley descobriu uma relação direta entre as frequências de emissão do raio-x e o número atômico dos elementos [25]. Cabe ainda dizer que, somente por volta da década de 50 foi possível obter esses elementos em forma suficientemente pura, possibilitando a realização de pesquisas básicas mais minuciosas com relação às suas propriedades ópticas, magnéticas, químicas [26].

1.4.2 Propriedades dos íons terras raras

O nome TRs, de acordo com a classificação da IUPAC, é empregado para determinar o conjunto de dezessete elementos químicos da tabela periódica, sendo 15 elementos da série dos lantâniros de números atômicos que vão desde do 57 a 71 (La a Lu), além de incluir dois elementos do grupo IIIB escândio (Sc), de número atômico 21, e o ítrio (Y) de número atômico 39 (figura 1.4) [27, 28].

Figura 1.4: Tabela Periódica, com destaque para os grupos de elementos classificados como Lantanídeos (Terras Raras).



Fonte: Osvaldo [29]

Todos os TRs, com exceção dos elementos Escândio (Sc) e Ítrio (Y), apresentam uma estrutura eletrônica característica do gás nobre Xenônio ($[Xe] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$) dada por $[Xe] 4f^n$, em que n varia de 0 a 14, com dois ou três elétrons mais externos $6s^2$ ou $5d\ 6s^2$ [30]. A tabela 1.1 mostra as configurações eletrônicas dos lantanídeos.

Os lantanídeos apresentam semelhanças nas suas propriedades física e química devido à sua configuração eletrônica, pois possuem a camada eletrônica 4f incompleta, o que torna seus espectros “complexos”, pois as transições entre bandas possibilitam a geração de espectros com diversas linhas adicionais. Os elementos da série dos lantanídeos contêm dois elétrons na camada 6s que são removidos facilmente e um número crescente de elétrons na camada 4f. Esta regra é quebrada pelos TRs Lantâniro, Gadolíniro, Lutécio e Cério que contêm um elétron na camada 5d e, percebe-se que os íons TRs apresentam, externamente à camada 4f, a mesma

configuração eletrônica dada por: $5s^2 5p^6 6s^2$, exceto os íons lantânio, gadolínio, lutécio e cério que possuem a camada $5s^2 5p^6 6s^2 5d$. A ionização trivalente é obtida quando remove-se dois elétrons da camada 6s e mais um da camada 4f ou dois elétrons da camada 6s e mais um da camada 5d para os íons de La, Ce, Ga e Lu [29].

Tabela 1.1: Configurações eletrônicas dos íons TR³⁺.

Elemento	Número Atômico (Z)	Configuração Neutra	Configuração TR ³⁺	Raio Iônico (Å)
Lantânio	57	[Xe] 5d ¹ 6s ²	f ⁰	1,15
Cério	58	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	f ¹	1,02
Praseodímio	59	[Xe] 4f ² 6s ²	f ²	1,00
Neodímio	60	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	f ³	0,99
Promécio	61	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	f ⁴	0,98
Samário	62	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	f ⁵	0,97
Európio	63	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	f ⁶	0,97
Gadolínio	64	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	f ⁷	0,97
Térbio	65	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	f ⁸	1,00
Disprósio	66	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	f ⁹	0,99
Hólmio	67	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	f ¹⁰	0,97
Érbio	68	[Xe] 4f ¹² 6s ²	f ¹¹	0,96
Tulio	69	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	f ¹²	0,95
Itérbio	70	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	f ¹³	0,94
Lutécio	71	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	f ¹⁴	0,93

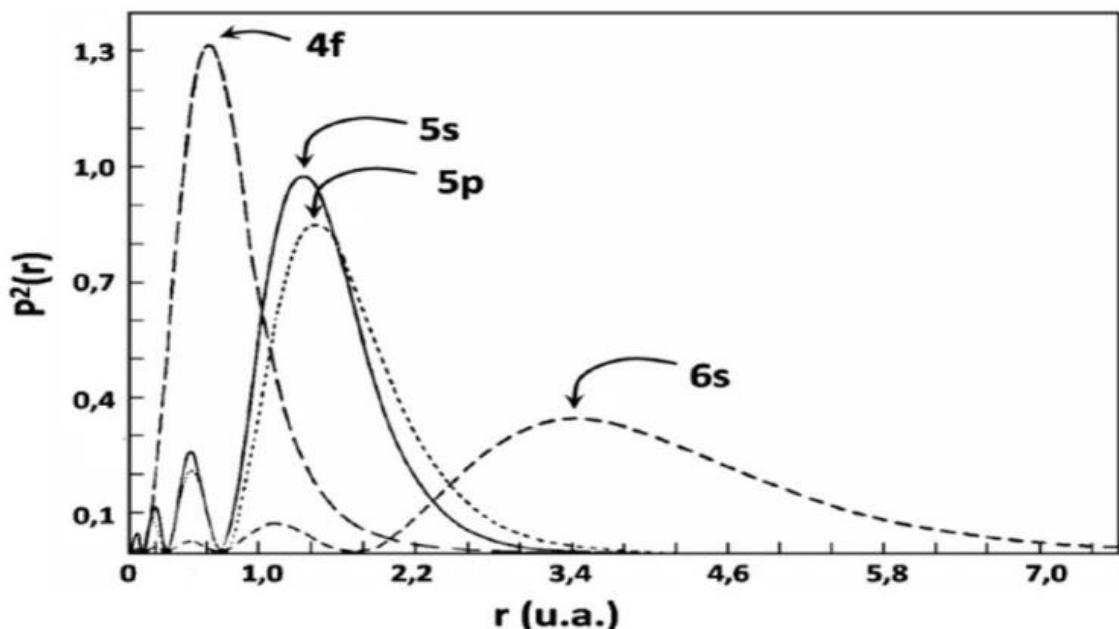
Fonte: Tasso [24].

A tabela 1.1 mostra a configuração eletrônica da série dos lantanídeos. Nota-se que com o aumento dos elétrons na subcamada 4fⁿ o raio iônico diminui, sendo isso chamado de contração lantanídea. Este fenômeno ocorre a medida que acrescenta elétrons na camada 4fⁿ a carga nuclear efetiva também aumenta, aumentando assim a atração entre eles e consequentemente provocando diminuição no raio iônico [31, 32].

Dentro dos estados de oxidação bivalentes (2+), trivalente (3+) e tetravalente (4+), o mais característico entre os íons TRs na matéria condensada é o trivalente (3+) (TR³⁺). É nessa configuração que os TRs são empregados em instrumentos ópticos, pois possuem importantes

características que os diferem de outros íons opticamente ativos: eles dispõem de alta solubilidade e uma série de linhas de absorção e emissão extremamente estreitas desde o infravermelho até a região do ultravioleta [33]. Os elétrons mais externos não são os que ocupam a camada 4f e eles são os encarregados pelas características ópticas – Absorção e emissão óptica. Os elétrons da camada 5s e 5p por terem uma maior extensão fazem a blindagem eletrostática da subcamada 4f de forma que os níveis de energia sofrem pouca influência do meio exterior, como, por exemplo, vibrações ou variações do campo cristalino da rede. Na figura 1.5 mostramos a distribuição dos elétrons do íon Gd^{3+} em função do raio iônico r , exibindo o comportamento como explicado acima. Dessa maneira, o íon trivalente se comporta como íon isolado considerando somente as interações entre os próprios elétrons da subcamada 4f [26, 30, 34]. Isso explica as propriedades dos lantanídeos de terem seus espectros de energia quase independente do hospedeiro. Sendo assim, independentemente do tipo do material, seja ele sólido ou líquido, os íons lantanídeos, em princípio, se comportam mais ou menos como íons livres e a estrutura discreta dos níveis de energia é afetada somente um pouco pelos átomos vizinhos [35].

Figura 1.5: Distribuição Radial dos elétrons para o Gd^{3+} .



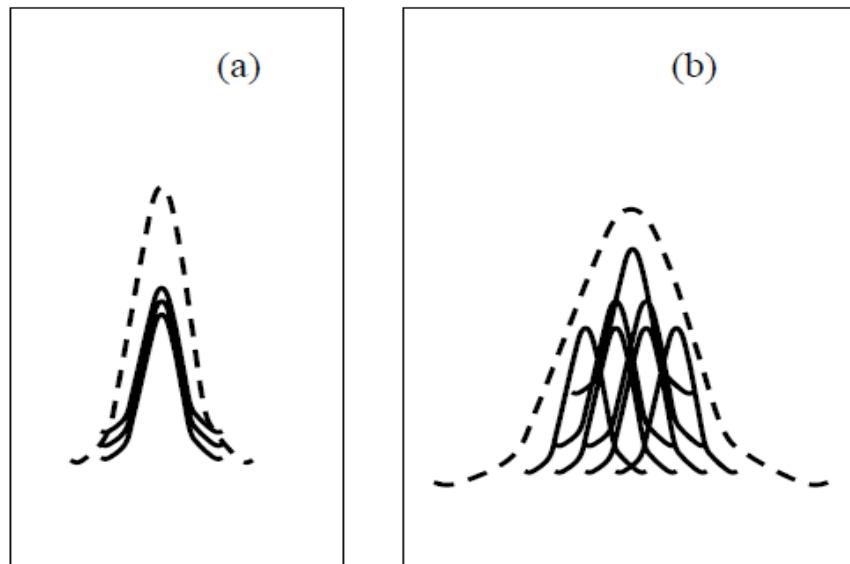
Fonte: Retirado da Ref. [36].

As transições dos íons TRs no seu estado trivalente (TR^{3+}) são basicamente de natureza dipolo elétrico. As transições intraconfigucionais f^n , ou seja, do tipo $f-f$, são proibidas pela Regra de Laporte por não envolverem troca de paridade. B. Judd [26] e G. Ofelt [37] em

trabalhos separados, provaram que as transições dos íons TRs são resultantes de uma mistura de estados, como por exemplo, a transição f-d. Recorde que os números quânticos secundários s e d são pares e p e f são ímpares, de forma que as transições intraconfigucionais podem ser permitidas com a presença de perturbações do campo cristalino da rede hospedeira, ou seja, perturbações externas e assim viabiliza uma mistura de funções de onda com configurações de paridade opostas, ainda que possuam uma interação fraca. Este conceito é conhecido como transição de dipolo elétrico forçado ou como teoria de Judd-Ofelt e as transições podem ser explicadas tanto qualitativamente como quantitativamente [38].

O comportamento de muitos átomos, como eles interagem entre si e com a vizinhança, pode ser caracterizado pela largura de linha da intensidade da transição. Íons de TRs em redes amorfas (vítreas) possuem largura de linha maior do que em redes cristalinas, pois dispõem de vizinhanças distintas, ou melhor, cada íon sente a perturbação produzida pelo campo da vizinhança de maneira distinta um do outro (ver Figura 1.6) [35, 38].

Figura 1.6: Intensidade de uma transição eletrônica para um conjunto de átomos em função da frequência: (a) Em uma rede regular (largura de linha homogênea) e (b) Em uma rede amorfa (largura de linha não-homogênea).



Fonte: Retirado da Ref. [38].

Dieke e Crosswhite, estudaram a influência do campo cristalino de algumas matrizes nos sistemas de níveis de energia dos íons Ln , e a partir desses estudos criaram os diagramas dos níveis $4f^n$ destes íons levando em consideração a interação entre os momentos angulares orbitais e de spin de cada elétron opticamente ativo. Na Figura 1.7, apresentamos esses diagramas de níveis de energia para vários íons TRs em sua forma trivalente quando inseridos no cristal LaCl_3 . Os níveis de energia dos íons TRs são explicados observando apenas interações entre elétrons da mesma camada $4f^n$, ou seja, é relevante enfatizar que a estrutura dos TRs não se altera consideravelmente em redes hospedeiras distintas [35].

Na maioria das vezes os níveis de energia dos íons TRs são definidos somente por interações da camada $4f^n$, mas existem várias outras interações, que também podem ser chamadas de desdobramento de níveis, e são responsáveis pela produção dos níveis de energia de forma que a soma dessas interações é o causador do hamiltoniano para um íon livre em uma matriz hospedeira. O hamiltoniano do sistema íon-matriz hospedeira pode ser escrito então como [39]:

$$H = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \sum_{i=1}^N \frac{Z^* e^2}{r_i}}_{H_0} + \underbrace{\sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}}}_{H_C} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \zeta(r_i) S_i \cdot L_i}_{H_{SO}} - \underbrace{\sum_i e \Phi(r_i)}_{H_{CC}} \quad (1.8)$$

em que N é o número de elétrons na camada $4f^n$; Z^* é a carga blindada (efetiva) do núcleo desconsiderando as camadas eletrônicas fechadas; r_i é a distância entre o núcleo e o elétron i ; r_{ij} é a distância entre dois elétrons i e j , \vec{S}_i é o momento angular de spin do i -ésimo elétron, \vec{L}_i é o momento angular orbital do i -ésimo elétron i , Φ_i é o potencial do campo cristalino e $\zeta(r_i)$ é a função de acoplamento spin-órbita [39, 40], dada por:

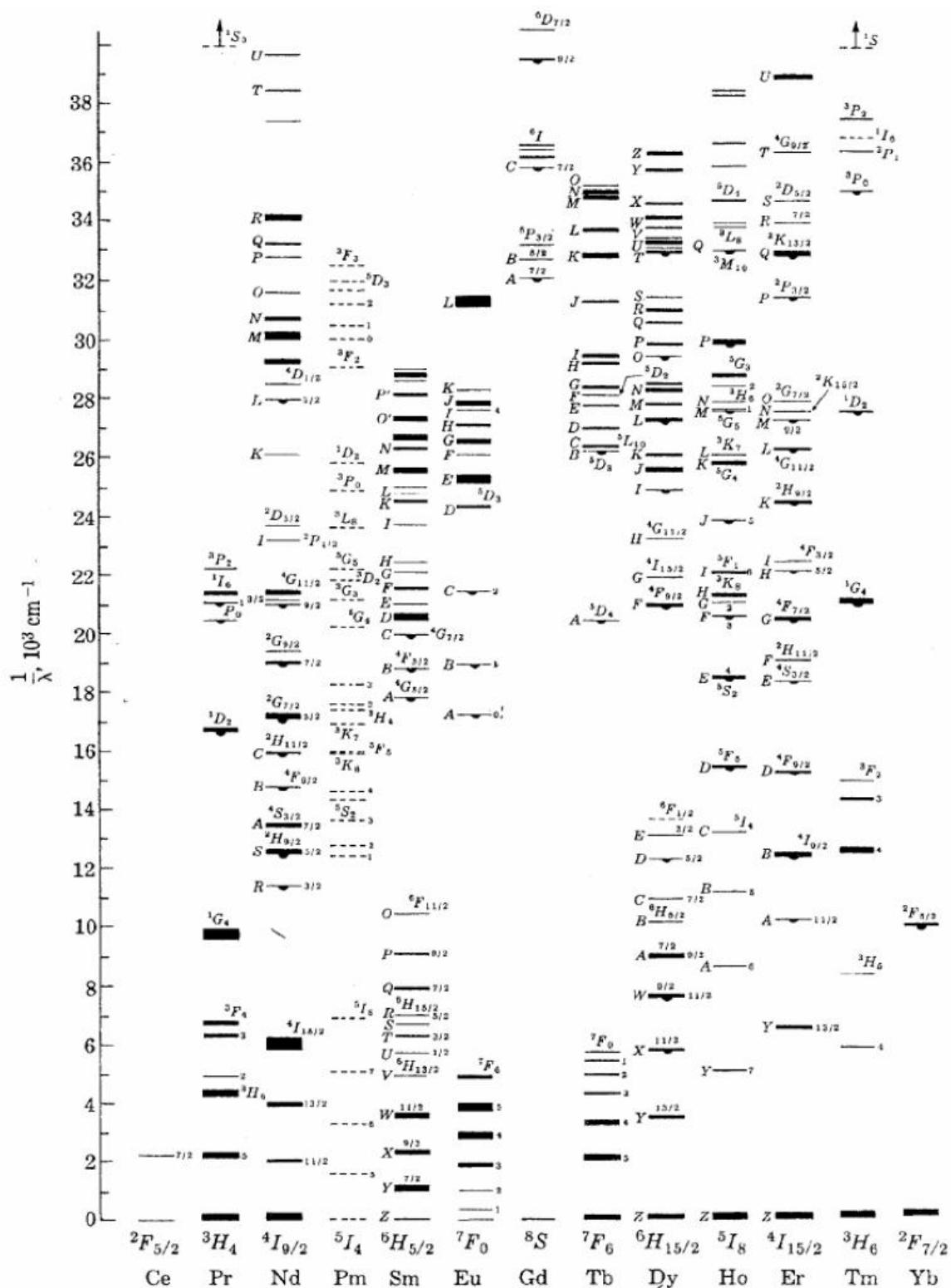
$$\zeta(r_i) = \frac{\hbar^2}{2mr_i c^2} \frac{dU(r_i)}{dr_i} \quad (1.9)$$

onde $U(r_i)$ é o potencial onde o elétron está se movimentando.

O desdobramento dos níveis de energia é causado por quatro tipos de interações apresentadas na equação 1.8. sendo essas descritas por:

H_0 = Energia do campo central, devido à interação entre os elétrons e o núcleo do íon (Hartree) - figura 1.8.

Figura 1.7: Diagramas de níveis de energia obtidos por Dixie e Crosswhite para alguns íons TR em sua forma trivalente em um cristal de LaCl_3 .



Fonte: Retirado da Ref. [35]

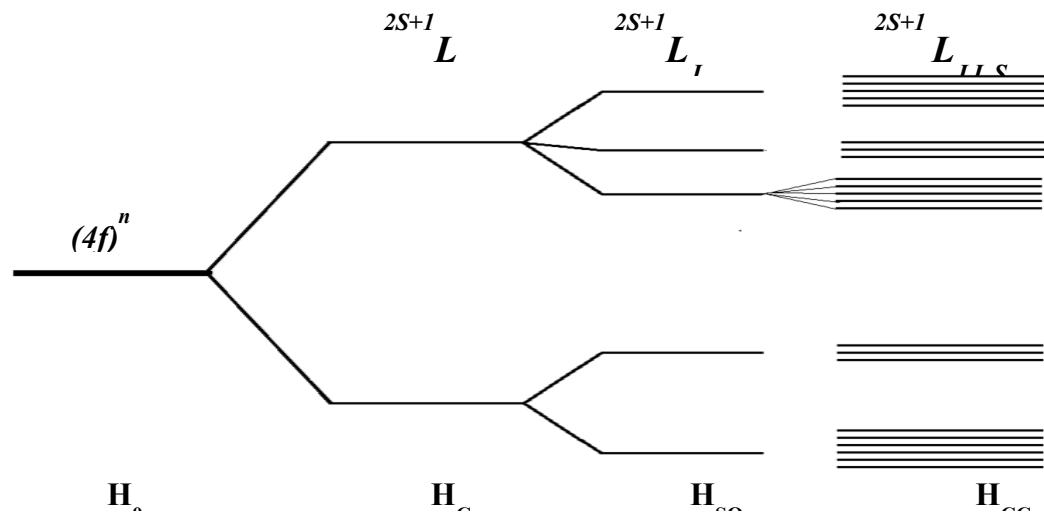
H_C = Energia da interação entre os elétrons (Coulombiana residual) - figura 1.8.

H_{SO} = Energia da interação entre os momentos angulares orbitais e de spin (efeito Zeeman) - figura 1.8.

H_{CC} = Energia da interação entre o íon TR e o campo cristalino da matriz hospedeira na vizinhança do íon (Efeito Stark) - figura 1.8.

A perturbação gerada pela matriz no elemento dopante cria um campo elétrico (E), levando a uma degenerescência parcial dos níveis J em um multipletos resultando em $g=2J+1$, conhecido como subníveis Stark. A energia de interação do campo elétrico com o momento de dipolo do átomo é bem menor que a energia do íon isolado, podendo ser definida como uma perturbação de segunda ordem, já que o efeito do campo elétrico em primeira ordem é nulo, para calcular os níveis de energia. (figura 1.8). [36, 41]

Figura 1.8: Diagrama do efeito dos diferentes termos do Hamiltoniano sobre a divisão de energia.



Fonte: Tasso [24].

1.5 Processos de transferência de energia- Conversão ascendente de Energia

O processo de conversão ascendente de energia (CAE) foi observado experimentalmente, pela primeira vez, em meados dos anos 60 por François Auzel e, desde então tem sido amplamente investigado e muito explorado com intuito de desenvolvimento de alguns dispositivos ópticos eficazes tais como, detectores, sensores de temperatura e lasers de estado sólido compactos [42-45].

CAE, ou Upconversion em inglês, refere-se aos processos de luminescência não linear, em que a energia de excitação é menor que a de emissão, ou seja, o comprimento de onda de excitação é maior que o comprimento de emissão $\lambda_{emis} < \lambda_{exc}$, sendo denominada emissão anti-stokes. São necessários dois ou mais fótons absorvidos por um mesmo íon para se obter a emissão de um único fóton com energia maior. Geralmente, as fontes de excitação usadas na geração deste processo operam na região do infravermelho e são economicamente viáveis [42-47].

Diversos processos de excitação não linear podem dar origem a CAE, sendo eles observados em íons isolados, como a absorção sequencial de dois ou mais fótons por estados excitados ou a absorção de dois ou mais fótons sem a participação de estados intermediários, ou com a participação de mais de um íon, como transferência de energia (TE) entre íons diferentes ou por processos cooperativos. Esses processos podem ou não serem ressonantes. Caso seja não ressonante, é preciso envolver fônonos da rede para manter o sistema de interação radiação-matéria energicamente equilibrado [9, 48]. Os principais mecanismos para geração de CAE são a excitação por dois fótons (excitação do estado fundamental seguido pela AEE) e o mecanismo via TE entre íons [45, 47].

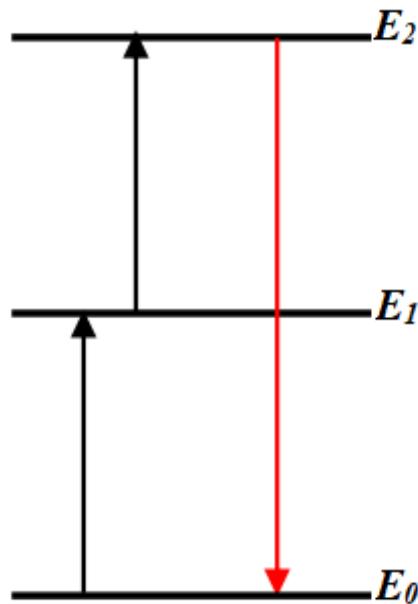
1.5.1 Processos de Conversão Ascendente envolvendo um único íon

1.5.1.1 Excitação de dois fótons

O mecanismo de excitação por dois fótons, também conhecido por AEE, é um processo de um único íon excitado pela absorção sequencial de dois ou mais fótons de bombeio. O íon no estado fundamental E_0 é excitado durante aplicação de um feixe (laser), passando a popular

um estado intermediário de energia E_1 , que tem um tempo de vida relativamente longo, e o segundo fóton absorvido promove esse mesmo íon para um estado de maior energia E_2 e em seguida decai para o estado fundamental ou outro intermediário emitindo uma fluorescência anti-stokes [12, 49, 50]. Isso é ilustrado na figura 1.9.

Figura 1.9: Excitação por dois fótons ou absorção de estado excitado.

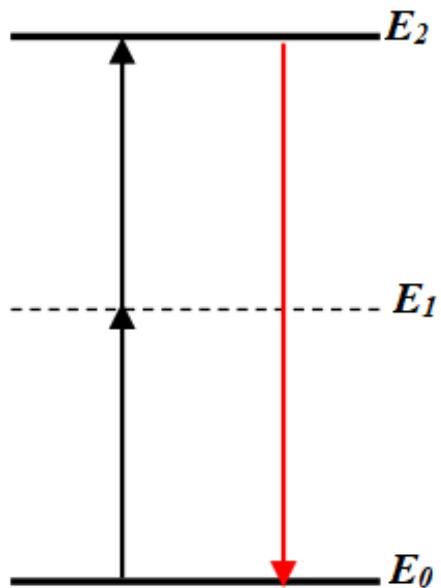


Fonte: Elaborado pela autora.

1.5.1.2 Absorção Simultânea de fótons

A absorção simultânea de dois fótons sem a participação de estados intermediários é um processo no qual um íon se encontra em seu estado fundamental E_0 e absorve simultaneamente dois fótons, levando-o ao estado excitado E_2 , e assim emitindo um fóton para o estado fundamental E_0 ou um estado intermediário, como demonstrado na figura 1.10. Na CAE por absorção simultânea de dois fótons, um fóton não é suficiente para excitar um íon [51].

Figura 1.10: Absorção Simultânea de fótons.



Fonte: autora.

1.5.2 Processos de CAE ressonantes envolvendo mais de um íon

1.5.2.1 Transferência de energia por adição de fótons- APTE

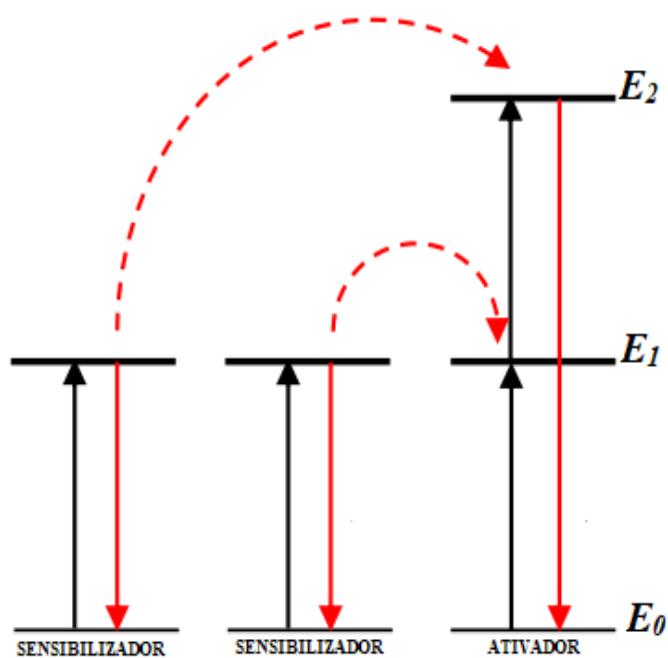
No processo APTE (do francês *Addition de Photons par Transferts d' Energie*), também conhecido como ETU (do inglês *Energy Transfer upconversion*), acontece quando duas ou mais transições consecutivas de dois íons (doador ou sensibilizador) levam um terceiro íon (aceitador ou ativador) para o estado excitado E_2 passando por um estado intermediário E_1 . Enquanto este íon é promovido para o estado mais excitado E_2 , os doadores voltam para seus estados fundamentais E_0 . Nesse processo não é obrigatoriamente necessário a TE simultânea dos doadores (figura 1.11) [51].

1.5.2.2 CAE por sensibilização cooperativa

Nesse processo dois íons (doadores) se juntam em energia para excitar um aceitador com a soma dessas energias dos sensibilizadores, de onde esse pode relaxar para seu estado

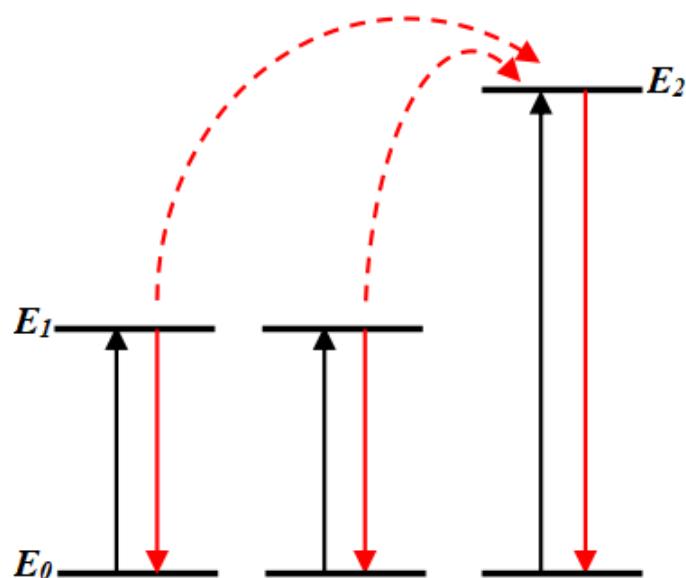
fundamental com emissão de um fóton, como mostrado na figura 1.12. Os íons doadores e aceitador pode ou serem iguais [46].

Figura 1.11: Transferência de energia por adição de fótons- APTE.



Fonte: autora.

Figura 1.12: CAE por sensibilização cooperativa.

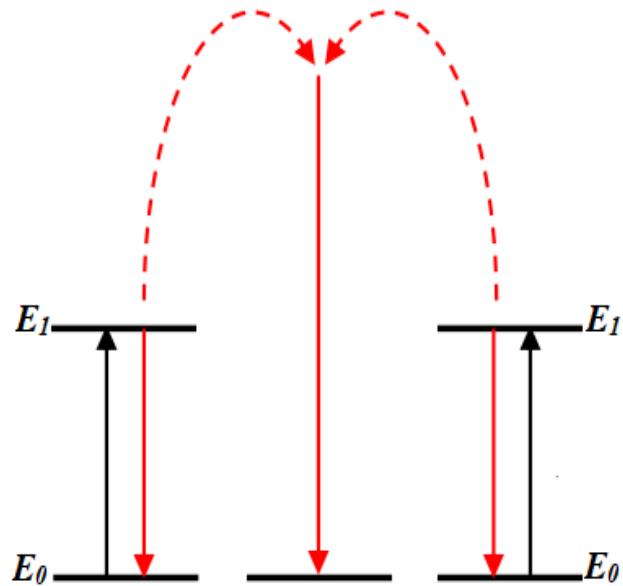


Fonte: autora.

1.5.2.3 Luminescência cooperativa

CAE por luminescência cooperativa é um processo decorrente da interação Colombiana entre dois íons, e sua eficiência depende da distância entre eles e consequentemente da sua concentração. Nesse processo dois íons em seus estados excitados E_1 , interagem e decaem simultaneamente para o seus respectivos estados fundamental emitindo assim um único fóton com energia igual a soma dos dois emitidos [46]. Esse processo pode ocorrer com íons iguais ou diferentes. Como é observado na figura 1.13, na luminescência cooperativa não há qualquer tipo de nível real.

Figura 1.13: Luminescência cooperativa.



Fonte: Elaborada pela autora.

CAPÍTULO 2

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo feito nesta dissertação refere-se à geração de radiação equivalente as cores primárias (azul, verde e vermelho) e luz branca pelo processo de conversão ascendente de energia, utilizando as amostras preparadas via coprecipitação em matrizes cristalinas de LaF_3 (Fluoreto de lantâno) dopados com $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e CaF_2 (Fluoreto de Cálcio) dopado com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. O método usado de síntese nesse trabalho (coprecipitação) foi proposto por Rao e Bakare em 1973 e, ao que tudo indica, utilizado pioneiramente por Jöns Jakob Berzelius[52]. Esse método é classificado na categoria de via húmida, que são processos baseados em suspensões coloidais, durante a qual vários parâmetros podem ser ajustados finamente incluindo a temperatura, tempo de reação, concentração, valor de pH, entre outros, e assim, apresentam um melhor controle da pureza de fase, na homogeneidade química, tamanho e morfologia dos produtos finais, isso quando comparado com a categoria de métodos secos. Além dessas observações, o método de coprecipitação fornece as seguintes vantagens: baixo custo, maior controle da homogeneidade e morfologia dos materiais adquiridos e tem se apresentado apto para obtenção de fluoretos [52-54].

2.1 Propriedades dos íons Yb^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+} e Ho^{3+}

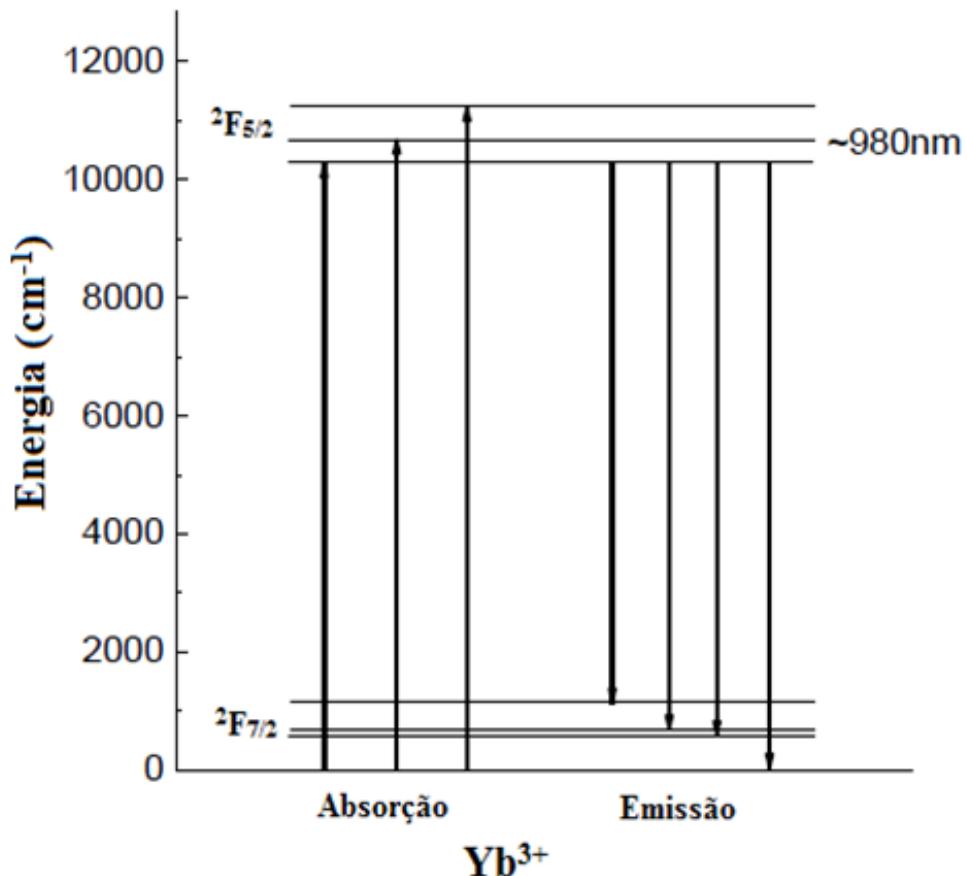
2.1.1 Íon Yb^{3+}

O Yb^{3+} é o íon TR de número atômico 70 e configuração eletrônica $[\text{Xe}]6s^24f^4$. Em sua forma iônica mais estável que é a trivalente possui 13 elétrons na camada $4f$, apresentando a configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^3$. A estrutura de níveis de energia do Yb^{3+} é a mais simples dentre os elementos TRs, pois apresenta apenas dois estados eletrônico? o fundamental $^2\text{F}_{7/2}$ e o excitado $^2\text{F}_{5/2}$, figura 2.1 [42]. Este íon geralmente apresenta outra característica importante

que o tempo de vida longo do estado excitado, da ordem de centenas de microssegundos a vários ms, o que permite um eficiente armazenamento de energia [55].

O Yb³⁺ é o íon TR mais utilizado como sensibilizador para obtenção de luminescência via CAE em sistemas co-dopados com TRs [43, 56], pois possui uma seção de choque de absorção larga e intensa em torno de 980nm, da ordem de 10⁻²⁰ cm², de forma que é facilmente excitado por lasers de diodo comerciais e que são economicamente viáveis. Nesse trabalho é possível observar a CAE em sistemas co-dopados com Yb³⁺/Tm³⁺, Yb³⁺/Ho³⁺ e Yb³⁺/Er³⁺.

Figura 2.1: Diagrama simplificado de níveis de energia do íon Yb³⁺ indicando as transições correspondentes à excitação em 980 nm.



Fonte: Tasso (2015) [24].

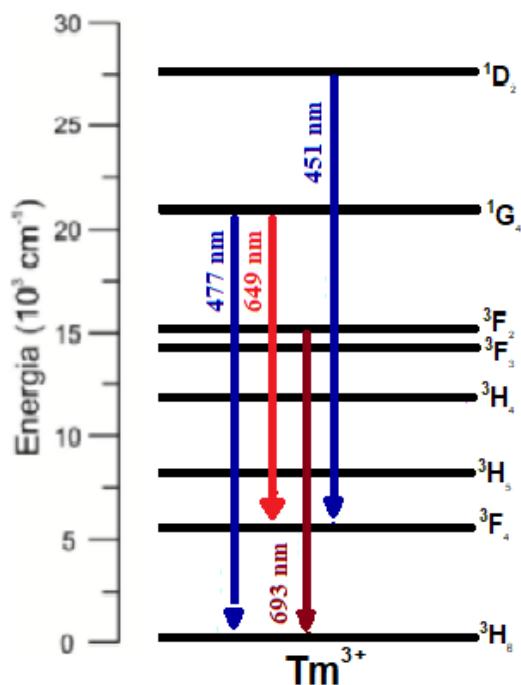
Na figura 2.1, observa-se o desdobramento do nível excitado do Yb³⁺ em três subníveis Stark e em quatro no caso do nível fundamental. Devido à presença de apenas esse estado excitado, esse íon não apresenta AEE e essa característica juntamente com seções de choque de

absorção e emissão intensas, o torna ideal como sensibilizador de energia para vários outros íons [39, 57]. Devido também a essas características desse íon, nos últimos anos ele tem sido considerado um dos principais para uso em sistemas laser de alta potência [58-64]. Em geral esse tipo de laser apresenta uma baixa geração de calor e eficiência quântica acima de 90%. Por causa dessas propriedades citadas acima, o Yb^{3+} tem sido motivo de pesquisa para várias aplicações tais como em lasers de pulso ultra-curtos, lasers sintonizáveis, lasers de altas potência excitados por diodos, refrigeração óptica, entre outras. [65-67]

2.1.2 Íon Túlio: Tm^{3+}

O elemento Túlio é o íon TR de número atômico 69, e na sua forma neutra apresenta uma configuração eletrônica de $[\text{Xe}]4\text{f}^{13}6\text{s}^2$. Na sua forma trivalente ou no seu estado de oxidação mais estável ele apresenta uma configuração eletrônica de $[\text{Xe}]4\text{f}^{12}$, pois perde três elétrons restando apenas 12 na camada 4.

Figura 2.2: Diagrama simplificado de níveis de energia do Tm^{3+} quando excitado a 980, mostrando algumas possíveis emissões.



Fonte: Elaborada pela autora.

Na figura 2.2 apresentamos o diagrama simplificado de níveis de energia e as possíveis transições do íon Túlio em sua forma trivalente (Tm^{3+}). Essas transições são referentes as emissões no visível, que são devidas às transições $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$, $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ e $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$, que geram luz no azul (as duas primeiras) e no vermelho (a última). Geralmente observa-se também uma emissão no infravermelho em 800nm, devido à transição $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ [68-71].

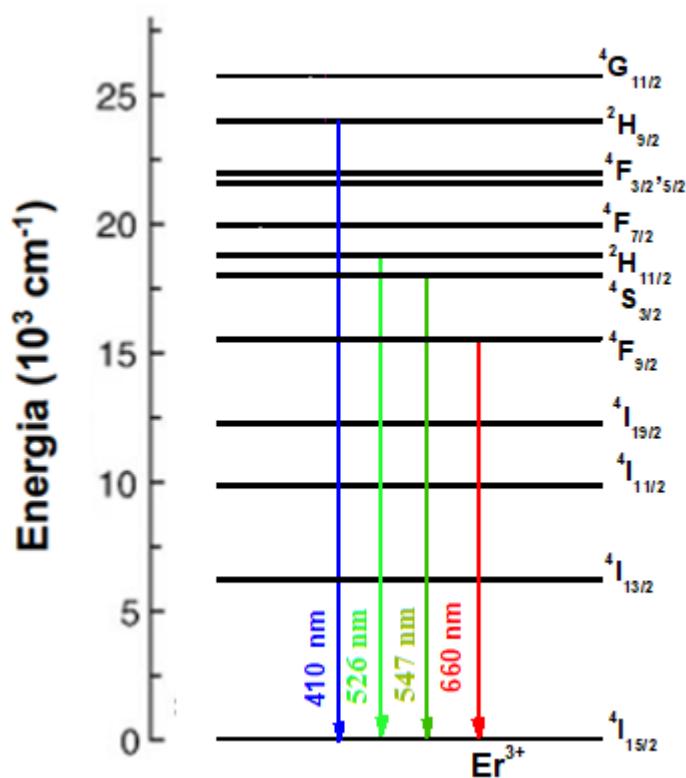
Com o avanço da ciência, o túlio passou a ser mais empregado e investigado devido às possibilidades de aplicações em campos como sensoriamento químico, telecomunicações, displays, gravação óptica de dados, *laser* de estado sólido no visível e fibras dopadas com Tm^{3+} que emitem em $2,3\mu m$ e que são aplicadas em procedimentos cirúrgicos [67-69, 72-74]. Tais aplicações passaram a ser observadas a medida que os métodos de produção dos materiais, de obtenção dos reagentes e as técnicas de caracterização foram evoluindo.

2.1.3 Íon Érbio: Er^{3+}

O érbio (Er^{3+}) é o íon TR de número atômico $Z=68$ e configuração eletrônica $[Xe]4f^26s^2$. A sua forma iônica mais estável é a trivalente (Er^{3+}), apresentando configuração eletrônica $[Xe]4f^1$ a qual tem bandas de absorção que vão desde o ultravioleta até o infravermelho, e possui como principais transições $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (em 980) e $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (em 800).

O érbio é um dos íons TRs que apresenta maior eficiência de emissão por CAE [45, 72, 74]. Esse íon apresenta três principais bandas de emissão por CAE, sendo duas delas no verde em torno de 525 e 545nm originadas respectivamente das transições $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, uma banda de emissão no vermelho em torno de 660 nm, originada da transição $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ [45, 68, 75], e uma banda de emissão no azul em torno de 410 nm da transição $^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, sendo todas essas transições de grande interesse para o desenvolvimento de dispositivos fotônicos. Os processos de CAE não são observados sempre, pois eles dependem da matriz usada (janela de transmissão no visível) e da potência e do comprimento de onda do *laser* de bombeamento.

Figura 2.3: Diagrama parcial de níveis de energia do íon Er^{3+} com indicação de possíveis emissões.



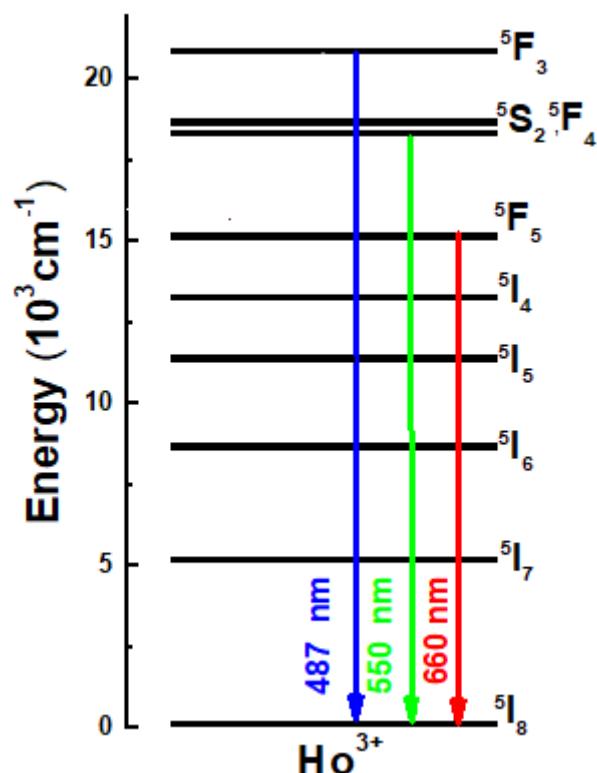
Fonte: Elaborada pela autora.

2.1.4 Íon Hólmio: Ho^{3+}

O hólmio é um dos elementos do grupo dos lantanídeos, possui número atômico Z=67 e configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^1 6s^2$, e no seu estado de oxidação ele perde três elétrons ficando com a configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^0$.

O íon Ho^{3+} possui duas bandas principais de emissão por CAE no verde (541nm) e vermelho (647nm) correspondendo, respectivamente, às transições $^5\text{S}_2 / ^5\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$ e $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ [25,26], como ilustrado na figura 2.4.

Figura 2.4: Diagrama simplificado de níveis de energia do íon Ho^{3+} com indicação de possíveis emissões.



Fonte: Elaborado pela autora.

2.2 Matriz de fluoreto de lantânio (LaF_3)

Estudos amplos de hospedeiros a base de fluoretos cristalinos, dopados ou co-dopados com TRs (LaF_3 , EuF_3 , NaYF_4 , CeF_3 , NaYF_4 , CeF_3 , SrF_2 , YF_3 , etc), têm sido desenvolvidos principalmente devido às suas características ópticas e térmicas. Uma das mais importantes é a baixa energia de fônons, $<500 \text{ cm}^{-1}$, o que minimiza os decaimentos não-radiativos por multifônons. Essas matrizes são também ótimos hospedeiros de íons TRs, suportando altíssimas concentrações, e apresentando uma boa transparência óptica, dentro da região do ultravioleta(100-400 nm), visível (400-700), infravermelho próximo (700-2,5 μm) e infravermelho médio (2,5- 3,0 μm) [76]. Emissões e absorções nas regiões referidas acima são

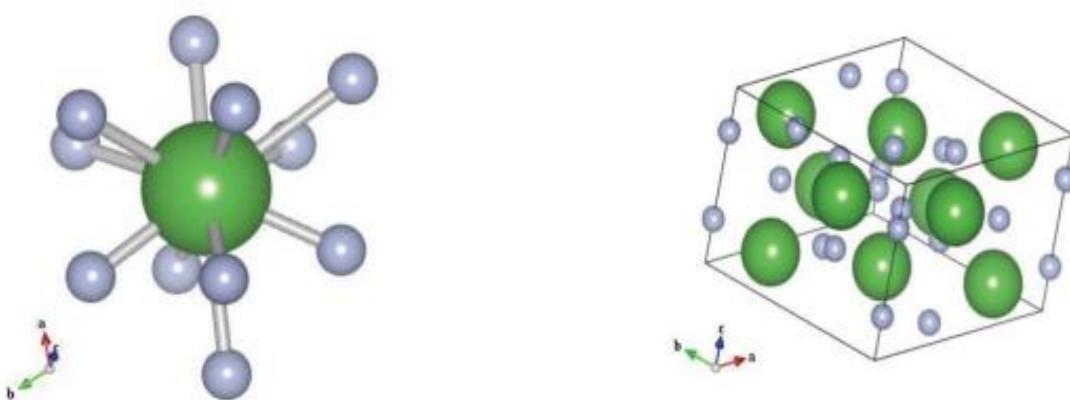
muito usadas em áreas como ciência, biociência, medicina, tecnologia, meio ambiente, entre outras [77-79].

É possível observar que a escolha da matriz é de fundamental importância para as propriedades do material, já que é nela que o íon dopante é alojado. Portanto, esta deve possuir qualidades que propiciem o seu uso sob várias condições que não alterem suas propriedades.

O fluoreto de lantânia LaF_3 , tem sido bastante estudado em suas diferentes formas como, cristais *bulk* e mais recente na forma de nanopartículas (NPs) ou nanocrystalos (NCs) [80-82]. O principal interesse na matriz LaF_3 vem de sua energia de fônon abaixo ($\sim 400 \text{ cm}^{-1}$), o que minimiza a probabilidade de transições não radiativas e o decaimento por multifônonos, resultando, portanto, em emissões mais eficientes dos TRs. Essa matriz também apresenta alto limiar de dano óptico, possibilitando o uso de altas potências de bombeamento. Ela é também quimicamente inerte, de forma que pode ser preparada em atmosfera aberta. Também apresenta luminescência eficiente em uma ampla região do espectro, incluindo o infravermelho, possuindo pouca absorção da radiação de bombeio. Várias dessas características foram investigadas em 1996, em um artigo por M. J. Weber [83].

A matriz LaF_3 apresenta uma estrutura cristalina trigonal e fase hexagonal pura, também chamada de tysonite ($P\bar{3}c1$). Na figura 2.5 pode ser observada a estrutura do LaF_3 , onde cada íon La^{3+} está arrodeado por 11 íons de F, e esses mesmos íons La^{3+} são situados no sitio de simetria C_2 [84-87].

Figura 2.5 - Célula unitária hexagonal do cristal LaF_3 . A partícula maior representa o íon La^{3+} e as pequenas representam os íons F^- .



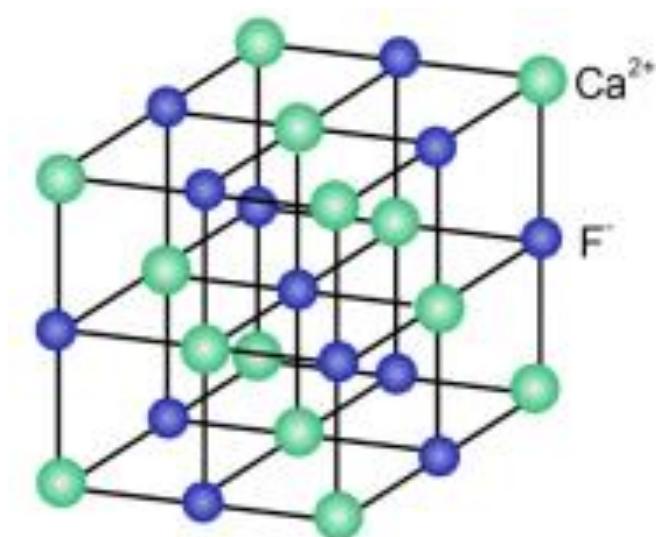
Fonte: Zhang (2009) [84].

2.3 Matriz de fluoreto de cálcio (CaF_2)

O CaF_2 existe em excesso na natureza sendo conhecido há centenas de anos e recentemente vem sendo muito utilizado como matriz luminescente por possuir propriedades ópticas singulares. O CaF_2 encontra-se como mineral em sua forma natural, que é conhecido como fluorita [88]. As NPs de CaF_2 nos últimos anos foram aplicadas em análises de diagnóstico [89], imagens ópticas [90, 91], rotulagem celular [92] administração de drogas [93] e terapia tumoral [94, 95].

Diferente de outros fósforos que contêm TRs como LaF_3 , YF_3 , NaYF_4 , NaGdF_4 e NaLuF_4 , a matriz de CaF_2 é mais acessível, pois é abundante na terra. O cristal CaF_2 apresenta estrutura cúbica com uma rede de face centrada [grupo espacial: $Fm\bar{3}m$ (225)] e um parâmetro de rede de $a = 5,4355 \text{ \AA}$ (JCPDS 772096), no qual os íons de F^- estão localizados nos centros dos octantes e os de Ca^{2+} estão localizados nos vértices (Figura 2.6) [88].

Figura 2.6: Célula unitária hexagonal do cristal CaF_2 .



Fonte: Zhanjun Li (2016) [88].

A banda de absorção fundamental de CaF_2 situa-se no UV de vácuo em aproximadamente 12eV, o que faz dele uma matriz transparente na região ultravioleta visível-Infravermelho, e consequentemente uma matriz excelente no estudo de propriedades ópticas de

íons luminescentes [96-102]. Essa matriz também é um ótimo hospedeiro para íons lantanídeos, devido à semelhança de tamanho do raio do íon Ca^{2+} com os dos lantanídeos, como apresentado na tabela 2.1. Isso faz com que ele ofereça propriedades luminescentes enriquecidas para várias aplicações, dentre elas diagnóstico e terapia de câncer [103]. O CaF_2 é uma matriz muito atraente, pois apresenta propriedades luminescentes via CAE facilmente [104-106]; ela é uma matriz quimicamente estável e possui uma constante de produto de baixa solubilidade, $K_{\text{sp}} = 3,9 \times 10^{-11}$, o que particularmente favorece o crescimento de nanocristal [88].

Resumindo, as NPs de CaF_2 apresentam várias propriedades físico-químicas interessantes que as favorecem para várias aplicações, principalmente quanto demanda luminescência eficiente, altas dopagens e biocompatibilidade e fácil acesso.

Tabela 2.1: Raios de alguns íons alcalinos e de alguns terras-raras.

Íon	Radius/A	Íon	Radius/A
Mg^{2+}	0,66	Ho^{3+}	0,89
Ca^{2+}	0,99	Er^{3+}	0,88
Sr^{2+}	1,12	Tm^{3+}	0,87
Ba^{2+}	1,34	Yb^{3+}	0,86

Fonte: Zhanjun Li (2016) [88].

2.4 Síntese de nanocristais de LaF_3 e CaF_2 co-dopados com íons TR^{3+}

2.4.1 Síntese de nanopartículas de LaF_3 : Ln^{3+}

A produção das NPs de LaF_3 foi realizada através do método de co-precipitação de química húmida, para o qual foram realizados os cálculos estequiométricos, antes de começar

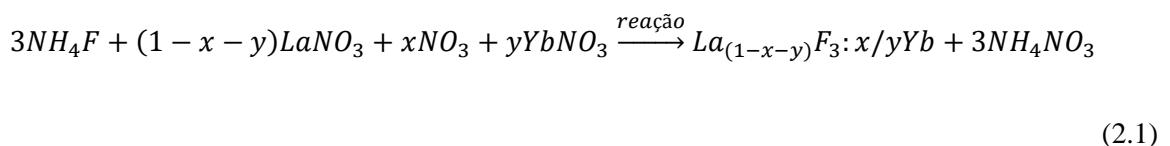
o preparo das amostras, para a identificação das proporções/quantidades de reagentes e produtos envolvidos na reação química. Todos os materiais utilizados nas sínteses das NPs de LaF₃ dopados com íons TRs foram adquiridos da empresa Sigma Aldrich com grau de pureza de no mínimo 99,99%, como mostra a tabela 2.2, onde apresentamos os reagentes utilizados.

Tabela 2.2- Reagentes utilizados na síntese das nanopartículas de LaF₃ codopadas com Yb³⁺/Ho³⁺ e Yb³⁺/Tm³⁺ com suas respectivas composições e massas molares.

Reagente	Composição química	Massa molar	Nanopartículas
Nitrato de Latânia Hexahidratado	La(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	433,01	LaF ₃ com nitratos terras- raras
Nitrato de Itérbio Pentahidratado	Yb(NO ₃) ₃ .5H ₂ O	449,13	
Nitrato de Hólmlio Pentahidratado	Ho(NO ₃) ₃ .5H ₂ O	441,02	
Nitrato de Túlio Pentahidratado	Tm(NO ₃) ₃ .5H ₂ O	445,03	
Fluoreto de Amônia	NH ₄ F	37,04	

Fonte: Elaborada pela autora.

Neste trabalho foram produzidas NPs de LaF₃ co-dopadas com Ho³⁺/ Yb³⁺ e Tm³⁺/ Yb³⁺. Para dopar o LaF₃ com íons TRs, devemos retirar nitrato de lantânia substituindo-o por nitrato de TRs, de acordo com a equação abaixo, onde *y* e *x* refere-se respectivamente as concentrações de Yb³⁺ e Ho³⁺ ou Tm³⁺ :



Dando continuidade, serão descritos os procedimentos necessários para o preparo das amostras de nanopartículas. Inicialmente foi colocado em um balão de 250mL, 40 mL de água Milli-Q, sob agitação continua e aquecimento de 75°C. Em seguida foram acrescentados na solução os nitratos de TRs.

A cada reagente inserido era acrescentado 10 mL de água Mili-Q; o último composto a ser inserido foi o Fluoreto de Amônia (NH₄F), antes de serem colocados no balão onde estava sendo feito era diluído em 5 ml de água milli-Q em uma temperatura ambiente e essa era agitada continuamente por cinco minutos. Só depois disso era colocada gota a gota no balão;, depois

disso o recipiente em que foi diluído este mesmo, era lavado com mais 5ml de água Milli-Q e essa também era colocada no balão gota a gota. O tempo de adição de cada um destes compostos não poderia exceder 20 minutos. A quantidade de água Milli-Q utilizada nesses processos era 80 ml independentemente da quantidade de reagentes utilizados.

Após feito todos os procedimentos descritos acima, a solução foi mantida sob uma agitação contínua e temperatura de 75 °C durante 2 horas. A solução foi deixada esfriar até obter a temperatura ambiente e em seguida foi centrifugada primeiramente 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. Em seguida as amostras foram secas durante 48 horas a uma temperatura de 60 °C, sendo recolhidas posteriormente e maceradas até virarem um pó fino. Por último, um tratamento térmico foi realizado em 500 °C por 3 h. Isso foi feito em um forno da EDG, modelo 3000.

2.4.2 Síntese de nanopartículas de CaF₂: Ln³⁺

Para se obter as NPs de Fluoreto de Cálcio também foi utilizado o método de coprecipitação de química húmida. Os reagentes utilizados na síntese das NPs de CaF₂, foram adquiridos da empresa Sigma Aldrich com grau de pureza de no mínimo 99,99%, e são apresentados na tabela 2.3.

Tabela 2.3- Reagentes utilizados na síntese das nanopartículas de CaF₂ codopadas com Yb³⁺ /Er³⁺ e Yb³⁺ /Tm³⁺ com suas respectivas composições e massas molares.

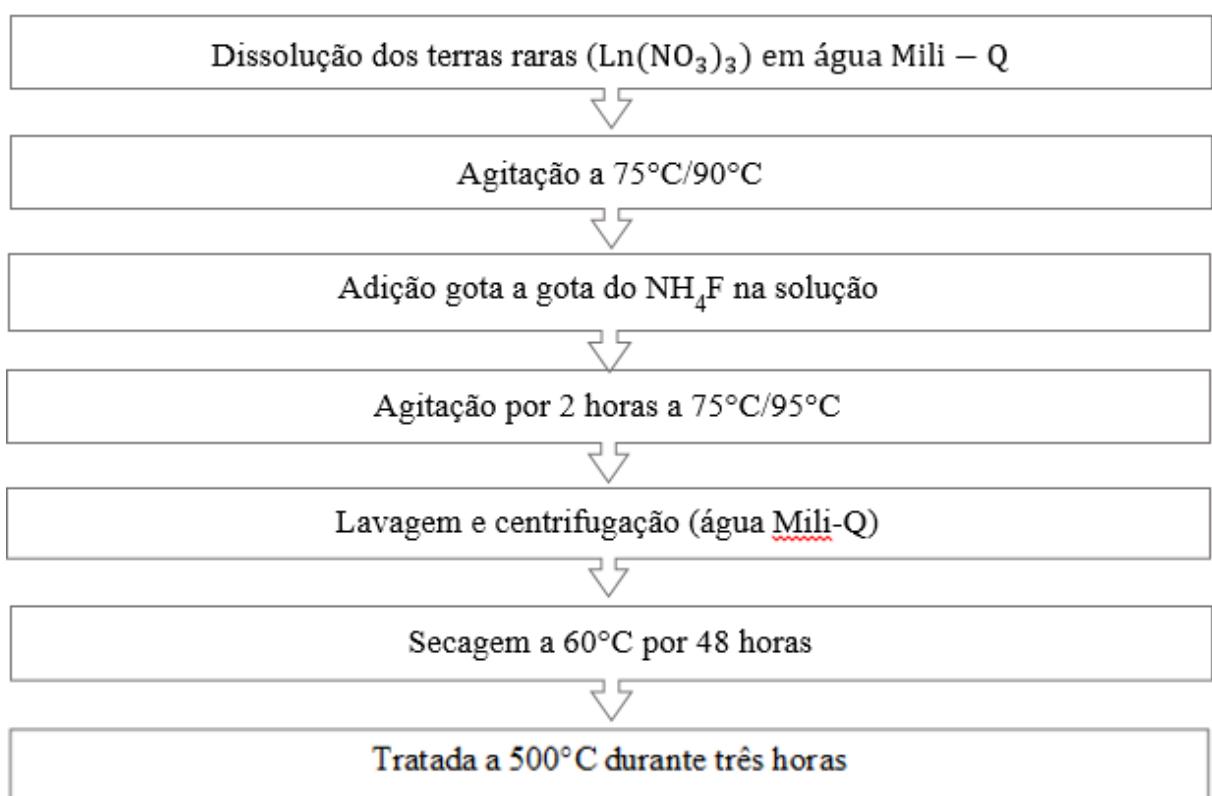
Reagente	Composição química	Massa molar	Nanopartículas
Fluoreto de cálcio	CaF ₂	433,01	CaF ₂ com nitratos terras- raras
Cloreto de Ytérbio	Yb(Cl) ₃	279,40	
Cloreto de Erbio	Er(Cl) ₃	273,62	
Fluoreto de Amônia	NH ₄ F	37,04	

Fonte: Elaborada pela autora.

Assim como na produção das amostras de LaF₃, para as NPs de CaF₂ foi inicialmente medido 40 mL de água Milli-Q e inserida em um balão redondo de 250mL. A cada reagente acrescentado era inserido 10 ml de água Milli-Q e somente o último reagente inserido, fluoreto

de amônia (NH_4F), era colocado gota a gota no balão de 250mL (esse último processo é mais detalhado na síntese de LaF_3). Os precursores foram aquecidos a 90°C e agitados para facilitar o processo da dissolução dos reagentes durante duas horas. Após essas duas horas a taxa de aquecimento foi desligada e a solução foi resfriada à temperatura ambiente e logo depois foi centrifugado e lavado várias vezes com água Milli-Q (descrito passo a passo na síntese de LaF_3). O produto resultante foi secado em 60 °C por dois dias (48hs) e tratado termicamente a 500 °C por 3 horas. A metodologia aplicada para a produção das NPs é resumida na figura 2.7.

Figura 2.7: Fluxograma de síntese de nanopartículas de LaF_3 e CaF_2 pelo método de co-precipitação.



Fonte: NUÑEZ 2015, [16] adaptado pela autora.

2.5 Espectroscopia de luminescência das amostras cristalinas

Para analisar a luminescência emitida pelos nanocristais de LaF_3 e CaF_2 dopados com os íons TRs itérbio, túlio, hólmlio e érbio, o estudo espectroscópico foi realizado no Instituto de Física (IF) da Universidade Federal da Alagoas (UFAL) no laboratório de Nano-Fotônica e

Imagens (LNFIm). O equipamento utilizado para fazer tais medidas foi um Fluorímetro (Nanolog da marca Horiba), o qual dispõe de três detectores: a fotomultiplicadora R928P, que opera na faixa de comprimentos de onda de 185 a 850 nm; a fotomultiplicadora refrigerado por nitrogênio líquido (NL) R5509-73 operando de 300 a 1700 nm; e o detector de InGaAs, refrigerado por NL operando de 1200 a 2500 nm. Dispõe também de três grades, de 200 até 700 nm, 500 até 1700 e 750 até 2400 nm. O Fluorímetro pode ser utilizado a partir de uma fonte de excitação externa. Neste trabalho foi utilizado um laser operando em 980nm da empresa Lumics.

As medidas dos nanocristais foram feitas, em cubetas de quartzo com 1,0 x 1,0 cm de lado. A amostra (pó) era prensada na parede da cubeta utilizando uma espátula, para assim se obter uma melhor luminescência. Para um melhor resultado comparativo as amostras foram medidas uma a uma, inicialmente mantendo um posicionamento e direcionamento fixos delas no equipamento. A figura 2.8 mostra onde as amostras são colocadas para serem excitadas pelo laser de diodo de 980nm na região do infravermelho.

Figura 2.8- Sistema detector utilizado para estudo de luminescência.



Fonte: Elaborado pela autora.

Para examinar os resultados, o programa *Origin 8.0* foi usado com a finalidade de plotar e ajustar os gráficos de intensidade de emissão em função do comprimento de onda de cada amostra. Após analisar os dados de emissão obtidos no programa *Origin 8.0*, esses foram convertidos para o formato (.txt), para ser usado com o propósito de criar coordenadas de cores a partir do espectro de emissão de cada amostra pelo software *Spectra Lux*. É possível ver a cor emitida pelas amostras estudadas nesse trabalho, assim como as coordenadas de CIE relativas

a cada cor através desse software. Esses resultados serão apresentados e discutidos nos próximos dois capítulos.

CAPÍTULO 3

3. SINTONIA DE COR COM CRISTAIS DE LaF_3 E CaF_2 CO-DOPADOS COM $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ E $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$

Neste capítulo serão analisados os resultados adquiridos a partir dos espectros de emissão das amostras de LaF_3 dopadas com $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e de CaF_2 dopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ que foram preparadas pelo método de co-precipitação, com a finalidade de estudar as emissões na região do visível. A intensidade relativa foram obtidas em função da concentração de íons TRs, sendo obtidas radiações nas regiões do azul, verde e vermelho.

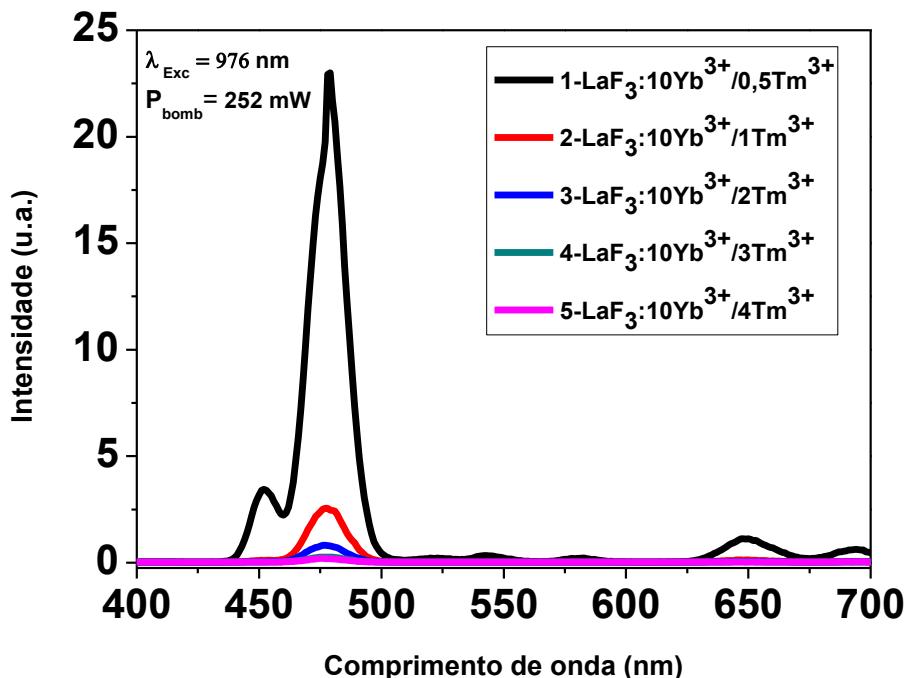
3.1 Luminescência de nanocristais de LaF_3 dopados com $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

Para investigar as propriedades de luminescência das nanopartículas de LaF_3 dopadas com Ln^{3+} , foram preparados dois conjuntos de amostras de $\text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Tm}^{3+}$ e Ho^{3+}). Sabendo que cada íon lantanídeo possui um conjunto distinto de níveis de energia que dão origens as emissões características localizadas em determinados comprimentos de onda, os espectros de emissão via CAE das nanopartículas de LaF_3 dopadas com ($\text{Ln} = \text{Tm}^{3+}$ e Ho^{3+}) foram obtidos sob excitação com um laser de diodo de 980 nm. As amostras preparadas apresentaram, a olho nu, luminescência por CAE da região do infravermelho à do visível.

- $\text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/x\text{Tm}^{3+}$

As amostras de LaF_3 foram sintetizadas com uma percentagem em mol de 0,5%, 1%, 2%, 3% e 4% de Tm^{3+} e fixado em 10% a de Yb^{3+} . Na figura 3.1, são mostrados os espectros de emissão das amostras de LaF_3 co-dopadas com $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ em que são observadas quatro bandas de emissão: um azul forte em torno de 450nm e 480nm e emissões no vermelho fracas em torno de 651 nm e 690 nm. Essas emissões são atribuídas as transições do Tm^{3+} ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{F}_4$, ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$, ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$, ${}^3\text{F}_3 \rightarrow {}^3\text{H}_6$, respectivamente.

Figura 3.1: Espectros de emissão por CAE para nanocristais de LaF_3 co-dopados com (0,5, 1, 2, 3 e 4) mol% de Tm^{3+} e 10 mol% de Yb^{3+} . Amostras tratadas termicamente em 500 °C por 3h.



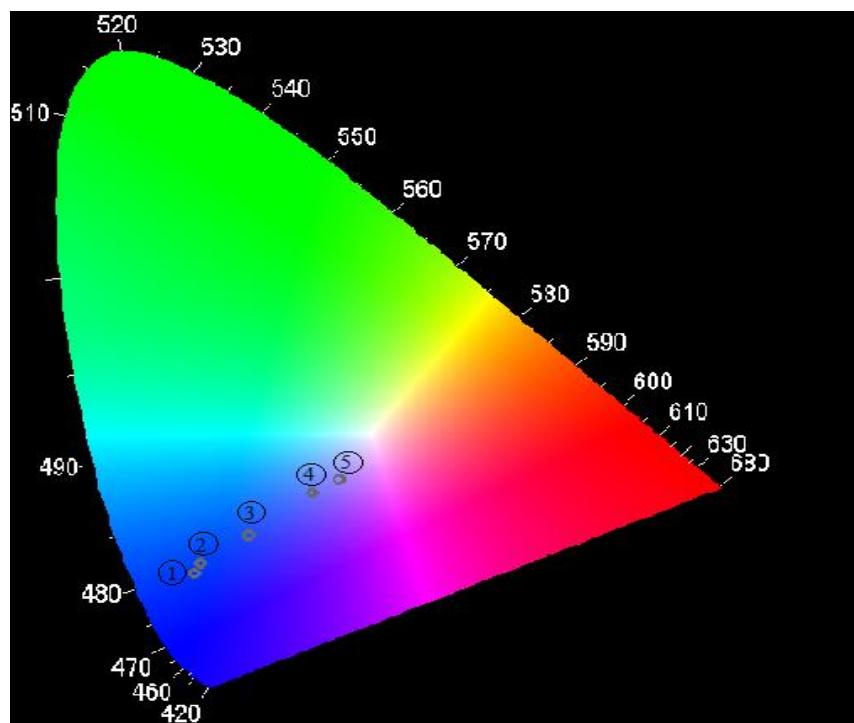
Fonte: Elaborada pela autora.

Como pode ser visto na figura 3.1, é possível observar que com o aumento da concentração de Tm^{3+} de 0,5 para 3,0 mol% as intensidades dessas emissões diminuem, sendo então mais intense para a amostra com 0,5% de Tm^{3+} . Alguns trabalhos relatam que a concentração que apresenta melhor eficiência de emissão é 1,0 mol%. Segundo esses trabalhos, a diminuição da intensidade é devido ao efeito de *quenching* de concentração. Quando a concentração de Tm^{3+} é superior a 1,0%, a distância média entre íons torna-se tão pequena que a energia de excitação pode migrar de um ativador para outro até que um centro de extinção seja alcançado e a energia se perca de forma não radioativa [42, 69, 107-114].

Com os resultados obtidos dos espectros de emissão via CAE das amostras de LaF_3 co-dopadas com 10% Yb^{3+} e $x\text{Tm}^{3+}$, foi possível fazer as coordenadas de cor de cada uma dessa amostras. Na Fig. 3.2 apresentamos esse diagrama de cor, onde percebemos que com o aumento

da concentração de Tm ocorre um deslocamento do azul para o violeta, reduzindo assim a eficiência da emissão da cor azul, conforme observado na figura 3.2.

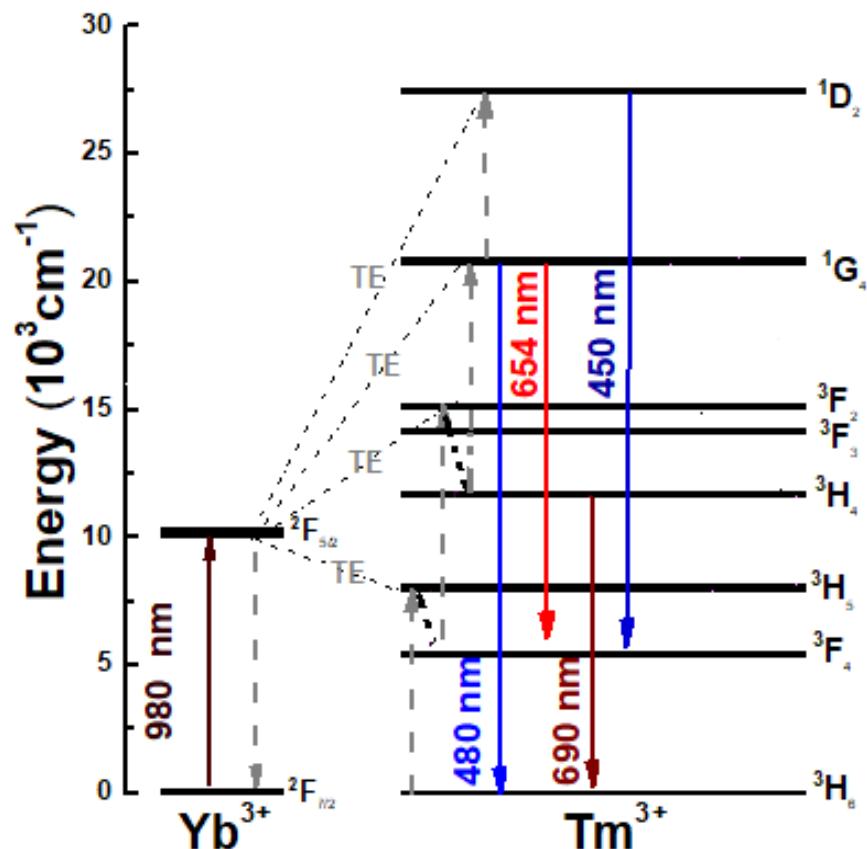
Figura 3.2: Diagrama de cores dos nanocristais de LaF_3 co-dopados com (1) 0,5, (2) 1,0, (3) 2,0, (4) 3,0 e (5) 4,0 mol% de Tm^{3+} e 10 mol% de Yb^{3+} .



Fonte: Elaborado pela autora.

O diagrama de níveis apresentado na figura 3.3, mostra os possíveis mecanismos de CAE das amostras de $\text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$. Inicialmente o íon Yb^{3+} é excitado pela radiação no infravermelho em 980nm, saindo do seu estado fundamental $^2\text{F}_{7/2}$ para o seu nível excitado $^2\text{F}_{5/2}$, e logo em seguida transfere energia para o Tm^{3+} populando o nível $^3\text{H}_5$, o qual sofre decaimento não radiativo via multifôtons para o estado $^3\text{F}_4$. O Tm^{3+} estando com o nível $^3\text{F}_4$ excitado absorve uma nova TE do Yb^{3+} promovendo-o para o estado $^3\text{F}_{2,3}$, de onde ocorre emissão radiativa em 693nm na transição $^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6$. Do nível $^3\text{F}_{2,3}$ também ocorre relaxação não radiativa via multifôtons para o nível $^3\text{H}_4$ ($^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_4$) e por meio de mais uma TE e/ou via AEE o estado $^1\text{G}_4$ é populado e consequentemente emissões no azul (477nm) e vermelho (649 nm) são geradas nas transições $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ e $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$, respectivamente. AEE do nível $^1\text{G}_4$ ou conversão ascendente por TE (não mostrado na Fig. 3.3) via transição $[^3\text{F}_{2,3}; ^3\text{H}_4] \rightarrow [^3\text{H}_6; ^1\text{D}_2]$ popula o nível $^1\text{D}_2$ emitindo em ~451nm, mediante a transição $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ [107, 108, 110, 115-120].

Figura 3.3: Diagrama simplificado de níveis de energia para íons de Tm^{3+} e Yb^{3+} mostrando os vários possíveis processos envolvidos para geração de luz visível por CAE.

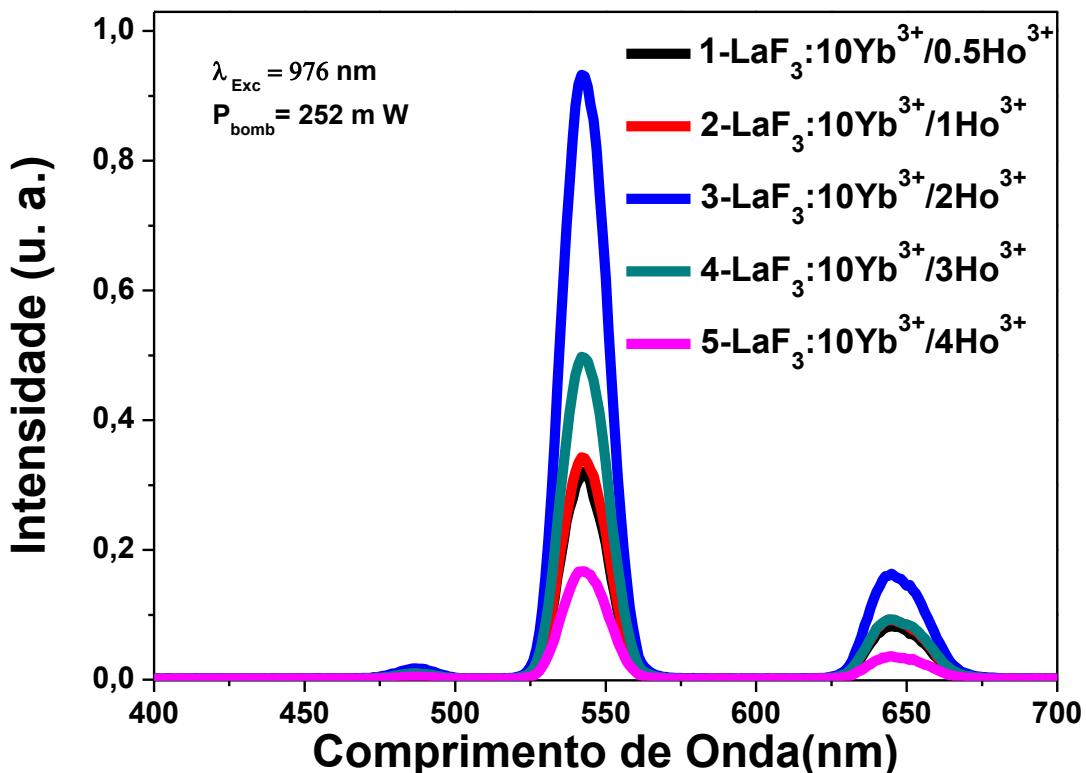


Fonte: Autora.

- **LaF₃:10Yb/x Ho**

As amostras de LaF₃ dopadas com 10 mol% de Yb³⁺ e variando a concentração de Ho³⁺ (0,5%, 1%, 2%, 3% e 4%), mostraram emissões de cor verde, vermelho e azul respectivamente em 543 e 644 nm, como apresentado na Fig. 3.4. Essas emissões são respectivamente atribuídas às transições $[^5\text{F}_4 + ^5\text{S}_2] \rightarrow ^5\text{I}_8$, $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ e $^5\text{F}_3 \rightarrow ^5\text{I}_8$ do Ho³⁺. Sob excitação em 980 nm, essas amostras apresentaram cor verde facilmente a olho nu, pois essa emissão é bem mais intensa que a vermelha.

Figura 3.4: Espectros de emissão por CAE para nanocristais de LaF_3 co-dopados com (0,5, 1, 2, 3 e 4) mol% de Ho^{3+} e 10 mol% de Yb^{3+} . Amostras tratadas termicamente a 500 °C.



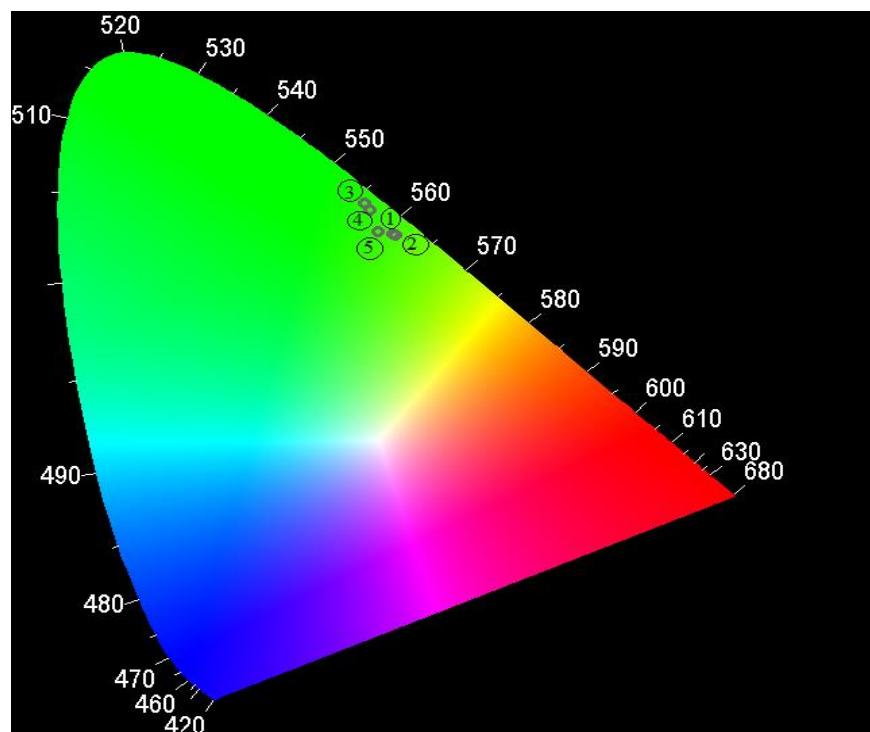
Fonte: Elaborado pela autora.

O diagrama de cores apresentado na figura 3.5, corresponde as amostras de LaF_3 coodopadas com 10% $\text{Yb}/x\%$ Ho , cujos espectros de emissão são mostrados na figura 3.4. Como observamos na figura 3.5, com o aumento da concentração de Ho^{3+} ocorre uma variação da emitida, no entanto essa mudança é relativamente pequena.

Os possíveis mecanismos envolvidos no processo de CAE das amostras de LaF_3 co-dopadas com $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e excitadas por radiação infravermelha em 980nm estão esquematicamente indicados no diagrama simplificado de níveis de energia apresentado na Figura 3.6. O processo de CAE é iniciado excitando os íons de Yb^{3+} do estado fundamental $^2\text{F}_{7/2}$ para o estado $^2\text{F}_{5/2}$ pela absorção de um fóton de bombeio em 980nm. Em seguida, o Yb^{3+} transfere sua energia para os íons de Ho^{3+} que se encontram no estado fundamental $^5\text{I}_8$, promovendo-os para o $^5\text{I}_6$. A partir desse nível $^5\text{I}_6$, os estados $^5\text{S}_2$ e $^5\text{F}_4$ são excitados por uma segunda TE do Yb^{3+} , de onde se tem emissão em torno de 550 nm. Decaimento por multifôtons

pode ocorrer do nível 5I_6 para o 5I_7 de onde pode absorver uma TE do Yb^{3+} populando o nível 5F_5 , assim como esse estado pode ser excitado por decaimento via multifônonos dos $^5S_2 + ^5F_4$. Estando, então, esse nível populado, emissão em torno de 660 nm ocorre. Segundo o processo, decaimento por multifônonos até o nível 5I_5 pode ocorrer e desse estado uma TE do Yb^{3+} ocorrer populando o nível 5F_3 , de onde pode ser observada uma emissão fraca em torno de 487 nm [121-124].

Figura 3.5: Diagrama de cores para os nanocristais de LaF_3 co-dopados com (0.5, 1, 2, 3 e 4) mol% de Ho^{3+} e 10 mol% de Yb^{3+} tratados termicamente a 500 °C.

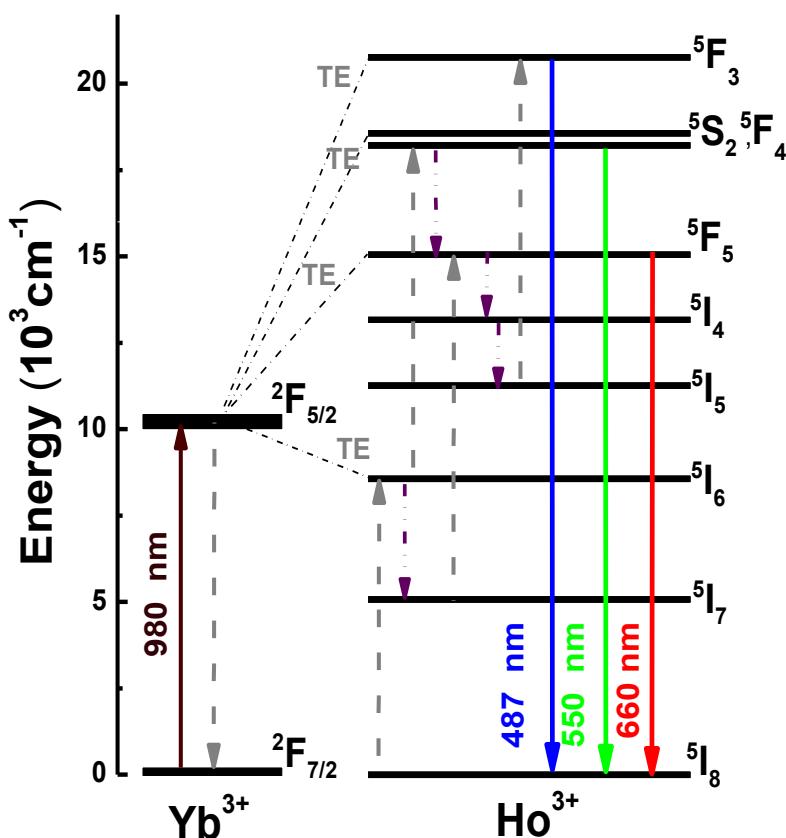


Fonte: Elaborado pela autora.

Algumas matrizes, principalmente a LaF_3 , co-dopadas com $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ foram testadas com o objetivo de obter maiores emissões na região do vermelho. A que se apresentou melhor foi a de fluoreto de cálcio (CaF_2). A Figura 3.7 mostra espectros de luminescência de nanocristais de CaF_2 dopados com 10mol% de Yb^{3+} e variando a concentração de Er^{3+} de 0,5, 1, 2, 4 e 6 mol%. Como pode ser visto na figura, a banda em torno de 670 nm (vermelho) é a mais intensa para todas as concentrações. Ainda foi observada uma banda relativamente fraca em

torno de 410 nm e essa não é facilmente vista na maioria dos materiais, indicando um processo muito eficiente de CAE no sistema CaF_2 .

Figura 3.6: Diagrama de níveis de energia para íons de Er^{3+} e Ho^{3+} esquematizando a transferência de energia do Yb^{3+} para o Ho^{3+} .



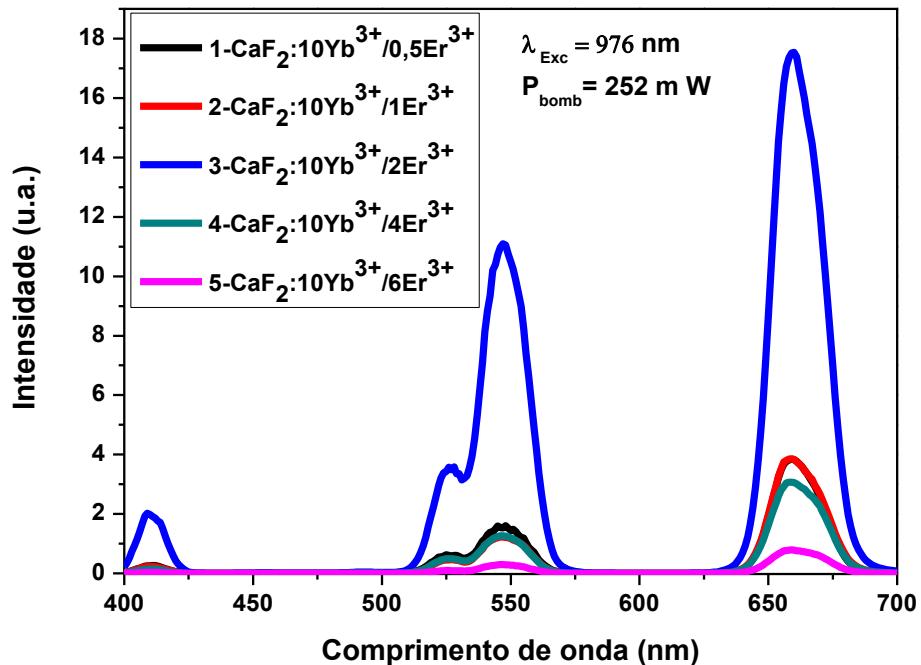
Fonte: Elaborado pela autora.

3.2 Luminescência de nanocristais de Fluoreto de Cálcio (CaF_2) dopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

A partir dos resultados obtidos no espectro de emissão de conversão ascendente das amostras CaF_2 codopados com 10% Yb e Er^{3+} variando a concentração, foi possível fazer as coordenadas de cor de cada uma dessa amostras. Em que notamos, que a amostra que apresenta a melhor intensidade de emissão, nesse caso é a amostra com 2% de Er^{3+} não é a amostra que

apresenta a melhor emissão do vermelho, sendo que amostra que melhor apresenta emissão no vermelho é de concentração de 1 % de Er^{3+} . Observa-se também no diagrama de cores, apresentado na figura 3.8, que as amostras com concentrações de 4 % e 6 % tem emissões que tende mais para o vermelho do a amostra com concentração de 0,5%.

Figura 3.7: Espectros de emissão por CAE para nanocristais de CaF_2 co-dopados com 0,5, 1, 2, 4 e 6 mol% de Er^{3+} e 10 mol% de Yb^{3+} . Todas as amostras foram tratadas termicamente em 500 °C.

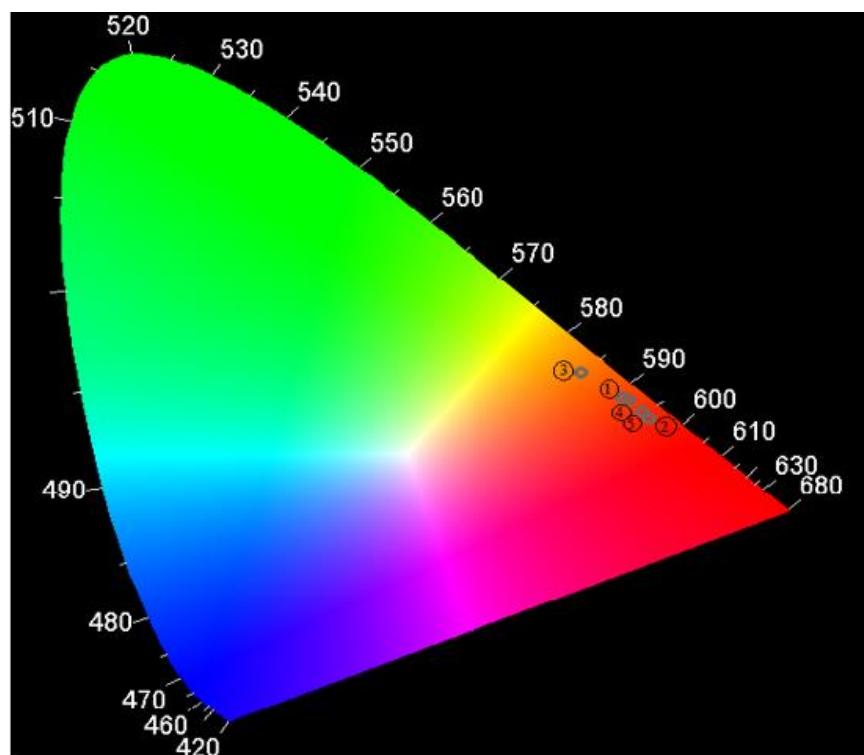


Fonte: Elaborado pela autora.

De acordo com a literatura [68, 125-128], sabe-se da participação de três fótons de bombeio em ~980 nm para geração de luz em torno de 410 nm em sistemas co-dopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ [129-134], enquanto para as emissões no verde e vermelho são necessários apenas dois fótons de excitação. No diagrama simplificado de níveis de energia observa-se os possíveis mecanismos de emissão por CAE (figura 3.9). Inicialmente, os íons de Yb^{3+} excitados decaem transferindo energia para o Er^{3+} , promovendo-o para o estado ${}^4\text{I}_{11/2}$, de onde pode ser absorvida um segundo fóton por TE do Yb^{3+} ou decair por multifônon para o próximo nível inferior, ${}^4\text{I}_{13/2}$, do qual também é possível ser absorvido um fóton do Yb^{3+} por TE. Essas TEs levam a

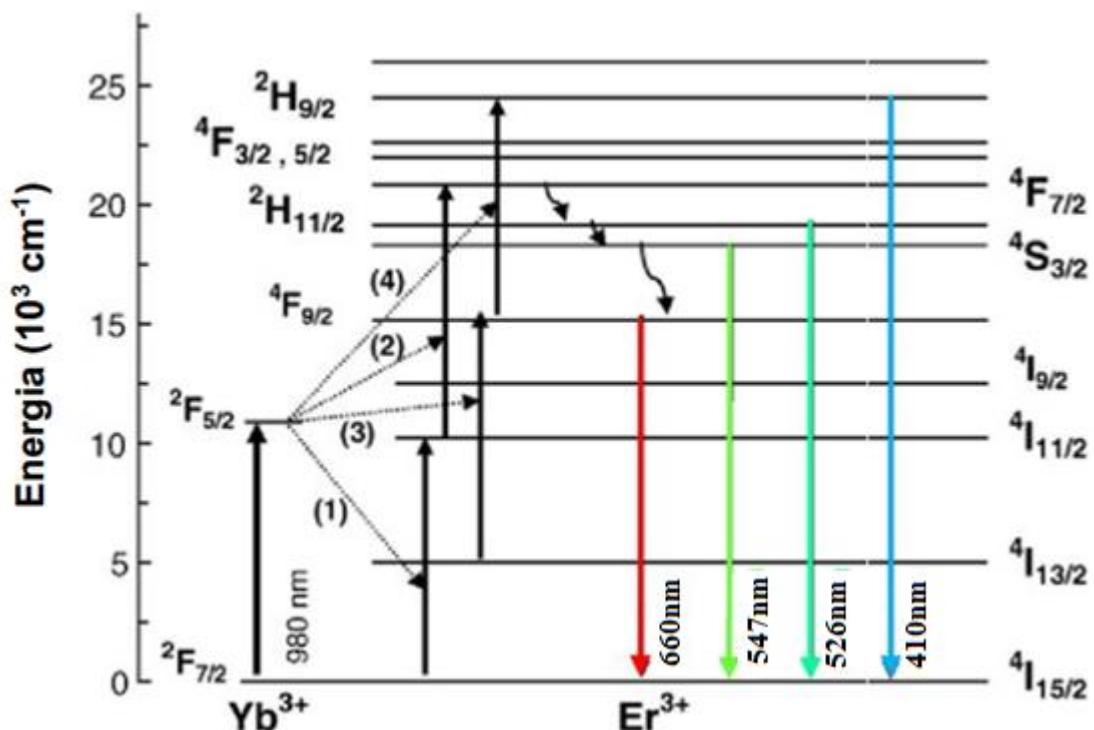
população dos estados $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$ e $^4\text{F}_{9/2}$, dos quais são geradas as emissões em torno de 526, 547 e 660 nm, respectivamente (ver Fig. 3.9). O nível $^4\text{I}_{9/2}$ pode também ser populado via decaimento por multifôtons do $^4\text{S}_{3/2}$. A predominância da emissão no vermelho pode ser explicada pelo rápido processo de relaxação cruzada (RC) que pode resultar de uma segregação no núcleo do Er^{3+} [135] formando um agrupamento/cluster de íons no hospedeiro CaF_2 [136]. O resultado disso é um processo de TE mais eficiente entre íons de Er^{3+} , pois como já é bem conhecido na literatura, a emissão no vermelho é fortemente dependente da concentração desse íon [137].

Figura 3.8: Diagrama de cores das nanopartículas de CaF_2 co-dopados com (0.5, 1, 2, 4 e 6) mol% e 10 mol% de Yb^{3+} tratados termicamente a 500°C.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 3.9: 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: Magda (2015), adaptado pela autora [10].

3.3 Conclusões do capítulo

Os resultados obtidos nesse capítulo, consistiram em tentar encontrar as concentrações de íons terras-raras (Tm^{3+} , Ho^{3+} e Er^{3+}) que apresentem maior eficiência de geração de luz nos comprimentos de onda de $\sim 480\text{nm}$, $\sim 550\text{nm}$ e $\sim 660\text{nm}$, nas regiões do azul, verde e vermelho. Para isso, investigamos três grupos de amostras, sendo o primeiro de nanocristais de LaF_3 co-dopados com Tm^{3+} e Yb^{3+} ; o segundo de LaF_3 co-dopados com Ho^{3+} e Yb^{3+} e o terceiro de

CaF_2 co-dopados com Er^{3+} e Yb^{3+} . As amostras foram preparadas com diferentes concentrações dos íons ativadores (Tm^{3+} , Ho^{3+} e Er^{3+}) e mantendo fixa a concentração do íon sensibilizador que nesse caso foi o Yb^{3+} , onde foi usado em todas as nanopartículas a concentração fixa de 10 mol%. Nas amostras de LaF_3 as concentrações de íons foram de 0,5, 1, 2, 3 e 4 mol%, enquanto para as de CaF_2 foram 0,5, 1, 2, 4 e 6 mol%.

Todas as amostras apresentam conversão ascendente de energia sob excitação em ~980 nm e muito forte, emitindo nas três cores fundamentais ou primárias, ou seja, vermelho, verde e azul (RGB). As nanopartículas com as concentrações de íons ativadores Er^{3+} , na concentração de 1 mol %, Ho^{3+} na concentração de 2 mol % e Tm^{3+} com 0,5 mol %, forneceram emissões predominantes no vermelho, verde e azul, respectivamente. Esses resultados são as bases para o que será apresentado no próximo capítulo como forma simples e inteligente de geração de cor sintonizável.

CAPÍTULO 4

4. FORMA SIMPLES E INTELIGENTE DE GERAÇÃO DE COR USANDO NANOCRISTais CO-DOPADOS COM ÍONS TERRAS-RARAS

Na maioria das formas de sintonização de cor estudadas os íons ativadores encontram-se incorporados (dopados) em um mesmo sistema (matriz) e dessa forma é difícil controlar os processos de TE, ou seja, a competição entre os emissores, reduzindo muitas vezes a eficiência da luminescência. Muitos estudos têm sido feitos variando concentrações de íons TRs no intuito de controlar esses processos de TE, no entanto, esse método é muito dispendioso em material e tempo [138-143]. Com isso em mente, buscamos otimizar a sintonização de cor através da mistura de nanopartículas mono-dopadas, uma vez que dessa forma evitamos transferências de energia entre os íons ativadores e fazendo, em princípio, a sintonização mais eficiente e fácil. Para isso, precisamos de nanopartículas que emitam nas regiões do vermelho, verde e azul.

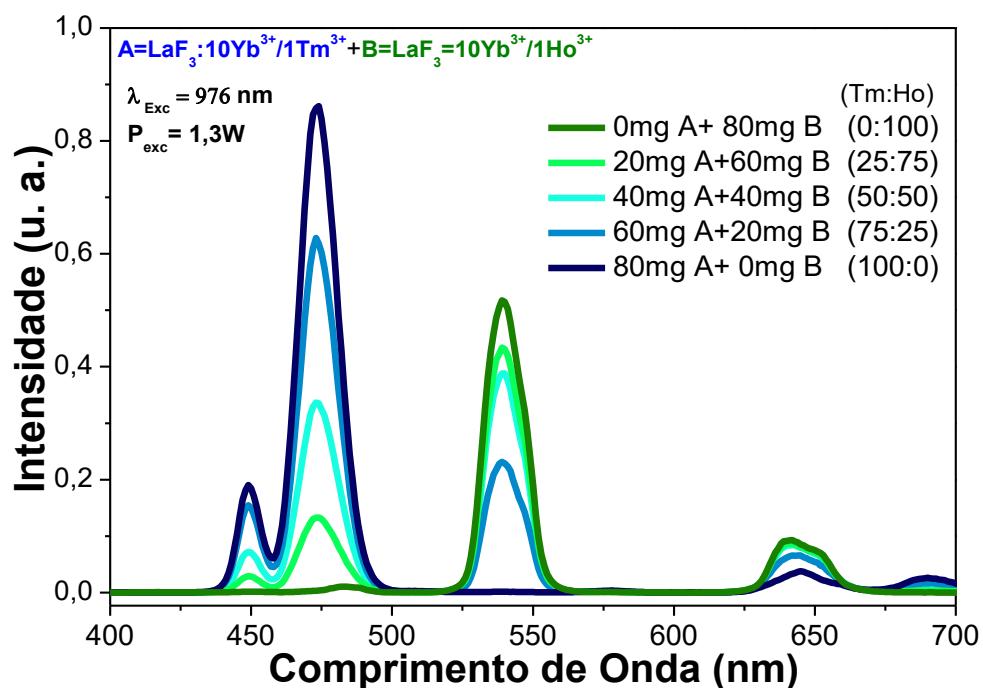
Neste capítulo apresentaremos os resultados obtidos a partir da seleção dos conjuntos das amostras de $\text{LaF}_3:10\% \text{Yb}^{3+}/x\text{Tm}^{3+}$, $\text{LaF}_3:10\% \text{Yb}^{3+}/x\text{Ho}^{3+}$ e $\text{CaF}_2:10\% \text{Yb}^{3+}/x\text{Er}^{3+}$ apresentadas no capítulo anterior, com intuito de obter sintonização de cor e possivelmente emissão de luz branca.

4.1 Testes preliminares de sintonização de cor via misturas de nanocristais de $\text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ e $\text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$

Como um teste inicial, somente duas amostras foram utilizadas, sendo elas $\text{LaF}_3:10\% \text{Yb}^{3+}/1\%\text{Tm}^{3+}$ e $\text{LaF}_3:10\% \text{Yb}^{3+}/1\%\text{Ho}^{3+}$, essas amostras apresentam respectivamente emissões no azul e verde a olho nu. Na figura 4.1 apresentamos espectros de emissão das

amostras de LaF_3 co-dopadas com 1,0 mol% de Ho^{3+} e 10 mol% de Yb^{3+} , a qual está representada pela letra A, enquanto LaF_3 co-dopadas com 1,0 mol% de Tm^{3+} e 10 mol% de Yb^{3+} está representada pela letra B. É possível observar também a mistura dos pós dessas amostras em diferentes proporções de massas, que possuem no total 80mg. Por exemplo, 80 mg A + 0 mg B (100:0) corresponde a 100% de A e 0% de B; 60mg A + 20 mg B (75:25) significa 75% de A e 25% de B; 40 mg A + 40 mg B (50:50); 20mg A + 60 mg B (25:75); e 0mg A + 80mg B (0:100). Esses números são apresentados na Tabela 4.1. Nota-se uma variação significativa no espectro quando diminuímos a quantidade da amostra A ($\text{LaF}_3:1\%\text{Ho}^{3+}/10\%\text{Yb}^{3+}$) e aumentamos a quantidade da amostra B ($\text{LaF}_3:10\%\text{Yb}^{3+}/1\%\text{Tm}^{3+}$). De fato, as emissões 474nm, 448nm, 645nm e 689 nm, referentes a amostra B aumentam de intensidade, assim como as emissões em 540nm e 650 nm, referentes a amostra A, diminuem de intensidade.

Figura 4.1: Espectros de emissão para as misturas de pós das nanopartículas de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/1\text{Tm}^{3+}$ (A) e $\text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/1\text{Ho}^{3+}$ (B).



Fonte: Elaborado pela autora.

De acordo com os resultados obtidos acima, calculamos as coordenadas do diagrama de cor que indicam a posição exata de cada amostra e que estão diretamente relacionadas com a tonalidade da cor de cada uma. Para isso utilizamos o diagrama de cromaticidade CIE-1931 ou diagrama de cores. A figura 4.2 exibe esse resultado e mostra que com a variação da quantidade dos pós dessas nanopartículas na mistura temos uma sintonização linear entre as amostras individuais representadas pelos números 1 e 5. É perceptivo também que a diminuição da amostra de $\text{LaF}_3:10\% \text{Yb}^{3+}/1\%\text{Ho}^{3+}$ e consequente aumento de $\text{LaF}_3:10\% \text{Yb}^{3+}/1\%\text{Tm}^{3+}$, a cor emitida percorre a região do verde para a azul.

Tabela 4.1: Quantidade de pó utilizada das nanopartículas de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/1\text{Ho}^{3+}$ e $\text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/1\text{Tm}^{3+}$ em miligramas para se obter a sintonização de cores.

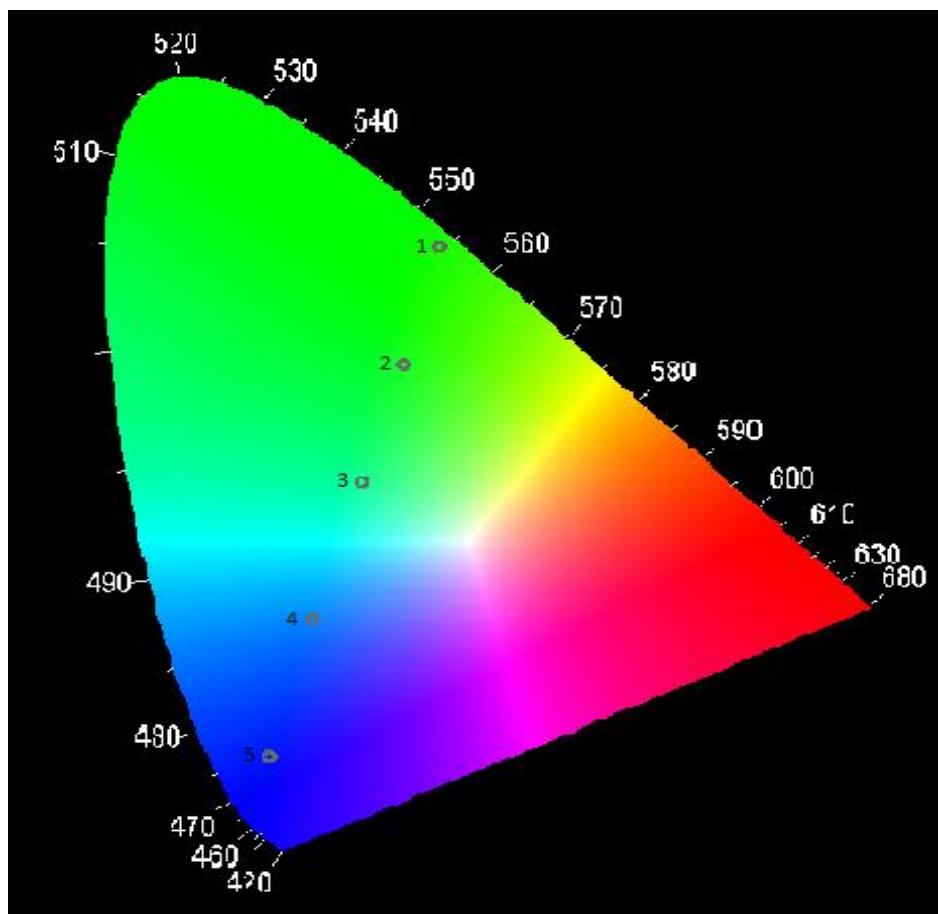
AMOSTRA	$\mathbf{B = LaF_3:10Yb^{3+}/1Ho^{3+}}$	$\mathbf{A = LaF_3:10Yb^{3+}/1Tm^{3+}}$	MISTURA PERCENTUAL (A:B)
1	80mg	0mg	(0:100)
2	60mg	20mg	(25:75)
3	40mg	40mg	(50:50)
4	20mg	60mg	75:25)
5	0mg	80mg	(100:0)

Fonte: Elaboradora pela autora.

Em virtude dos ótimos resultados encontrados a partir das misturas dos pós, percebemos que é possível sintonizar eficientemente a cor através desse método. Mas, para se fazer uma sintonização em todo o espectro visível, precisamos de nanopartículas que apresentem emissão bem definidas e fortes nas três cores primárias: vermelho, verde e azul. Para isso foi selecionada uma amostra de cada um dos conjuntos discutidos no capítulo anterior. Relembrando que, nesses conjuntos, só mudamos as concentrações dos íons ativadores, mantendo fixa a sensibilizar (Yb^{3+}). Outro ponto importante a ser observado é que usamos apenas uma fonte de excitação e economicamente viável (980 nm). As concentrações foram escolhidas de modo que as emissões tivessem as mesmas proporções, pois com isso a sintonização de cor pela mistura de pós tornava-se mais fácil de ser realizada e possivelmente mais eficiente. Tais amostras foram: $\text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/2\text{Ho}^{3+}$, $\text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/0,5\text{Tm}^{3+}$ e $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}/1\text{Er}^{3+}$. Na figura 4.3 encontra-se os espectros dessas amostras sobrepostos. As com os íons ativadores Tm^{3+} e Ho^{3+} foram escolhidas com base em suas intensidades. A amostra com Er^{3+} , no entanto, foi escolhida como sendo aquela que apresentava a segunda maior intensidade, uma vez que a amostra de intensidade máxima possuía um pico muito maior

quando comparado às outras com Tm^{3+} e Ho^{3+} escolhidas, o que acarretaria em um desequilíbrio no espectro.

Figura 4.2: Diagrama de cores com as amostradas apresentadas na tabela 4.1, ou seja, mistura das nanopartículas de A = $LaF_3:10Yb^{3+}/1Tm^{3+}$ e B = $LaF_3:10Yb^{3+}/1Ho^{3+}$ (A:B) nas proporções de 1 = (0:100), 2 = (25:75), 3 = (50:50), 4 = (75:25) e 5 = (100:0).

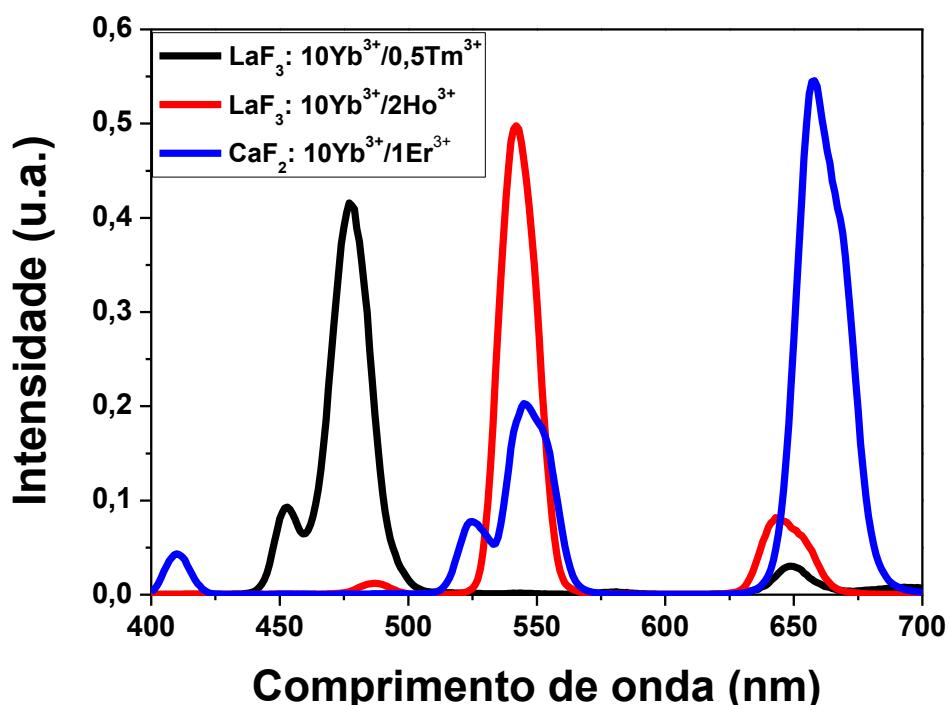


Fonte: Elaborado pela autora.

A partir das três amostras, com espectros de emissão apresentados na figura 4.3, fizemos “misturas dessas nanopartículas” teoricamente, isso usando o próprio programa que usamos para graficar os espectros, ou seja, colocando pesos para cada espectro de emissão para assim poderíamos ter uma ideia da mistura que deveríamos fazer. A figura 4.4 mostra os resultados obtidos dessa “simulação”. Como pode ser observado, conseguimos varrer as três cores

primárias e alcançar o branco puro, ou seja, essa parece ser realmente uma forma fácil e muito eficiente de sintonização de cor.

Figura 4.3: Espectros de emissão das nanopartículas de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/0,5\text{Tm}^{3+}$, $\text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/2\text{Ho}^{3+}$ e $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}/1\text{Er}^{3+}$ sob excitação em 976 nm e mesma potência de bombeio.

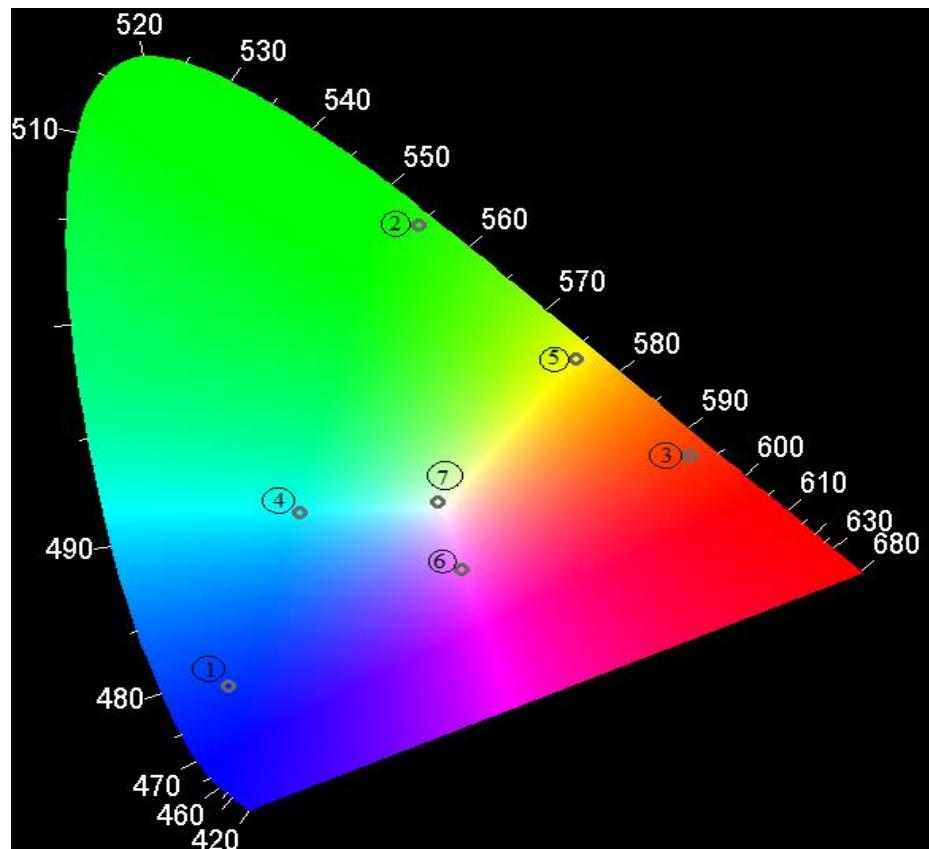


Fonte: Elaborada pela autora.

4.2 Sintonização de cor via mistura de nanocristais de $\text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, $\text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ e $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$

O primeiro grupo de amostras escolhido para efetivamente fazermos os testes de sintonização de cor via misturas de nanocristais co-dopados foi $\text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/0,5\text{Tm}^{3+}$ e $\text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/2\text{Ho}^{3+}$, que apresentam emissões nos comprimentos de onda de 474nm, 448nm, 645nm e 689 nm do Tm^{3+} e em 540nm e 650nm do Ho^{3+} . Na tabela 4.2 são apresentadas as misturas feitas e na figura 4.5 mostramos os espectros dessas duas amostras, como também o da mistura dos pós na proporção de (64:36).

Figura 4.4: Diagrama de cores CIE-1931 da “simulação” de misturas de nanopartículas de A = LaF₃:10Yb³⁺/0,5Tm³⁺, B = LaF₃: 10Yb³⁺/2Ho³⁺ e C = CaF₂:10Yb³⁺/1Er³⁺, onde as proporções foram (A:B:C): 1 = (30:0:0), 2 = (0:30:0), 3 = (0:0:30), 4 = (64:36:0), 5 = (0:45:55), 6 = (64:0:36) e 7 = (51:24:25).



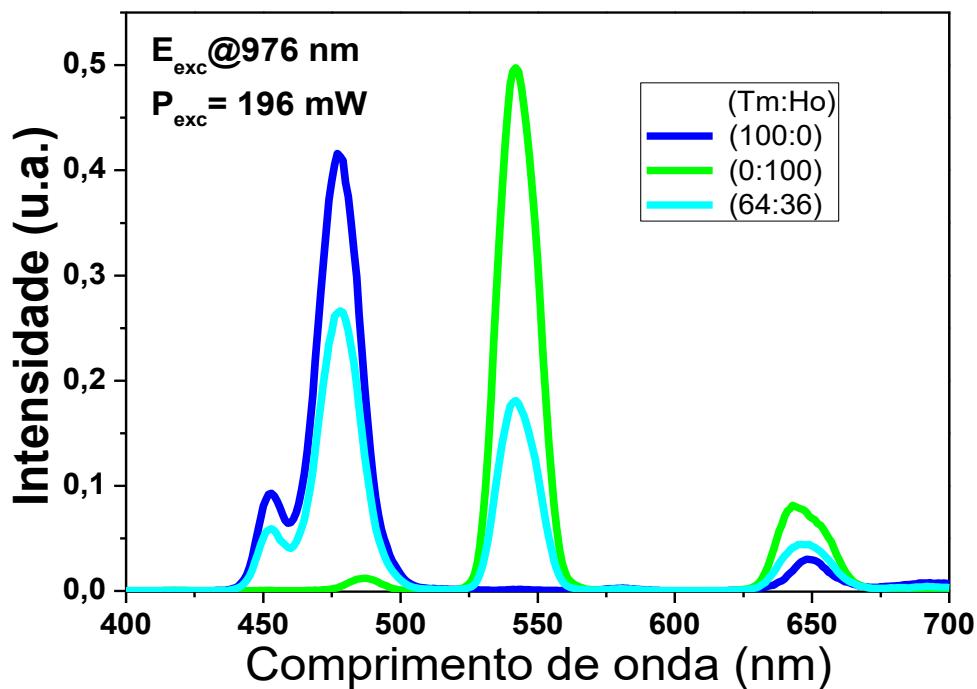
Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 4.2: Quantidade de pó utilizado das nanopartículas de LaF₃:10Yb³⁺/0,5 Tm³⁺ e LaF₃:10Yb³⁺/2Ho³⁺ em miligramas para se obter a sintonização de cores.

AMOSTRA	A = LaF ₃ :10% Yb ³⁺ /1% Tm ³⁺	B = LaF ₃ :10% Yb ³⁺ /2% Ho ³⁺	MISTURA PERCENTUAL (A:B)
1	30mg	0mg	(0:100)
2	0mg	30mg	(0:100)
3	19,2mg	10,8mg	(64:36)

Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 4.5: Espectros de emissão das nanopartículas de B = LaF₃:10Yb³⁺/2Ho³⁺ = (0:100), A = LaF₃:10Yb³⁺/0,5Tm³⁺ = (100:0) e da mistura na proporção de (A:B) = (64:36).



Fonte: Elaborada pela autora.

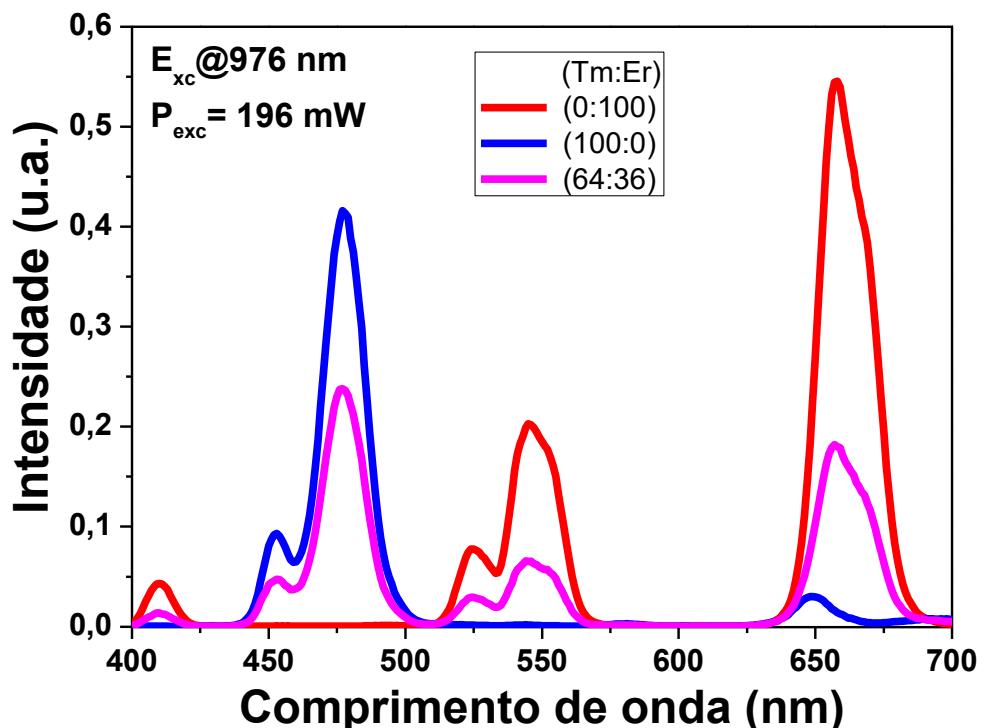
Na figura 4.6 apresentamos os espectros de emissões das amostras LaF₃:Yb³⁺/Tm³⁺ (linha 3), CaF₂:Yb³⁺/1Er³⁺ (linha 1) e da mistura na proporção de (64:36) (linha 2). Nesses espectros, a amostra LaF₃:10Yb³⁺/0,5Tm³⁺ apresenta emissões em 450nm, 480, 651nm e 690nm e a amostra CaF₂:10Yb/1Er apresenta emissões em 410nm, 526nm, 547nm e 660nm. A mistura dessas amostras na proporção de (64:36) apresenta cor magenta. Na tabela 4.3 mostramos a indicação das amostras usadas.

Tabela 4.3: Quantidade de pó utilizada das nanopartículas de LaF₃:10Yb³⁺/1Tm³⁺ e LaF₃:10Yb³⁺/1Er³⁺ em miligramas para se obter a sintonização de cores.

AMOSTRA	A = LaF ₃ :10Yb ³⁺ /1Tm ³⁺	C = CaF ₂ :10Yb ³⁺ /1Er ³⁺	MISTURA PERCENTUAL (A:C)
1	0mg	30mg	(0:100)
2	30mg	0mg	(64:36)
3	19,2mg	10,8 mg	(100:0)

Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 4.6: Espectros de emissão das nanopartículas de A = $\text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/0,5\text{Tm}^{3+} = (100:0)$, C = $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}/1\text{Er}^{3+} = (0:100)$ e da mistura na proporção (A:C) = (64:36).



Fonte: Elaborada pela autora.

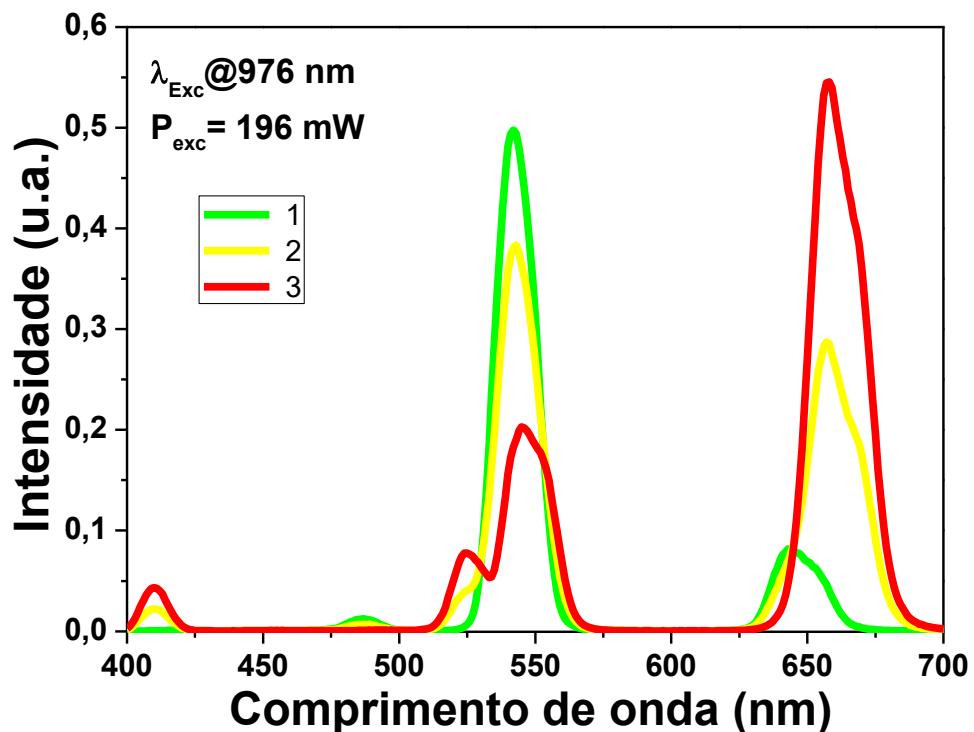
Como nos casos anteriores, apresentamos na tabela 4.4 a situação das amostras de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/1\text{Ho}^{3+}$ e $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}/1\text{Er}^{3+}$ e na figura 4.7 seus espectros, assim como da mistura na proporção de (64:36), onde apresentam emissões em 543nm e 644nm do Ho^{3+} e em 410nm, 526nm, 547nm e 660nm do Er^{3+} . A mistura, nesse caso, apresentou a cor amarela a olho nu.

Tabela 4.4: Quantidade de pós utilizados das nanopartículas de $\text{LaF}_3:10\% \text{Yb}^{3+}/1\text{Ho}^{3+}$ e $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}/1\text{Er}^{3+}$ em miligramas para se obter a sintonização de cores.

AMOSTRA	B = $\text{LaF}_3:10\% \text{Yb}^{3+}/1\% \text{Ho}^{3+}$	C = $\text{CaF}_2:10\% \text{Yb}^{3+}/1\% \text{Er}^{3+}$	MISTURA PERCENTUAL (B:C)
1	30mg	0mg	(0:100)
2	19,2mg	10,8 mg	(64:36)
3	0mg	30mg	(100:0)

Fonte: Elaborado pela autora.

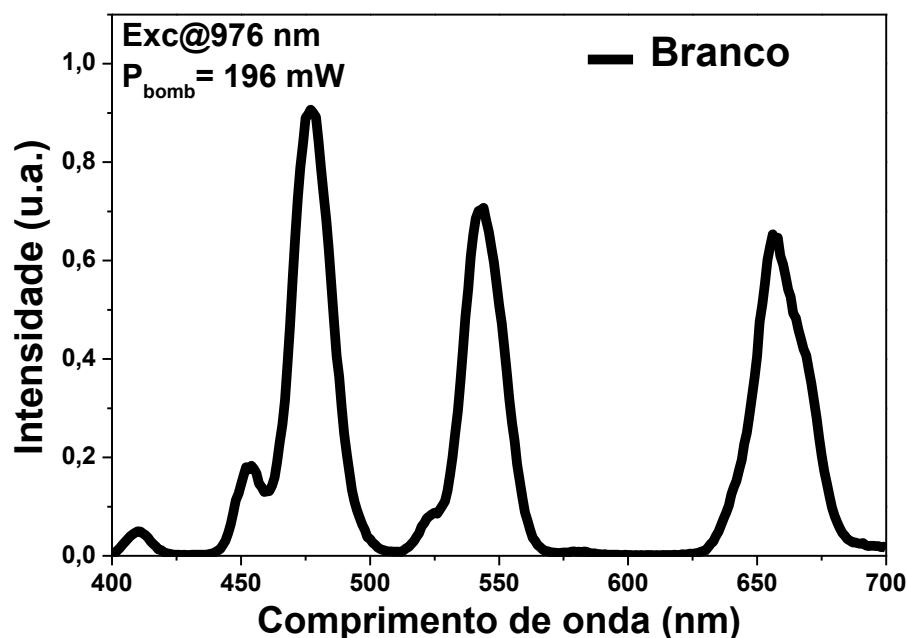
Figura 4.7: Espectro de emissão das nanopartículas de B = LaF₃:10Yb³⁺/2Ho³⁺ (linha 1), CaF₂:10Yb³⁺/1Er³⁺ (linha 3) e da mistura dos pós dessas nanopartículas (linha 2) na proporção (B:C)=(64:36).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Diante dos resultados até agora obtidos, temos agora condições de fazer a mistura mais complicada que é dos três pós de nanocristais. Misturando homogeneousmente os pós correspondentes às três amostras, em quantidades de massa de 15,3 mg, 7,2mg e 7,5mg, respectivamente para as amostras A, B e C (51:24:25), foi obtido o espectro de emissão apresentado na figura 4.8. A luz emitida por esta apresentou uma tonalidade de branco perfeito.

Figura 4.8: Espectro de emissão da mistura de pós das nanopartículas de A = LaF₃:10Yb³⁺/0,5Tm³⁺, B = LaF₃:10Yb³⁺/2Ho³⁺ e C = CaF₂:10Yb³⁺/1Er³⁺ na proporção de (A:B:C) = (51:24:25).



Fonte: Elaborado pela autora.

4.3 Diagramas CIE-1931 de cores

A emissão de luz no visível, citada anteriormente, foi examinada e então utilizada para gerar as coordenadas de cor de cromaticidade de todas as amostras. Esses resultados são apresentados resumidamente no diagrama CIE-1931 na Fig. 4.9.

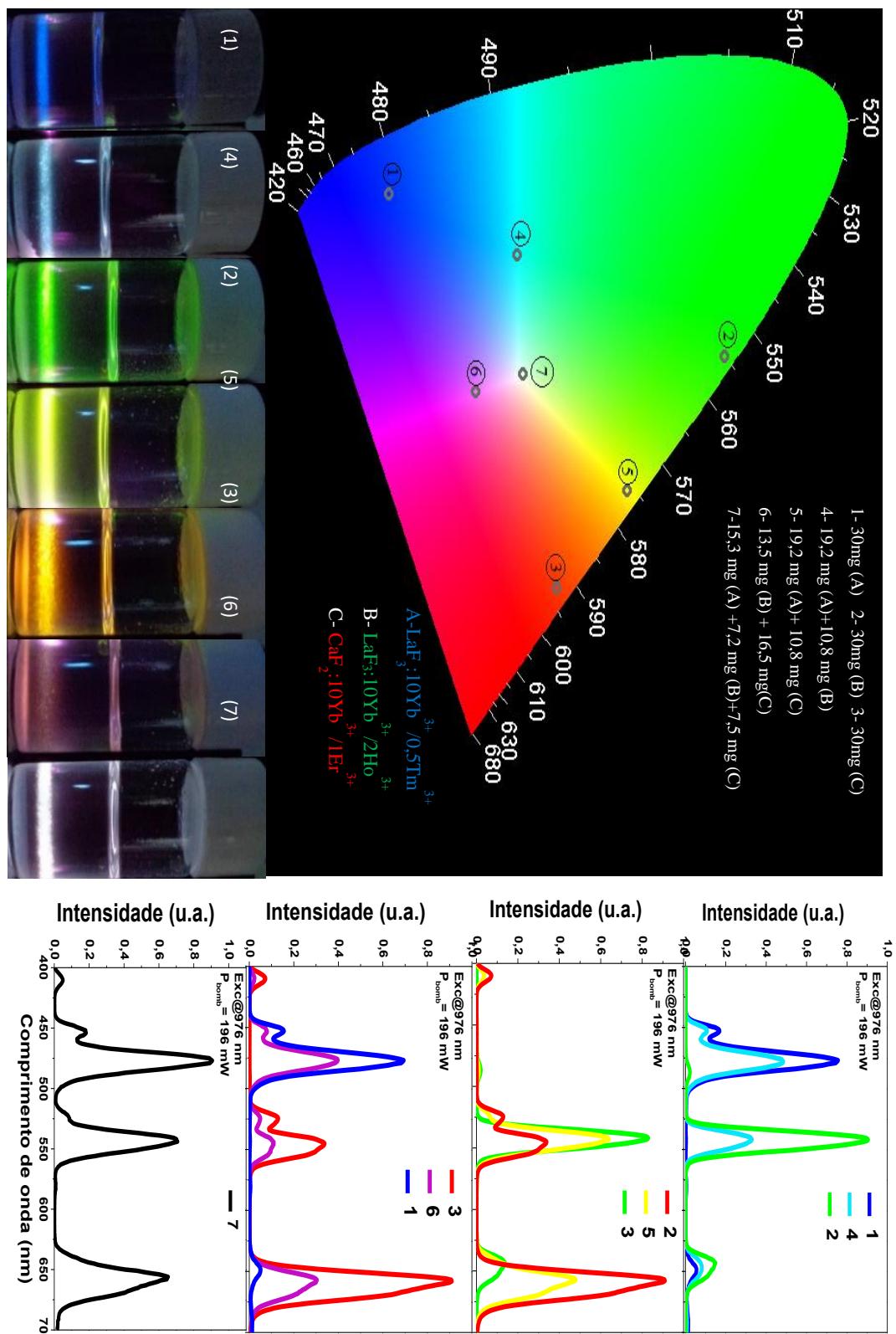
Em primeiro lugar, observamos os pontos no diagrama de cores das amostras bases, usadas para gerar as cores primárias, que são elas LaF₃:10Yb³⁺/0,5Tm³⁺, que emite na região do azul; LaF₃:10Yb³⁺/2Ho³⁺, emitindo na região verde; e CaF₂:10Yb³⁺/1Er³⁺, produzindo emissão no vermelho, representadas na figura pelos números 1, 2 e 3, respectivamente. Vemos também que as misturas das amostras LaF₃:10Yb³⁺/0,5Tm³⁺ e LaF₃:10Yb³⁺/2Ho³⁺, LaF₃:10Yb³⁺/0,5Tm³⁺ e CaF₂:10Yb³⁺/1Er³⁺, LaF₃:10Yb³⁺/2Ho³⁺ e CaF₂:10Yb³⁺/1Er³⁺ produzem cores ciano, magenta e amarelo, representadas pelos números 4, 5 e 6, respectivamente. Um resultado importante, também apresentado no diagrama de cores, foi a

emissão de luz branca, a partir da mistura das três amostras que emitem nas cores primárias, representada na figura pelo número 7.

Recentemente foi publicado por Gouveia-Neto e colaboradores resultados com ideia similar usando vitro-cerâmicas co-dopadas com $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ [141]. No entanto, de forma ainda muito preliminar.

Uma observação muito importante é a reprodução experimental do resultado teórico apresentado na Fig. 4.4. Isso significa dizer que podemos gerar, por meio de misturas dessas amostras, qualquer cor dentro do triângulo formado pelas cores das amostras individuais. Esse é realmente um resultado muito importante e com potencial de aplicações.

Figura 4.9: Diagrama de cores com seus respectivos espectros de emissão para as nanopartículas de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/0,5\text{Tm}^{3+}$, $\text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/2\text{Ho}^{3+}$ e $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}/1\text{Er}^{3+}$ e as suas misturas de pós em diferentes proporções de massas.

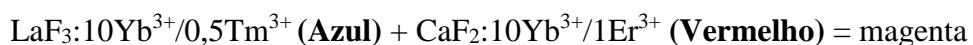


Fonte: Elaborado pela autora.

4.4 Conclusões do capítulo

Conclui-se que ao misturar nanopartículas de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/0,5\text{Tm}^{3+}$, $\text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/2\text{Ho}^{3+}$ e $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}/1\text{Er}^{3+}$, obtivemos de forma muito eficiente a sintonização de cor no diagrama CIE-1931 com maior facilidade e uma melhor eficiência das emissões observadas. Os espectros experimentais resultantes das misturas homogêneas apresentaram ótima concordância com os resultados obtidos teoricamente.

Ao combinar somente duas amostras que geravam cores primárias com a mesma proporção de intensidade de emissão, foram produzidos os seguintes resultados:



Ao misturar homogeneousmente os pós correspondentes as amostras co-dopadas $\text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/0,5\text{Tm}^{3+}$ (azul), $\text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/2\text{Ho}^{3+}$ (verde) e $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}/1\text{Er}^{3+}$ (vermelho), tratadas à 500°C, nas quantidades em massa respectivamente de 15,3 mg, 7,2 mg e 7,5 mg, foi alcançada a emissão de luz com uma tonalidade muito próxima a um branco perfeito.

Os resultados mostram que podemos gerar de forma muito eficiente e rápido, por meio de misturas dessas amostras, qualquer cor dentro do triângulo formado pelas cores das amostras individuais. Esse é realmente um resultado muito importante e com potencial de aplicações.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS

Até o presente momento a geração e sintonização de cor recebeu atenção e uma busca constante da comunidade científica para, dentre outras aplicações, e principalmente iluminação inteligente. Várias formas para obter tal desejo têm sido apresentadas tais como, multidopagens em sistemas vítreos (principalmente) e mais recentemente em sistemas vitro-cerâmicas e nanofósforos [6, 18, 20, 142, 144-148]; sistemas de multi-camadas para controlar melhor as emissões [10, 94, 114, 149] e até mesmo uma inicial mistura de pós [141]. Tudo isso porque um dos principais problemas de sintonização de cores com fósforos luminescentes é a competição que pode ser gerada entre os íons ativadores quando se encontram dopados em uma mesma matriz, a qual em muitas situações causa redução na eficiência da luminescência devido a transferências de energia. Nossa propósito foi usar um artifício para sintonização de cor, com os objetivos de evitar essa perda de eficiência da luminescência e de ser via um método simples e barato. Para isso, produzimos três nanopartículas que tivessem separadamente emissões eficientes nas cores primárias: a primeira na cor azul ($\text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/1\text{Tm}^{3+}$), a segunda na cor verde ($\text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/2\text{Ho}^{3+}$) e a terceira na cor vermelho ($\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}/0,5\text{Tm}^{3+}$). A ideia foi então misturar os nano-pós em diferentes proporções em massa, para se obter a cor ou qualquer cor desejada no diagrama de cromaticidade CIE-1931.

Simulações das quantidades que deveriam serem misturadas foram feitas com o propósito de minimizar perdas de materiais e ganhar tempo. De fato, foi obtido o resultado desejado e com muita eficiência, ou seja, conseguimos gerar cores no diagrama CIE-1931 em todo o triângulo formado pelas três cores primárias e os resultados experimentais casaram perfeitamente com as simulações. Podemos, portanto, dizer que o objetivo desse trabalho de dissertação foi alcançado com sucesso.

Como perspectivas futuras devemos em breve simular por meio das misturas, um protótipo de LEDs de diversas cores. Esses resultados devem ter muita importância para aplicações em diversas áreas tecnológicas, principalmente em mostradores.

REFERÊNCIAS

1. Downing, E., et al., *A Three-Color, Solid-State, Three-Dimensional Display*. Science, 1996. **273**(5279): p. 1185-1189.
2. Heer, S., et al., *Blue, green, and red upconversion emission from lanthanide-doped LuPO₄ and YbPO₄ nanocrystals in a transparent colloidal solution*. Angew Chem Int Ed Engl, 2003. **42**(27): p. 3179-82.
3. Sivakumar, S., F.C.J.M. van Veggel, and M. Raudsepp, *Bright White Light through Up-Conversion of a Single NIR Source from Sol-Gel-Derived Thin Film Made with Ln³⁺-Doped LaF₃ Nanoparticles*. Journal of the American Chemical Society, 2005. **127**(36): p. 12464-12465.
4. Chen, D., et al., *Optical spectroscopy of Eu³⁺ and Tb³⁺ doped glass ceramics containing LiYbF₄ nanocrystals*. Applied Physics Letters, 2009. **94**(4): p. 041909.
5. Chen, D., et al., *Bright upconversion white light emission in transparent glass ceramic embedding Tm³⁺/Er³⁺/Yb³⁺:β-YF₃ nanocrystals*. Applied Physics Letters, 2007. **91**(25): p. 251903.
6. Wang, J. and P.A. Tanner, *Upconversion for White Light Generation by a Single Compound*. Journal of the American Chemical Society, 2010. **132**(3): p. 947-949.
7. Dang, C., et al., *Red, green and blue lasing enabled by single-exciton gain in colloidal quantum dot films*. Nat Nanotechnol, 2012. **7**(5): p. 335-9.
8. Zhou, J., Z. Liu, and F. Li, *Upconversion nanophosphors for small-animal imaging*. Chem Soc Rev, 2012. **41**(3): p. 1323-49.
9. Auzel, F., *Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids*. Chemical Reviews, 2004. **104**(1): p. 139-174.
10. Zhou, B., et al., *Core-shell nanoarchitecture: a strategy to significantly enhance white-light upconversion of lanthanide-doped nanoparticles*. Journal of Materials Chemistry C, 2013. **1**(28): p. 4313.
11. Schubert, E.F. and J.K. Kim, *Solid-State Light Sources Getting Smart*. Science, 2005. **308**(5726): p. 1274-1278.
12. Bloembergen, N., *Solid State Infrared Quantum Counters*. Physical Review Letters, 1959. **2**(3): p. 84-85.
13. Kim, J.K. and E. Fred Schubert, *Transcending the replacement paradigm of solid-state lighting*. Optics Express, 2008. **16**(26): p. 21835-21842.

14. Jang, H.S. and D.Y. Jeon, *Yellow-emitting Sr₃SiO₅:Ce³⁺,Li⁺ phosphor for white-light-emitting diodes and yellow-light-emitting diodes*. Applied Physics Letters, 2007. **90**(4): p. 041906.
15. Gouveia-Neto, A.S., et al., *Luminescent features of sol-gel derived rare-earth multi-doped oxyfluoride nano-structured phosphors for white LED application*. Journal of Luminescence, 2012. **132**(2): p. 299-304.
16. Feldmann, C., et al., *Inorganic Luminescent Materials: 100 Years of Research and Application*. Advanced Functional Materials, 2003. **13**(7): p. 511-516.
17. Nakamura, S., T. Mukai, and M. Senoh, *Candela-class high-brightness InGaN/AlGaN double-heterostructure blue-light-emitting diodes*. Applied Physics Letters, 1994. **64**(13): p. 1687-1689.
18. Sheu, J.K., et al., *White-light emission from near UV InGaN-GaN LED chip precoated with blue/green/red phosphors*. IEEE Photonics Technology Letters, 2003. **15**(1): p. 18-20.
19. Bergh, A., et al., *The Promise and Challenge of Solid-State Lighting*. Vol. 54. 2001. 42-47.
20. Park, J.K., et al., *White light-emitting diodes of GaN-based Sr₂SiO₄:Eu and the luminescent properties*. Applied Physics Letters, 2003. **82**(5): p. 683-685.
21. Pereira, L.F.S.e.C.J.e., *Composição de cores através da calibração radiométrica e fotométrica de LEDs: Teoria e experimento*. Revista Brasileira de Ensino de Física., 2013. **35**.
22. Ferreira, S.B.L., *Modelos de cor: Espectral ou RGB*. . Anais do SIBGRAP V. , 1992: p. 29-37.
23. Martins, T. and P. Isolani, *Terras raras: aplicações industriais e biológicas*. Vol. 28. 2005.
24. Sales, T.d.O., *INFLUÊNCIA DE TRATAMENTO TÉRMICO NAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÓPTICAS DE NANOCRISTAIS DE LaF₃ CO-DOPADOS COM Yb³⁺/Er³⁺*, in *Instituto de Física*. 2015, Universidade Federal de Alagoas.
25. Heilbron, J.L., *The Work of H. G. J. Moseley*. Isis, 1966. **57**(3): p. 336-364.
26. Judd, B.R., *Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions*. Physical Review, 1962. **127**(3): p. 750-&.
27. Abrão, A., *Química e tecnologia das terras raras*. 1994, CETEM/CNPq.

28. Neil G. Connelly, T.D., Richard M. Hartshorn e Alan T. Hutton, *Nomenclature of Inorganic Chemistry. IUPAC RECOMMENDATINS 2005*. 2005, International Union of Pure and Applied Chemistry.
29. Serra, O.A.L., J. F.; de Sousa Filho, P. C., *A Luz e as Terras Raras*. Revista virtual de química, 2014. 7(1): p. 242-266.
30. Silva, D.M.d., *Produção e caracterização de materiais vítreos de germanato com nanopartículas metálicas e íons de Érbio para aplicações em fotônica*, in *Escola Politécnica 2007*, Universidade de São Paulo.
31. Camargo, A.S.S.d., *Caracterização espectroscópica de possíveis meios ativos para lasers de Nd³⁺ e Tm³⁺*, in *Instituto de Física de São Carlos*. 2003, São Carlos.
32. Nuñez, P.Y.P., *Preparação e caracterização termo-óptica do vidro Aluminosilicato de Cálcio dopado com Tm₂O₃*, in *Programa de Pós-Graduação em Física 2011*, Universidade Estadual de Maringá.
33. Barbosa, J.d.A.B., *ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS EM NANOMATERIAIS DE DOPADO COM E CODOPADO COM Eu³⁺- Yb³⁺*, in *Pós graduação em Ciência dos Materiais*. 2012, Universidade Federal do Vale do São Francisco- Juazeiro-BA.
34. Amâncio, C.T., *PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS TELURETO TRIDOPADOS COM ÍONS TERRAS RARAS E NANOPARTÍCULAS METALÍCAS PARA USO EM DISPLAYS COLORIDOS*, in *Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos 2011*, Universidade de São Paulo.
35. Dieke, G.H. and H.M. Crosswhite, *The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths*. Applied Optics, 1963. 2(7): p. 675-686.
36. HUFNER, S., *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*. 1978, Academic Press.
37. Ofelt, G.S., *Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions*. The Journal of Chemical Physics, 1962. 37(3): p. 511-520.
38. Barreto, P.G., *ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO ITÉRBIO NA CONVERSÃO ASCENDENTE DE FREQUÊNCIAS DO PRASEODÍMIO EM NANOCRISTAIIS COM BASE EM ÓXIDO DE ALUMÍNIO*, in *Instituto de Pós-graduação em Física 2009*, Universidade Federal Fluminense - Niterói-RJ.
39. Silva, C.J.d., *Caracterização Termo- Óptica de Materiais Lasers Usando a Técnica de Lente Térmica*, in *Instituto de Física São carlos*. 2006, Universidade de São Paulo.

40. J. García Solé, L.E.B.a.D.J., *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. 2005, John Wiley & Sons Ltd.
41. Figueiredo, M.d.S., *Avaliação óptica de vidros teluritos preparados com Er³⁺ e Er^{3+}/Yb³⁺ para aplicação em fotônica}*, in *Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira*. 2013, Universidade Estadual Paulista
42. Li, X., F. Zhang, and D. Zhao, *Lab on upconversion nanoparticles: optical properties and applications engineering via designed nanostructure*. Chem Soc Rev, 2015. **44**(6): p. 1346-78.
43. Li, X., F. Zhang, and D. Zhao, *Highly efficient lanthanide upconverting nanomaterials: Progresses and challenges*. Nano Today, 2013. **8**(6): p. 643-676.
44. Haase, M. and H. Schafer, *Upconverting nanoparticles*. Angew Chem Int Ed Engl, 2011. **50**(26): p. 5808-29.
45. Wang, F. and X. Liu, *Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals*. Chem Soc Rev, 2009. **38**(4): p. 976-89.
46. Sales, T.d.O., *INFLUÊNCIA DE TRATAMENTO TÉRMICO NAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÓPTICAS DE NANOCRISTAIS DE LaF₃ CO-DOPADOS COM Yb^{3+}/Er³⁺}*. Dissertação de Mestrado (Universidade Federal de Alagoas), 2015.
47. Abbas, M.M., T. Kostiuk, and K.W. Ogilvie, *Infrared upconversion for astronomical applications*. Applied Optics, 1976. **15**(4): p. 961-970.
48. Park, T.-R., *Phonon-assisted energy up-conversion process of Er³⁺ ions doped in KYF₄ crystal*. Solid State Communications, 2010. **150**(29): p. 1378-1381.
49. Auzel, F.E., *Materials and devices using double-pumped-phosphors with energy transfer*. Proceedings of the IEEE, 1973. **61**(6): p. 758-786.
50. Tavares, M.C.P., *Conversão ascendente de energia dos íons Tb³⁺, Er³⁺ e Tm³⁺ co-dopados com Yb³⁺ em amostras vítreas sintetizadas via sol-gel e excitadas por radiação infravermelha*. Dissertação de Mestrado (Universidade Federal Rural de Recife, PE). 2015.
51. dos Santos, P.V., et al., *Blue cooperative luminescence in Yb³⁺-doped tellurite glasses excited at 1.064 μm*. The Journal of Chemical Physics, 2002. **116**(15): p. 6772-6776.
52. Fedorov, P.P., et al., *Coprecipitation from aqueous solutions to prepare binary fluorides*. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2011. **56**(10): p. 1525-1531.

53. Martin, N., et al., *Preparation of fluorides at 80 [degree]C in the NaF-(Y, Yb, Pr)F₃ system*. Journal of Materials Chemistry, 1999. **9**(1): p. 125-128.
54. Stouwdam, J.W. and F.C.J.M. van Veggel, *Near-infrared Emission of Redispersible Er³⁺, Nd³⁺, and Ho³⁺ Doped LaF₃ Nanoparticles*. Nano Letters, 2002. **2**(7): p. 733-737.
55. Quirino, W.G., et al., *Effects of non-radiative processes on the infrared luminescence of Yb³⁺ doped glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2005. **351**(24): p. 2042-2046.
56. Wang, G., Q. Peng, and Y. Li, *Lanthanide-Doped Nanocrystals: Synthesis, Optical-Magnetic Properties, and Applications*. Accounts of Chemical Research, 2011. **44**(5): p. 322-332.
57. Udo, P.T., *Estudo das luminescências de íons terras raras incorporados na matriz vítreo Aluminosilicato de Cálcio*, in *Pós-Graduação em Física*. 2008, Universidade Estadual de Maringá.
58. Wang, P.F., et al., *Yb³⁺ doped fluorophosphate laser glasses with high gain coefficient and improved laser property*. Solid State Sciences, 2012. **14**(4): p. 550-553.
59. Zhang, L.Y., et al., *Yb³⁺-doped Fluorophosphate Glass with High Cross Section and Lifetime*. Journal of Materials Science & Technology, 2010. **26**(10): p. 921-924.
60. Kong, J., et al., *9.2-W diode-end-pumped Yb : Y₂O₃ ceramic laser*. Applied Physics Letters, 2005. **86**(16): p. 161116.
61. Lucca, A., et al., *High-power diode-pumped Yb³⁺: CaF₂ femtosecond laser*. Optics Letters, 2004. **29**(23): p. 2767-2769.
62. Lucca, A., et al., *High-power tunable diode-pumped Yb³⁺: CaF₂ laser*. Optics Letters, 2004. **29**(16): p. 1879-1881.
63. Ripin, D.J., et al., *165-W cryogenically cooled Yb : YAG laser*. Optics Letters, 2004. **29**(18): p. 2154-2156.
64. Jacquemet, M., et al., *First diode-pumped Yb-doped solid-state laser continuously tunable between 1000 and 1010 nm*. Applied Physics B-Lasers and Optics, 2004. **78**(1): p. 13-18.
65. Borrero-González, L.J., et al., *The influence of SiO₂ content on spectroscopic properties and laser emission efficiency of Yb³⁺-Er³⁺ co-doped calcium aluminosilicate glasses*. Applied Physics B, 2012. **107**(2): p. 415-420.

66. Terra, I.A.A., et al., *Evaluation of the OH⁻ influence on visible and near-infrared quantum efficiencies of Tm³⁺ and Yb³⁺ codoped sodium aluminophosphate glasses*. Journal of Applied Physics, 2006. **100**(12): p. 123103.
67. Terra, I.A.A., et al., *Analysis of energy transfer processes in Yb³⁺-Tb³⁺ co-doped, low-silica calcium aluminosilicate glasses*. Journal of Applied Physics, 2011. **110**(8): p. 083108.
68. Chen, G., et al., *Upconversion nanoparticles: design, nanochemistry, and applications in theranostics*. Chem Rev, 2014. **114**(10): p. 5161-214.
69. Suyver, J.F., et al., *Upconversion spectroscopy and properties of NaYF₄ doped with , and/or*. Journal of Luminescence, 2006. **117**(1): p. 1-12.
70. Silva, W.F., et al., *Color tunability with temperature and pump intensity in Yb³⁺/Tm³⁺ codoped aluminosilicate glass under anti-Stokes excitation*. Journal of Chemical Physics, 2010. **133**(3): p. 034507.
71. Jacinto, C., et al., *Pump-power-controlled luminescence switching in Yb³⁺/Tm³⁺ codoped water-free low silica calcium aluminosilicate glasses*. Applied Physics Letters, 2007. **91**(7): p. 071102.
72. Tsuda, M., et al., *Upconversion mechanism in Er³⁺-doped fluorozirconate glasses under 800 nm excitation*. Journal of Applied Physics, 1999. **85**(1): p. 29-37.
73. Nuñes, P.Y.P., *Sínteses e Caracterizações Óptica e Estrutural de Nanopartículas de LaF₃:Yb³⁺/Ho³⁺ e LaF₃:Yb³⁺/Tm³⁺ e Cerâmicas Transparentes de Y₂O₃:Eu³⁺ e Y₂O₃:Tm³⁺*. Tese de Doutorado (Universidade Federal de Alagoas), 2015.
74. Chen, X.B., et al., *The comparison investigation of direct upconversion sensitization luminescence between ErYb:oxyfluoride glass and vitroceramics*. Optics Communications, 2000. **184**(1): p. 289-304.
75. de Araújo, C.B., et al., *Infrared-to-visible CW frequency upconversion in Er³⁺-doped fluoroindate glasses*. Applied Physics Letters, 1996. **68**(5): p. 602-604.
76. Jacobsohn, L.G., et al., *Preparation and Characterization of Rare Earth Doped Fluoride Nanoparticles*. Materials, 2010. **3**(3): p. 2053-2068.
77. Wang, L., P. Li, and Y. Li, *Down- and Up-Conversion Luminescent Nanorods*. Advanced Materials, 2007. **19**(20): p. 3304-3307.
78. Sudarsan, V., et al., *Surface Eu³⁺ ions are different than "bulk" Eu³⁺ ions in crystalline doped LaF₃ nanoparticles*. Journal of Materials Chemistry, 2005. **15**(13): p. 1332-1342.

79. Mai, H.-X., et al., *High-Quality Sodium Rare-Earth Fluoride Nanocrystals: Controlled Synthesis and Optical Properties*. Journal of the American Chemical Society, 2006. **128**(19): p. 6426-6436.
80. Rocha, U., et al., *Nd³⁺ doped LaF₃ nanoparticles as self-monitored photo-thermal agents*. Applied Physics Letters, 2014. **104**(5): p. 053703.
81. Rocha, U., et al., *Subtissue Thermal Sensing Based on Neodymium-Doped LaF₃ Nanoparticles*. ACS Nano, 2013. **7**(2): p. 1188-1199.
82. Rocha, U., et al., *Neodymium-doped LaF(3) nanoparticles for fluorescence bioimaging in the second biological window*. Small, 2014. **10**(6): p. 1141-54.
83. Armelao, L., et al., *Luminescent Properties of Eu-Doped Lanthanum Oxyfluoride Sol-Gel Thin Films*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(32): p. 14429-14434.
84. Zhang, X., T. Hayakawa, and M. Nogami, *Size-dependence of LaF₃:Eu³⁺nanocrystals on Eu³⁺photo-luminescence intensity*. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2009. **1**: p. 012021.
85. Masoud Majidiyan, R.A.T., Larousse Khosravi Khorashad, Gholam Hossein Khorrami and Hadi Arabshahi, *Optical Properties of the Tysonite Phase of LaF₃ Compound in the Ground State by First Principles Calculations*. International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering, 2012. **2**(9): p. 546-550.
86. <http://kigre.com/files/q98data.pdf>. In January 2015.
87. Nuñez, P.Y.P., *Sínteses e Caracterizações Óptica e Estrutural de Nanopartículas de LaF₃:Yb³⁺/Ho³⁺ e LaF₃:Yb³⁺/Tm³⁺ e Cerâmicas Transparentes de Y₂O₃:Eu³⁺ e Y₂O₃:Tm³⁺*, in *Instituto de Física*. 2016, Universidade Federal de Alagoas.
88. Li, Z., et al., *Nanoscale “fluorescent stone”: Luminescent Calcium Fluoride Nanoparticles as Theranostic Platforms*. Theranostics, 2016. **6**(13): p. 2380-2393.
89. Zheng, W., et al., *Sub-10 nm lanthanide-doped CaF₂ nanoprobes for time-resolved luminescent biodetection*. Angew Chem Int Ed Engl, 2013. **52**(26): p. 6671-6.
90. Dong, N.-N., et al., *NIR-to-NIR Two-Photon Excited CaF₂:Tm³⁺,Yb³⁺ Nanoparticles: Multifunctional Nanoprobes for Highly Penetrating Fluorescence Bio-Imaging*. ACS Nano, 2011. **5**(11): p. 8665-8671.
91. Chen, G., et al., *(α -NaYbF₄:Tm³⁺)/CaF₂ Core/Shell Nanoparticles with Efficient Near-Infrared to Near-Infrared Upconversion for High-Contrast Deep Tissue Bioimaging*. ACS Nano, 2012. **6**(9): p. 8280-8287.

92. Zhao, L., et al., *Stem cell labeling using polyethylenimine conjugated (α -NaYbF₄:Tm³⁺)/CaF₂ upconversion nanoparticles*. *Theranostics*, 2013. **3**(4): p. 249-57.
93. Deng, X., et al., *Multifunctional hollow CaF₂:Yb(3+)/Er(3+)/Mn(2+)-poly(2-Aminoethyl methacrylate) microspheres for Pt(IV) pro-drug delivery and tri-modal imaging*. *Biomaterials*, 2015. **50**: p. 154-63.
94. Qiao, X.F., et al., *Triple-functional core-shell structured upconversion luminescent nanoparticles covalently grafted with photosensitizer for luminescent, magnetic resonance imaging and photodynamic therapy in vitro*. *Nanoscale*, 2012. **4**(15): p. 4611-23.
95. Punjabi, A., et al., *Amplifying the Red-Emission of Upconverting Nanoparticles for Biocompatible Clinically Used Prodrug-Induced Photodynamic Therapy*. *ACS Nano*, 2014. **8**(10): p. 10621-10630.
96. Liu, Z., et al., *Influence of Yb Concentration on the Optical Properties of CaF₂ Transparent Ceramics Codoped with Er and Yb*. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015. **98**(12): p. 3905-3910.
97. Sarthou, J., et al., *Wet-Route Synthesis and Characterization of Yb:CaF₂ Optical Ceramics*. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016. **99**(6): p. 1992-2000.
98. Sukis, D.R., *Thermoluminescent Properties of CaF₂: Dy TLD'S*. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 1971. **18**(6): p. 185-189.
99. Azorin, J., C. Furetta, and A. Gutierrez, *Evaluation of the kinetic parameters of CaF₂:Tm (TLD-300) thermoluminescence dosimeters*. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1989. **22**(3): p. 458.
100. Feldmann, C., M. Roming, and K. Trampert, *Polyol-Mediated Synthesis of Nanoscale CaF₂ and CaF₂:Ce,Tb*. *Small*, 2006. **2**(11): p. 1248-1250.
101. Singh, V.S., et al., *Modification of luminescence spectra of CaF₂:Eu²⁺*. *Luminescence*, 2015. **30**(7): p. 1101-5.
102. Zahedifar, M., et al., *Afterglow properties of CaF₂:Tm nanoparticles and its potential application in photodynamic therapy*. *Journal of Luminescence*, 2016. **171**: p. 254-258.
103. Teo, R.D., J. Termini, and H.B. Gray, *Lanthanides: Applications in Cancer Diagnosis and Therapy*. *Journal of Medicinal Chemistry*, 2016. **59**(13): p. 6012-6024.
104. Rao, D.N., J. Prasad, and P.N. Prasad, *Two-photon excitation of Ho³⁺ in the CaF₂, SrF₂, and CdF₂ lattices*. *Physical Review B*, 1983. **28**(1): p. 20-23.

105. Bensalah, A., et al., *Synthesis and optical characterizations of undoped and rare-earth-doped CaF₂ nanoparticles*. Journal of Solid State Chemistry, 2006. **179**(8): p. 2636-2644.
106. Sun, X. and Y. Li, *Size-controllable luminescent single crystal CaF₂ nanocubes* Electronic supplementary information (ESI) available: two TEM images and two PL spectra. See <http://www.rsc.org/suppdata/cc/b3/b303614f>. Chemical Communications, 2003(14): p. 1768.
107. Tian, Q., et al., *Synthesis and Upconversion Luminescence of Uniform beta-NaYF₄:Yb³⁺/Tm³⁺ Hexagonal Nanoplates*. Vol. 11. 2011. 9576-9579.
108. Sheng, T., et al., *Solvothermal synthesis of CeF₃: Tm³⁺, Yb³⁺ microcrystals with visible upconversion luminescence by 980nm excitation*. Journal of Alloys and Compounds, 2013. **549**: p. 362-365.
109. Denis, J.P., et al., *Compositional dependence of infrared to blue and red conversion luminescence in oxyfluoride glass-ceramics co-doped with Tm³⁺ and Yb³⁺ ions*. Journal of Materials Research, 2011. **9**(8): p. 2138-2143.
110. Guinhos, F.C., P.C. Nóbrega, and P.A. Santa-Cruz, *Compositional dependence of upconversion process in Tm³⁺-Yb³⁺ codoped oxyfluoride glasses and glass-ceramics*. Journal of Alloys and Compounds, 2001. **323-324**(Complete): p. 358-361.
111. Ramasamy, P., P. Manivasakan, and J. Kim, *Upconversion nanophosphors for solar cell applications*. RSC Advances, 2014. **4**(66): p. 34873-34895.
112. Yadav, R.S., R.K. Verma, and S.B. Rai, *Intense white light emission in Tm³⁺/Er³⁺/Yb³⁺ co-doped Y₂O₃-ZnO nano-composite*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2013. **46**(27): p. 275101.
113. Heer, S., et al., *Highly Efficient Multicolour Upconversion Emission in Transparent Colloids of Lanthanide-Doped NaYF₄ Nanocrystals*. Advanced Materials, 2004. **16**(23-24): p. 2102-2105.
114. Li, Z., Y. Zhang, and S. Jiang, *Multicolor Core/Shell-Structured Upconversion Fluorescent Nanoparticles*. Advanced Materials, 2008. **20**(24): p. 4765-4769.
115. Zhang, J., et al., *Intense blue up-conversion luminescence in Tm³⁺/Yb³⁺ codoped oxyfluoride glass-ceramics containing beta-PbF₂ nanocrystals*. Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc, 2005. **62**(4-5): p. 831-4.

116. Feng, L., et al., *Optical transitions and up-conversion emission of Tm³⁺-singly doped and Tm³⁺/Yb³⁺-codoped oxyfluoride glasses*. Journal of Alloys and Compounds, 2007. **436**(1-2): p. 272-277.
117. Etchart, I., et al., *Oxide phosphors for light upconversion; Yb³⁺ and Tm³⁺ co-doped Y₂BaZnO₅*. Journal of Applied Physics, 2011. **109**(6): p. 063104.
118. Quintanilla, M., et al., *Energy transfer efficiency in YF₃ nanocrystals: Quantifying the Yb³⁺ to Tm³⁺ infrared dynamics*. Journal of Applied Physics, 2013. **113**(17): p. 174308.
119. Vetrone, F., V. Mahalingam, and J.A. Capobianco, *Near-Infrared-to-Blue Upconversion in Colloidal BaYF₅:Tm³⁺, Yb³⁺ Nanocrystals*. Chemistry of Materials, 2009. **21**(9): p. 1847-1851.
120. Zhang, C., et al., *Controllable and white upconversion luminescence in BaYF₅:Ln³⁺ (Ln = Yb, Er, Tm) nanocrystals*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(3): p. 717-723.
121. Zhang, F., et al., *Uniform nanostructured arrays of sodium rare-earth fluorides for highly efficient multicolor upconversion luminescence*. Angew Chem Int Ed Engl, 2007. **46**(42): p. 7976-9.
122. Liu, Y., et al., *Lanthanide-doped luminescent nanoprobes: controlled synthesis, optical spectroscopy, and bioapplications*. Chem Soc Rev, 2013. **42**(16): p. 6924-58.
123. Pichaandi, J., F.C.J.M. van Veggel, and M. Raudsepp, *Effective Control of the Ratio of Red to Green Emission in Upconverting LaF₃ Nanoparticles Codoped with Yb³⁺ and Ho³⁺ Ions Embedded in a Silica Matrix*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2010. **2**(1): p. 157-164.
124. Li, G., et al., *Facile synthesis, growth mechanism and luminescence properties of uniform La(OH)₃ : Ho³⁺/Yb³⁺ and La₂O₃ : Ho³⁺/Yb³⁺ nanorods*. CrystEngComm, 2010. **12**(12): p. 4208-4216.
125. Wang, L., et al., *Fluorescence Resonant Energy Transfer Biosensor Based on Upconversion-Luminescent Nanoparticles*. Angewandte Chemie International Edition, 2005. **44**(37): p. 6054-6057.
126. Vetrone, F., et al., *Significance of Yb³⁺ concentration on the upconversion mechanisms in codoped Y₂O₃:Er³⁺, Yb³⁺ nanocrystals*. Journal of Applied Physics, 2004. **96**(1): p. 661-667.

127. Chen, G.Y., et al., *Two-color upconversion in rare-earth-ion-doped ZrO₂ nanocrystals*. Applied Physics Letters, 2006. **89**(16): p. 163105.
128. Bai, X., et al., *Size-Dependent Upconversion Luminescence in Er³⁺/Yb³⁺-Codoped Nanocrystalline Yttria: Saturation and Thermal Effects*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(36): p. 13611-13617.
129. del-Castillo, J., et al., *Structure and up-conversion luminescence in sol-gel derived Er³⁺-Yb³⁺ co-doped SiO₂:PbF₂ nano-glass-ceramics*. Optical Materials, 2009. **32**(1): p. 104-107.
130. Lemos, F.C.D., et al., *Green and red upconversion emissions of Er³⁺/Yb³⁺-codoped SrTiO₃ powder prepared by a polymeric precursor method*. Inorganic Materials, 2008. **44**(8): p. 866-869.
131. Liu, Q., et al., *Green and Red Up-Conversion Luminescence of Er³⁺/Yb³⁺-Co-Doped 0.94Na0.5Bi0.5TiO₃-0.06 BaTiO₃Ceramics*. Ferroelectrics, 2015. **488**(1): p. 45-53.
132. Singh, V., et al., *Visible up-conversion and NIR luminescence studies of LiAl₅O₈:Er phosphor co-doped with Yb³⁺ and Zn²⁺*. Applied Physics B, 2009. **97**(1): p. 103-107.
133. Georgescu, S., et al., *Ultraviolet and visible up-conversion luminescence of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped CaF₂ nanocrystals in sol-gel derived glass-ceramics*. Journal of Luminescence, 2013. **143**: p. 150-156.
134. Bomfim, F.A., et al., *Infrared-to-visible upconversion in Yb³⁺/Er³⁺ co-doped PbO-GeO₂ glass with silver nanoparticles*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2010. **356**(44-49): p. 2598-2601.
135. Yuan, D., G. Shun Yi, and G.M. Chow, *Effects of size and surface on luminescence properties of submicron upconversion NaYF₄:Yb,Er particles*. Journal of Materials Research, 2011. **24**(06): p. 2042-2050.
136. Dražić, G., et al., *Observation of nanostructured cluster formation of Tm ions in CaF₂ crystals*. Materials Science and Engineering: B, 2008. **152**(1-3): p. 119-124.
137. Jacinto, C. and M.T. de Araujo, *Thermal effect on upconversion fluorescence emission in Er³⁺-doped chalcogenide glasses under anti-stokes, stokes and resonant excitation*. Optical Materials, 2003. **22**(3): p. 275-282.
138. Poma, P.Y., et al., *Tunable light emission mediated by energy transfer in Tm³⁺/Dy³⁺ co doped LaF₃ nanocrystals under UV excitation*. Journal of Luminescence, 2017. **188**: p. 18-23.

139. Trindade, C.M., et al., *Multicolor light emission in Dy³⁺/Tb³⁺-codoped LaF₃ nanocrystals under UV excitation*. Optical Engineering, 2017. **56**(4): p. 047101.
140. Gouveia-Neto, A.S., et al., *Sensitized thulium blue upconversion emission in Nd³⁺/Tm³⁺/Yb³⁺ triply doped lead and cadmium germanate glass excited around 800 nm*. Journal of Applied Physics, 2003. **94**(9): p. 5678-5681.
141. Tavares, M.C.P., et al., *White phosphor using Yb³⁺-sensitized Er³⁺-and Tm³⁺-doped sol-gel derived lead-fluorosilicate transparent glass ceramic excited at 980 nm*. Optical Materials, 2018. **75**: p. 733-738.
142. Trindade, C.M., et al., *White light generation via sequential stepwise absorption and energy-transfer frequency upconversion in Tm³⁺/Er³⁺-codoped glass*. Journal of Solid State Chemistry, 2017. **255**: p. 13-16.
143. Trindade, C.M., et al., *Multicolor light emission in Dy³⁺/Tb³⁺-codoped LaF₃ nanocrystals under UV excitation*. Optical Engineering, 2017. **56**(4).
144. Gouveia-Neto, A.S., N.P.S.M. Rios, and L.A. Bueno, *Spectroscopic study and white-light simulation using praseodymium-doped fluorogermanate glass as single phosphor for white LEDs*. Optical Materials, 2012. **35**(2): p. 126-129.
145. Gouveia-Neto, A.S., et al., *Luminescent features of sol-gel derived rare-earth multi-doped oxyfluoride nano-structured phosphors for white LED application*. Journal of Luminescence, 2012. **132**(2): p. 299-304.
146. Gouveia-Neto, A.S., et al., *Generation of wide color gamut visible light in rare-earth triply doped tantalum oxide crystalline ceramic powders*. Journal of Applied Physics, 2010. **107**(10): p. 103539.
147. Gouveia-Neto, A.S., et al., *White light generation by frequency upconversion in Tm³⁺/Ho³⁺/Yb³⁺-codoped fluorolead germanate glass*. Applied Physics Letters, 2007. **91**(9): p. 091114.
148. Amorim, H.T., et al., *Red-green-blue upconversion emission and energy-transfer between Tm³⁺ and Er³⁺ ions in tellurite glasses excited at 1.064 μm*. Journal of Solid State Chemistry, 2003. **171**(1-2): p. 278-281.
149. Mai, H.X., et al., *Highly efficient multicolor up-conversion emissions and their mechanisms of monodisperse NaYF₄:Yb,Er core and core/shell-structured nanocrystals*. Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(37): p. 13721-13729.