

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

MATHEUS SOARES LIMEIRA

GERAÇÃO DE LUZ AZUL E VERMELHA NA MATRIZES VÍTREAS  
ZnTe CO-DOPADA COM Mn E Tm PARA APLICAÇÃO EM CULTIVO  
DE PLANTAS

MACEIÓ

2022

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

MATHEUS SOARES LIMEIRA

GERAÇÃO DE LUZ AZUL E VERMELHA NA MATRIZES VÍTREAS  
ZnTe CO-DOPADA COM Mn E Tm PARA APLICAÇÃO EM CULTIVO  
DE PLANTAS

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Alagoas como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Artur da Silva Gouveia Neto

MACEIÓ

2022

**Catálogo na Fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

L733g Limeira, Matheus Soares.  
Geração de luz azul e vermelha nas matrizes vítreas ZnTe co-dopada com Mn e  
Tm para aplicação em cultivo de plantas / Matheus Soares Limeira. – 2022.  
66 f. : il. color.

Orientador: Artur da Silva Gouveia Neto.  
Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de  
Física. Maceió, 2022.

Bibliografia: f. 65.

1. Cultivo. 2. Luminescência. 3. Plantas. 4. Terras raras. I. Título.

CDU: 546.65

**PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE  
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**“Geração de luz azul e vermelha em matrizes vítreas ZnTe co-dopada  
com Mn e Tm para aplicação em cultivo de plantas”**

**por**

**Matheus Soares Limeira**

A Banca Examinadora composta pelos professores Artur da Silva Gouveia Neto (orientador e presidente da banca), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas; Francisco de Assis Martins Gomes Rego Filho, do Instituto Federal de Alagoas; e Camyla Martins Trindade, da Universidade Federal de Alagoas, consideram o candidato aprovado com grau “A”.

Maceió, 12 de setembro de 2022.



Prof. Dr. Artur da Silva Gouveia Neto



Prof. Dr. Francisco de Assis Martins Gomes Rego Filho



Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Camyla Martins Trindade

*Dedico este trabalho à minha esposa, Jhenyff Limeira, por estar sempre ao meu lado desde o início da caminhada, pelo apoio e por acreditar que seria possível. Dedico também aos meus pais, Charles Limeira e Adriana Soares, por permitir que tudo pudesse acontecer.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à Universidade Federal de Alagoas pelo acolhimento, estrutura e suporte durante o mestrado, especialmente a secretaria e coordenação da pós-graduação, foi sempre prestativa e eficiente. À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo financiamento da bolsa de estudos. Ao meu orientador, Professor Arthur da Silva Gouveia Neto, pela atenção, ensinamentos e paciência. Aos que colaboraram de forma direta e indireta para que esta pesquisa fosse desenvolvida esta pesquisa, em especial aos amigos Dr. Francisco de Assis M. G. Rêgo Filho, Me. Jamerson Fonseca e Dr. Tasso de Oliveira Sales, que estiveram comigo me ensinando e me proporcionando novas experiências. Aos professores Noélio Oliveira Dantas e Ítalo Marcos Nunes De Oliveira eu também agradeço imensamente pela disponibilidade e parceria. Ao Grupo de Pesquisa em Nano-fotônica e Imagens (GNFI), coordenado pelo professor Carlos Jacinto da Silva, deixo aqui meus agradecimentos por ceder espaço, materiais e utilização de equipamentos. Agradecimento também ao meu grupo de pesquisa de forma geral, o Grupo de Fotônica e Fluídos Complexos (GFFC). Sem todo esse apoio seria literalmente impossível a realização deste trabalho e sonho. Muito obrigado!

## RESUMO

Neste trabalho foi realizado um estudo experimental de luminescência em amostras vítreas dopadas com o íon terra-rara Túlio ( $Tm^{3+}$ ) e o metal de transição Manganês (Mn) com o objetivo de gerar luz na região do azul e vermelho do espectro luminoso, entre 400nm e 480nm e 620nm e 700nm, respectivamente, para aplicação em botânica, mais especificamente em cultivo de plantas. Amostras vítreas de telureto de zinco (ZnTe) foram dopadas e codopadas com  $Tm^{3+}$  e Mn e sintetizadas pelo método de fusão. As amostras foram excitadas por um sistema laser+fibra operando em 1064nm com emissão Stokes e anti-Stokes geradas pela fibra de sílica+fosfato ( $SiO_2-GeO_2:P_2O_5$ ). Onze amostras de ZnTe dopadas com  $Tm^{3+}$  e codopadas com as concentrações em mol% de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1 de Mn foram produzidas e excitadas em torno de 1200nm da geração Stokes, pois esse comprimento de onda excita o  $Tm^{3+}$ . Como resultado da luminescência do material sintetizado, foi visto picos de alta intensidade em torno de 480nm ( $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ ), 650nm ( $^1G_4 \rightarrow ^3H_4$ ) e 800nm devido ao  $Tm^{3+}$ , além da emissão do Mn em torno de 695nm ( $^2E \rightarrow ^4A_2$ ). Foi visto ainda que com o crescimento da concentração de Mn há uma queda nas intensidades dos picos de emissão, proveniente das transições do  $Tm^{3+}$  e o surgimento e crescimento de uma transição em 695nm devido a presença de  $Mn^{4+}$ . O comportamento das emissões evidencia que há transferência de energia do  $Tm^{3+}$  e  $Mn^{4+}$ , mas deve ser estudado posteriormente através de outras formas de caracterização de materiais que não exploradas na pesquisa desenvolvida. O material estudado possui grande potencial para aplicação fotônica, tomando como exemplo a aplicação botânica, pois as emissões provenientes das amostras estudadas são benéficas para Beta-caroteno, Phytochrome (Pr), Phytochrome (Pfr) e Clorofila A.

**Palavras-chave:** Cultivo; Luminescência; Plantas; Terras-Raras.

## ABSTRACT

In this work, an experimental study of luminescence was carried out in glassy samples doped with rare earth ion Thulium ( $\text{Tm}^{3+}$ ) and transition metal Manganese (Mn) pursuing the generation of light in the blue and red region of the light spectrum, between 400nm and 480nm and 620nm and 700nm, respectively, for application in botany, more specifically in “in vivo” plant cultivation. Vitreous samples of zinc telluride (ZnTe) were doped and co-doped with Tm and Mn and synthesized by the melting method. The samples were excited by a laser+fiber system operating at 1064 nm with Stokes and anti-Stokes emission generated by the silica+phosphate fiber ( $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{:P}_2\text{O}_5$ ). Eleven samples of ZnTe doped with  $\text{Tm}^{3+}$  and codoped with different concentrations of Mn were produced and excited around 1200 nm of the Stokes generation. As a result of the luminescence of the synthesized material, high intensity peaks were seen around 480nm ( $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ), 650nm ( $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$ ) and 800nm due to  $\text{Tm}^{3+}$ , in addition to low intensity Mn emission around 695nm ( $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ ). It was also seen that with the increase in the concentration of Mn there is a decrease in the intensities of the light peaks coming from the  $\text{Tm}^{3+}$  transitions and the emergence and growth of a transition at 695nm due to the presence of  $\text{Mn}^{4+}$ . There is energy transfer between  $\text{Tm}^{3+}$  and Mn, but it should be studied later through other techniques of material characterization that were not explored in the in the present study. It was identified that the material studied has great potential for photonic application, taking as a botanical application, the emissions from the studied samples are beneficial for Beta-carotene, Phytochrome (Pr), Phytochrome (Pfr) and Chlorophyll A.

**Keywords:** Greenhouses; Luminescence; Plant-Growth; Rare-Earth.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1- Espectros de absorção relativa dos fotossintéticos e fotorreceptores em plantas.....	13
Figura 1.2- Esquema simplificado da fotossíntese. ....	15
Figura 1.3- Íon luminescente A em matriz hospedeira; Excitação(EXC.); Emissão(EM.). .....	18
Figura 1.4- Íon ativador no estado fundamental A; Íon ativador no estado A*. Regresso Radiativo R e regresso Não Radiativo NR ao estado menos energético. ....	18
Figura 1.5- Efeito Antena. ....	19
Figura 2.1- Tabela periódica dos elementos químicos. ....	25
Figura 2.2- Distribuição radial dos elétrons $4f$ , $5s$ , $5p$ e $6s$ para o $Gd^{3+}$ .....	28
Figura 2.3- Fator de blindagem relativo (B) em função do número de elétrons na camada $4f^n$ .....	29
Figura 2.4- Intensidade de uma transição eletrônica para um conjunto de átomos em função da frequência. (a) Largura de linha homogênea e (b) largura de linha não homogênea.....	30
Figura 2.5- Diagrama do efeito dos diferentes termos do Hamiltoniano sobre a divisão de energia. ....	33
Figura 2.6- Diagrama esquemático de níveis de energia dos íons $Ln^{3+}$ em um cristal de $LaCl_3$ . ....	35
Figura 2.7- Diagrama dos níveis de energia do $Tm^{3+}$ .....	36
Figura 2.8- Espectroscopia de excitação por fotoluminescência (PLE) – linha preta e emissão (PL) – linha azul no $Tm^{3+}$ .....	37
Figura 2.9- Espectroscopia de excitação por fotoluminescência (PLE) – linha preta e emissão (PL) – linhas coloridas no $Mn^{4+}$ . ....	39
Figura 2.10- Diagrama de níveis de energia Tanabe-Sugano do $Mn^{4+}$ . ....	39
Figura 2.11- Níveis de energias ocupados, devido processo de excitação no UV, com posteriores transações R e NR. ....	40
Figura 2.12- Espectroscopia de excitação por fotoluminescência (PLE) – linha preta e emissão (PL) – linha azul no $Mn^{2+}$ .....	41
Figura 2.13- Diagrama de CAE por absorção sequencial de fótons.....	42
Figura 2.14- Diagrama simplificado de CAE por absorção simultânea de dois fótons..	43

Figura 2.15- Diagrama de CAE por transferência de energia (TE).....	44
Figura 2.16- Diagrama de CAE por luminescência cooperativa. ....	44
Figura 2.17- Diagrama de CAE por sensibilização cooperativa. ....	45
Figura 2.18- Processos de CAE não-ressonantes. ....	46
Figura 2.19- Diagrama de CAE por Relaxação Cruzada (RC).....	47
Figura 2.20- Diagrama de CDE por <i>Down-shifting</i> . (a) Transferência de energia entre uma espécie de íon, (b) transferência de energia entre dois íons. ....	48
Figura 2.21- Processos de transferência de energia de CDE por <i>Quantum cutting</i> . ....	49
Figura 3.1- Diagrama de típica rota do método de fusão para síntese de material vítreo. ....	56
Figura 3.2- Sistema Laser+Fibra utilizado no experimento. ....	57
Figura 3.3- Espectro de saída da fibra SiO <sub>2</sub> -GeO <sub>2</sub> :P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> contendo a emissão fundamental em 1064nm com Espalhamento Raman Estimulado. ....	58
Figura 4.1- Sinal do laser e geração anti-Stokes e Stokes.....	60
Figura 4.2- Amostras de ZnTe:1Tm/yMn. ....	61
Figura 4.3- Espectro de emissão das amostras de ZnTe:1Tm/xMn . ....	61
Figura 4.4- Gráfico dos picos de intensidade em função da concentração de Mn com emissão de radiação na cor azul (a), vermelho próximo (b) e vermelho distante (c).....	62
Figura 4.5- Razão entre as intensidades 478nm(azul) e 650nm(vermelho). ....	63
Figura 4.6- Espectro de emissão das amostras de ZnTe:1Tm/xMn no infravermelho...	64

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1- Concentração dos elementos terras raras, do chumbo e da prata na crosta terrestre. ....	26
Tabela 2.2- Configurações eletrônicas dos íons TR. ....	27
Tabela 2.3- Configurações eletrônicas de níveis e momentos angulares dos TR <sup>3+</sup> .....	34
Tabela 2.4- Termos espectrais da configuração d em ordem crescente. ....	38
Tabela 3.1- Reagentes utilizados nas sínteses. ....	54
Tabela 3.2- Concentração dos íons nas amostras de TeZn: 80TeO <sub>2</sub> - 20ZnO (mol%) ..	54

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	12
1.1	Motivação .....	12
1.2	Plantas e seus biosensores.....	15
1.3	Materiais inorgânicos luminescentes .....	16
1.4	Matrizes hospedeiras.....	18
1.5	Preâmbulo para os próximos capítulos .....	20
1.6	Referências.....	21
2	CONCEITOS GERAIS .....	25
2.1	Propriedades gerais dos íons Terras Raras .....	25
2.1.1	Níveis de energia .....	30
2.1.2	Propriedades do $Tm^{3+}$ .....	36
2.2	Metais de transição – $3d$ .....	37
2.2.1	Propriedades do $Mn^{4+}$ e $Mn^{2+}$ .....	38
2.3	Conversão Ascendente de Energia (CAE).....	41
2.3.1	Processos de CAE ressonantes .....	42
2.3.2	Processos de CAE não ressonantes .....	45
2.4	Conversão Descendente de Energia (CDE) .....	47
2.4.1	“ <i>Down-shifting</i> ” .....	47
2.4.2	“ <i>Quantum cutting</i> ” .....	48
2.5	Referências.....	50
3	MATERIAIS E METODOS.....	54
3.1	Sintetize das amostras .....	54
3.2	Procedimentos e técnicas experimentais.....	56
3.2.1	Medidas de Luminescência .....	56
3.3	Referências.....	59
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	60
5	REFERÊNCIA .....	65
6	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS .....	66

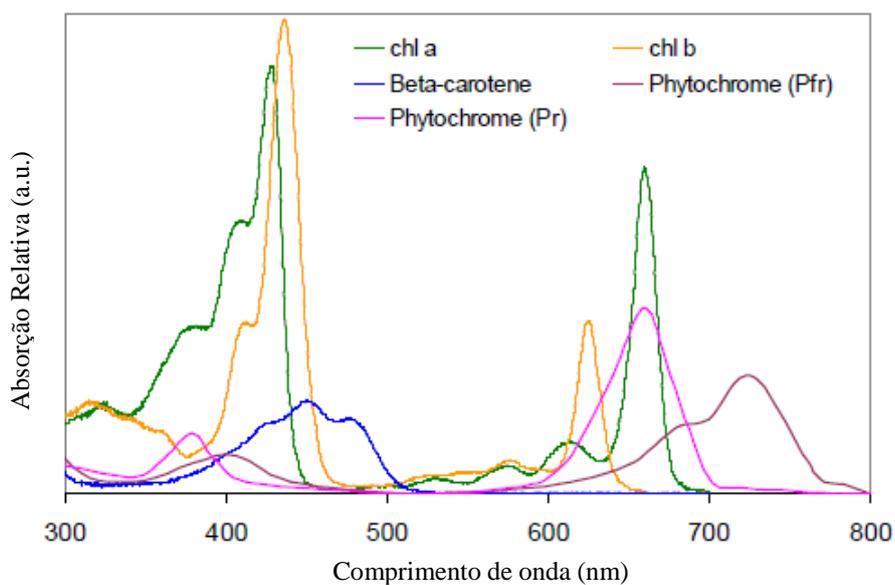
# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Motivação

Pesquisadores buscam métodos mais eficientes para cultivar plantas em casas de vegetação, também chamadas de “greenhouse”, buscando obter plantas com boa coloração, saudáveis e com crescimentos rápidos. Ao compreender os diversos aspectos envolvidos no cultivo de plantas, tais como o tipo, clima, espaço e solo, a utilização do sol está cada vez mais deixando de ser utilizada como única fonte de irradiação por exigir sempre clima específico e grande quantidade de espaço para plantação, com um solo adequado para cada tipo de planta [1].

Ambientes controlados foram criados para cultivar um maior número de plantas em condições adequadas e de maneira artificial, como por exemplos estufas e “greenhouses” [2,1,3]. Foi observado com a evolução da ciência aplicada à botânica, que a maioria das plantas não necessitam de toda a luz proveniente do sol, mas sim de determinados comprimentos de ondas e em intensidades diferentes para cada uma delas, pois existem folhagens que não aceitam bem a luz do sol incidindo diretamente sobre si [1,4]. Assim, grande parte das pesquisas aplicadas a botânica hoje são dedicadas ao estudo de formas de gerar os comprimentos de ondas necessários as plantas, em dosagens e distâncias específicas, para que ela possa crescer da melhor forma possível, conforme mostrado na Figura 1.1 abaixo.

Figura 1.1- Espectros de absorção relativa dos fotossintéticos e fotorreceptores em plantas.



Fonte: [1,4]

A espectroscopia no infravermelho próximo, visível e ultravioleta são uma grande ferramenta em pesquisas na indústria têxtil, taxonomia e em muitas áreas, na ecologia vegetal é utilizado para identificar tipos de plantas presente na natureza, para analisar suas estruturas, como elas se adaptam ao meio ambiente, crescimento, fotossíntese, entre outros aspectos [3,5,6,1,4]. Como vimos acima, nem todo comprimento de onda é útil, as regiões que são mais bem aproveitadas pelas plantas é a região do azul, vermelho e vermelho distante. Dessa forma, é de extrema relevância o avanço da ciência para melhorar a forma de iluminação artificial para as plantas, podendo gerar comprimentos de ondas específicos de forma mais eficiente e inovadora para fins de acelerar o crescimento, melhorar a coloração ou até mesmo o tamanho das folhagens [3,6,7,2,8].

Existe uma grande busca pelo avanço de materiais luminescentes capazes de melhorar dispositivos e amplificadores ópticos, desenvolver nanotermômetros para tratamentos medicinais, fontes de iluminação, entre outros. Então, um grande número de pesquisas hoje é direcionado aos materiais luminescentes de compostos de Terras Raras (TR) como fins de gerar luz, principalmente no espectro do visível [7,8]. Esses materiais luminescentes, também chamados de fósforos, quando excitado, geralmente ocorre radiação eletromagnética na região do espectro visível por mecanismos Radiativos (R) e necessitam de matrizes hospedeiras com íons ativadores incorporados a ela [7].

Desde o início das aplicações desses fósforos como geradores de cores primárias (vermelho, verde, azul) no início dos anos de 1960, vem sendo pesquisado em todo o mundo diversas combinações diferentes de TRs e matrizes hospedeiras para as mais diversas aplicações, sendo de grande importância o estudo dessas diferentes formas e caminhos para se produzir materiais luminescentes inorgânicos, principalmente à base de estado sólido como vidros e cristais dopadas e co-dopadas com TRs e também com outros metais [9,10].

Com o objetivo de se obter bons resultados que possam ser utilizados em cultivo de plantas, a pesquisa desenvolvida neste trabalho busca a geração de radiação correspondentes a luz visível nas cores primárias azul (400nm a 480nm) e vermelho (620nm a 700nm), excitando com radiação infravermelha (IR) e espalhamento Raman por sistema Laser – Fibra amostras vítreas sintetizadas pelo método de fusão de  $80\text{TeZn}:80\text{TeO}_2 - 20\text{ZnO}$  (mol%) dopados com o íon terra rara Túlio ( $\text{Tm}^{3+}$ ) e o metal de transição Manganês, que pode assumir sua forma com valência 2+ ou 4+ ( $\text{Mn}^{2+}$  ou  $\text{Mn}^{4+}$ ).

O íon terra rara  $\text{Tm}^{3+}$  pertence aos Lantanídeos (Ln) na tabela periódica, e na configuração trivalente mostrou em vários estudos aplicações promissoras na região do visível [10,9]. Estudos de espectroscopia revelam que matrizes de cristais de fluoreto de sódio e ítrio ( $\text{NaYF}_4$ ) dopados com íons  $\text{Tm}^{3+}$ , além de possuírem boa qualidade, ainda permitem incorporação com íons túlio em altas concentrações e seus espectros ópticos são amplos, emitindo radiação correspondente as cores vermelha e azul com alta eficiência [11]. Por outro lado, estudos mostram que o  $\text{Mn}^{2+}$ , que é um metal de transição, possui grande estabilidade emitindo uma banda larga na região do vermelho, contudo, tem baixa eficiência quântica de fluorescência, podendo emitir uma luz com baixa intensidade [12]. Em geral, existem vários trabalhos envolvendo o  $\text{Tm}^{3+}$  nas matrizes tanto vítreas como cristalinas, mas sempre co-dopando com outros lantanídeos.

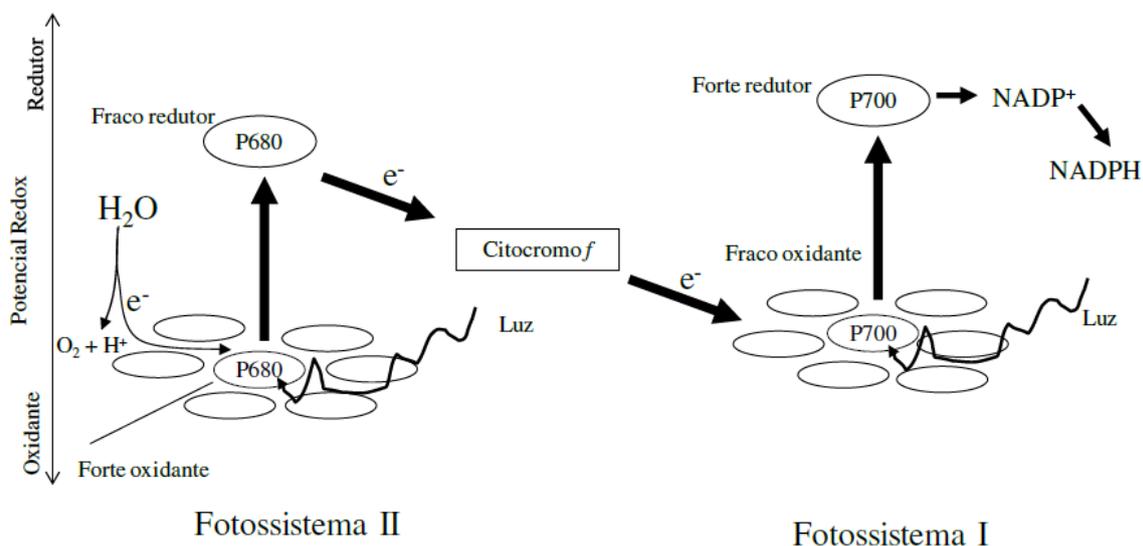
O método de fusão é uma das importantes formas de sintetização de materiais luminescentes inorgânicos por ser um procedimento relativamente barato, fácil e com tempo de preparação curto, além de não necessitar de equipamentos sofisticados [13, 14, 15, 16]. Em vários trabalhos é visto que o processo de sintetização por fusão da matriz  $\text{ZeTe}$  com tratamento térmico mostra maior eficiência [], além de muito promissora em pesquisas atuais do grupo de pesquisa Grupo de Fotônica e Fluídos Complexos (GFFC) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL).

## 1.2 Plantas e seus biosensores

As plantas possuem fotossistemas formados basicamente por pigmentos fotossintetizantes, cada um desses pigmentos absorve comprimentos de ondas de forma mais eficiente em regiões específicas do espectro luminoso e esses fotossistemas conseguem transformar energia luminosa em energia química [17]. Existem dois tipos de fotossistemas, os chamados fotossistemas I, que absorvem comprimentos de onda de até 700nm (P700), e o II, que absorve comprimento de onda até 680nm (P680). Os tipos I e II referem-se apenas a ordem de descoberta, mas as reações ocorrem primeiramente na II e depois vão para a I por meio de proteínas chamadas de citocromo [3,17].

De maneira geral, o fotossistema II na clorofila absorve a energia luminosa, ficando energizada. Ela quebra moléculas de água, liberando oxigênio para o exterior da planta e transfere elétrons provenientes da quebra da molécula. Esses elétrons começam a perder energia e são levados por meio do citocromo para outra clorofila que possui o fotossistema I. Nessa nova etapa, o fotossistema I recebe os elétrons e energia luminosa e também começa a transferir elétrons para outras regiões da planta. Essa transferência de elétrons e de energia durante o processo é utilizado pelas plantas para gerar ATP e NADPH. Na primeira etapa a clorofila repõe suas energias através da água e na segunda através da energia luminosa, é um processo cíclico e todo esse processo recebe o nome de fosforilação cíclica [17]. Observe a Figura 1.2 que lustra o processo.

Figura 1.2- Esquema simplificado da fotossíntese.



Fonte: [17]

Falamos aqui de um tipo de pigmento em grande abundância nas vegetações, a clorofila, que como vimos, é grande responsável pela respiração celular conhecida como fotossíntese. Outros tipos de pigmentos, mas em quantidade inferior, são os fitocromos, que são responsáveis pela absorção da energia da luz pelas folhas e causando germinação de sementes, floração, estrutura da planta, auxilia na fotossíntese, reprodução e em vários outros aspectos de evolução [18,19,20]. Inicialmente, entende-se por transdução de sinal, na biologia, um processo através do qual uma célula converte um tipo de sinal em estímulos. Os fitocromos são fotorreceptores que convertem em respostas os sinais que serão interpretados dos comprimentos de ondas, são eles os responsáveis também por dar a planta as suas noções de tempo e espaço por transdução de sinais fotorreceptores [20,21].

Existem dois tipos de fitocromos, os chamados fitocromo Pr, que absorve os comprimentos de onda por volta dos 660nm (luz vermelha), e os fitocromos Pfr, que absorver até por volta dos 730nm (luz vermelha distante). No escuro uma molécula de Pr absorve os fótons de luz e são convertidas em Pfr quando exposta a luz vermelha. Essa conversão pode ocorrer de Pr para Pfr ou de Pfr para Pr, são as chamadas reações de fotoconversão. Na presença de luz solar as concentrações de fitocromo tendem a manter um equilíbrio, pois existe praticamente a mesma quantidade de luz vermelha e vermelha distante incidindo sobre a planta [21,22,6,1,4]. De certa forma, podemos entender os fotorreceptores como um tipo de interruptores biológicos, quando incidindo o comprimento de luz adequando as respostas biológicas são ativadas, quando retirada a incidência teremos o desligamento dessas respostas, sendo esse um processo cíclico [2,19,20].

É importante deixar claro que nestes processos é imprescindível para a sobrevivência da espécie que a quantidade de luz colocada deve ser dimensionada e no momento correto para cada espécie. Também existe todo um conjunto de outros elementos trabalhando para o crescimento das plantas, os fitocromos não trabalham sozinhos, um exemplo são os criptocromos, que são frequentemente responsáveis pelo início da germinação [10,2]. Então uma combinação de sinais ambientais de luzes não necessariamente garantirá o sucesso de todo o processo, pois ainda existe variáveis como pressão e humidade do ar, qualidade do solo do plantio, entre outras.

### **1.3 Materiais inorgânicos luminescentes**

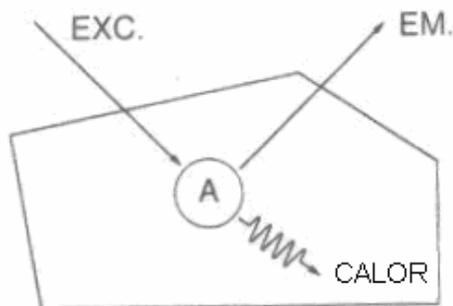
Os materiais inorgânicos luminescentes, conhecidos como fósforos, são materiais que podem emitir energia eletromagnética quando excitados por certos tipos de energia. A energia emitida por eles é gerada quando os mesmos, após ganhar energia, retornam ao seu estado fundamental, liberando energia em forma de luz. Tais ondas podem ser emitidas em comprimentos de onda na região do ultravioleta (UV), do visível (VIS) e do infravermelho (IR) [23,10,9,24]. Os fósforos podem ser excitados por diferença de potencial, incidência de feixes luminosos, de forma mecânica e por reações químicas, entre outros, gerando emissões por eletroluminescência, fotoluminescência, triboluminescência e quimioluminescência [24].

O fósforo, hospedeiro+dopantes, que vamos tratar aqui é um material com metal de transição e lantanídeo incorporados no estado sólido, como o Mn e o  $Tm^{3+}$  na matriz ZnTe, respectivamente, devendo possuir uma grande estabilidade térmica e química, pois os lantanídeos em geral quando excitados diretamente não são eficientes [7,25]. Os metais de transição e o íon Terra Rara funcionarão como ativadores, como no sistema  $ZnTe:xTm^{3+}/yMn$ , onde Telureto de Zinco é a matriz vítrea hospedeira, o Túlio trivalente é o TR, o Mn é o metal de transição e x e y são suas respectivas concentrações.

Existem várias técnicas para caracterização dos materiais luminescentes que podemos identificar características de estrutura, dimensão, estabilidade térmica, composição química, morfologia de superfície, entre outros. Dentre essas técnicas podemos citar a Difração por Raios-X, Espectroscopia no infravermelho e ultravioleta, Espectroscopia Ramam, Microscopia Eletrônica de Transmissão, Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Luminescência. A utilização dessas técnicas propicia o entendimento e desenvolvimentos de materiais que serão utilizados pelos mais diversos tipos de indústria e agroindústria. Podem ser observadas os espectros de emissão e absorção e as taxas de retorno para o estado fundamental, sendo em processos radiativos ou não radiativos [26,9,24].

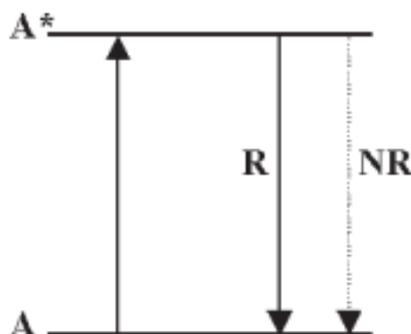
Podemos ver nas Figuras 1.3 e 1.4 o diagrama que mostra o processo Radiativo, onde elétrons voltam ao seu estado fundamental com emissão de radiação eletromagnética após excitado e o processo Não Radiativo, em que ele volta ao estado fundamental sem emissão de luz.

Figura 1.3- Íon luminescente A em matriz hospedeira; Excitação(EXC.); Emissão(EM.).



Fonte: [26]

Figura 1.4- Íon ativador no estado fundamental A; Íon ativador no estado A\*. Regresso Radiativo R e regresso Não Radiativo NR ao estado menos energético.



Fonte: [9]

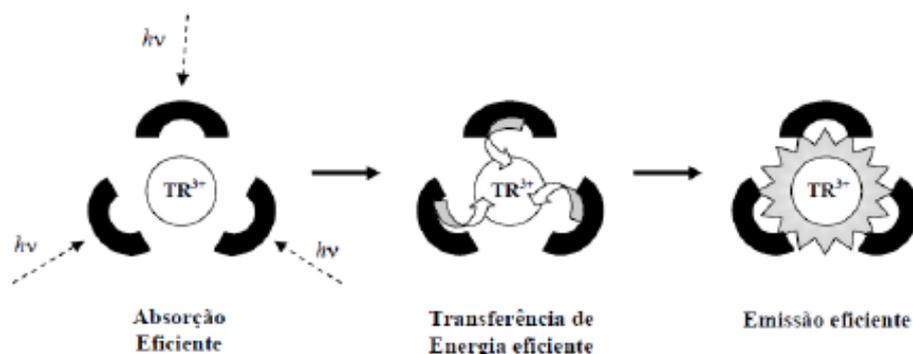
Alguns fósforos utilizados por agroindústrias e bioindústrias para aprimorar o crescimento de plantas e melhorar suas características físicas em casas de vegetação são:  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu(II)}$  (emissão na cor verde) [7];  $\text{Mn}^{2+}$ -doped  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  (emitindo radiação no infravermelho) [27];  $\text{Li}_2\text{TiO}_3:\text{Mn}^{4+}$  (emissão na cor azul, verde e vermelho) [28];  $\text{Ca}_2\text{LaTaO}_6:\text{Mn}^{4+}$  (emissão na vermelha) [29];  $\text{La}_2\text{MgGeO}_6:\text{Dy}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  (emissão no vermelho distante) [30];  $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9:\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  (emissão na cor azul e vermelha) [3];  $\text{La}_2\text{LiSbO}_6:\text{Mn}^{4+}/\text{Bi}^{3+}$  (emissão na cor azul e no ultravioleta) [31];  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Ce}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$  (com emissões azul, vermelho e infravermelho próximo) [20]. Os materiais luminescentes mais eficientes são aqueles com menor taxa de emissão NR.

#### 1.4 Matrizes hospedeiras

Os íons Terras Raras, devido a sua absorvidade molar baixa, precisam ser utilizados combinado a materiais que consigam transferir a energia para esses íons. Baixa absorvidade molar significa que a substância não absorve bem a luz incidida em determinados comprimentos de onda. Materiais são desenvolvidos para possuírem alta absorvidade molar, estabilidade química e estrutural para transferir a radiação eletromagnética recebida para os íons que estão ligados a si, esse fenômeno é conhecido como Efeito Antena. Dessa forma, podemos chamar esses materiais que recebemos íons de Matriz Hospedeira (host) e os que irão integrar essa matriz de Íons Ativadores Dopantes [24].

No Efeito Antena existem alguns processos desde a excitação até a emissão. Os ligantes funcionam como sensibilizadores dos íons lantanídeos, eles absorvem a radiação eletromagnética, transferem essa energia para os íons de forma intramolecular e os mesmos emitem a energia [32]. Podemos ver abaixo a Figura 1.5, que mostra o esquema de transferências de energia no efeito antena.

Figura 1.5- Efeito Antena.



Fonte: [48]

É possível identificar que para que haja grande efetividade no sistema matriz-dopantes, faz-se necessário uma cooperação mútua de ambas as partes, identificar que matriz funciona melhor com qual íon ativador é imprescindível. Do contrário a matriz pode não explorar o potencial máximo, fazendo com que o sistema como um todo não seja eficiente [24]. Com isso, pesquisadores vêm trabalhando com o intuito de obter a melhor eficiência testando diferentes matrizes com diferentes íons ativadores, como os TR.

Os tipos de matrizes mais utilizados são as vítreas e cristalinas. As vítreas são materiais sólidos, amorfos, de natureza não-linear e não cristalina, são mais fáceis de manusear e podem ser produzidas com grandes diferenças de formas e tamanhos, possuem grande homogeneidade em sua composição e possuem uma larga região espectral com baixa atenuação óptica [25]. Os vidros mais utilizados são os fluorgermanato pertencente aos oxifluoretos [33]. Por outro lado, existem as cristalinas, que podem ser sintetizadas em atmosfera aberta por serem quimicamente inerte e em diferentes formas e tamanhos, mas em escalas menores que as vítreas. Elas vêm chamando grande atenção por possuírem bandas de emissão bem mais estreitas do que as matrizes vítreas, também possuem linearidade e possui um alto limiar de dano óptico [24,25].

### **1.5 Preâmbulo para os próximos capítulos**

Este trabalho foi dividido em cinco capítulos, em que o primeiro capítulo apresenta a motivação para a pesquisa realizada e conceitos prévios que são importantes para o entendimento da aplicação do trabalho. O segundo capítulo trata da fundamentação teórica necessários para entendimento básico dos fenômenos físicos expostos ao longo do trabalho. O capítulo 3 expõe os métodos experimentais e os equipamentos utilizados para a realização da pesquisa e obtenção dos resultados. O capítulo 4 corresponde aos resultados experimentais do que foi proposto no capítulo 1 com as técnicas expostas no capítulo 3. O quinto e último capítulo apresenta a conclusão do trabalho e propostas de continuidade do trabalho.

## 1.6 Referências

- [1] PINHO, P. et al. Usage and control of solid-state lighting for plant growth. 2008. Disponível em: <https://aaltodoc.aalto.fi/bitstream/handle/123456789/4514/isbn9789512295029.pdf?sequence=1>. Acesso em: 06 de nov. de 2021.
- [2] WEREMCZUK-JEŻYNA, I. et al. The Protective Function and Modification of Secondary Metabolite Accumulation in Response to Light Stress in *Dracocephalum forrestii* Shoots. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 22, n. 15, pág. 7965, 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1422-0067/22/15/7965/pdf>. Acesso em: 05 de nov. de 2021.
- [3] ZHANG, G. et al. Blue-red adjustable dual emission via energy transfer in Na<sub>4</sub>CaSi<sub>3</sub>O<sub>9</sub>: Ce<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup> phosphors for LED plant growth. **Journal of Luminescence**, v. 235, p. 118029, 2021.
- [4] SAGER, J. C. et al. Photosynthetic efficiency and phytochrome photoequilibria determination using spectral data. **Transactions of the ASAE**, v. 31, n. 6, p. 1882-1889, 1988.
- [5] CURTY, C. A espectroscopia no infravermelho próximo de folhas para a identificação de plantas na Amazônia / Carlyne Curty. --- Manaus : [s.n], 2013. Disponível em: [http://www.files.scire.net.br/atRIO/inpa-ppgbot\\_upl/THESIS/156/dissertacao\\_ccurty.pdf](http://www.files.scire.net.br/atRIO/inpa-ppgbot_upl/THESIS/156/dissertacao_ccurty.pdf). Acesso em: 06 de nov. de 2021.
- [6] DE OLIVEIRA, L. J. D. G. Análise comparativa da faixa espectral de absorção luminosa por pigmento fotossintetizante de duas espécies vegetais: o uso da experimentação para potencializar a aprendizagem em química analítica. **RECIMA21-Revista Científica Multidisciplinar-ISSN 2675-6218**, v. 2, n. 4, p. e24205-e24205, 2021. Disponível em: <file:///C:/Users/casa/OneDrive/Documentos/Matheus/Mestrado/Refer%C3%Aancias%20Pesquisa%20Mest/Plantas/32-analise-comparativa-.pdf>. Acesso em: 06 de nov. de 2021.
- [7] BISPO-JR, A. G. et al. Phosphor-based green-emitting coatings for circadian lighting. **Journal of Luminescence**, v. 224, p. 117298, 2020.
- [8] JUNG, W.-S. et al. Application of Light-Emitting Diodes for Improving the Nutritional Quality and Bioactive Compound Levels of Some Crops and Medicinal Plants. **Molecules**, v. 26, n. 5, pág. 1477, 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1420-3049/26/5/1477/pdf>. Acesso em: 05 de nov. de 2021
- [9] MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, p. 111-117, 2005. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/xh6SRfJ68HwKGvgQYTy8cnf/lang=pt&format=pdf>. Acesso em: 05 de nov. de 2021.
- [10] ABRAÃO, A. Química e tecnologia das terras-raras. Rio de Janeiro: **CETEMICNPq**, 1994. Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/133/1/stm-66.pdf>. Acesso em: 04 de Nov. de 2021.

- [11] IVANOVA, S. et al. Spectroscopic study of thulium-activated double sodium yttrium fluoride Na<sub>0.4</sub>Y<sub>0.6</sub>F<sub>2.2</sub>: Tm<sup>3+</sup> crystals: I. Intensity of spectra and luminescence kinetics. **Optics and Spectroscopy**, v. 105, n. 2, p. 228-241, 2008.
- [12] KAMIMURA, M. et al. Enhanced red upconversion emission of NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup> nanoparticles for near-infrared-induced photodynamic therapy and fluorescence imaging. **Chemistry letters**, v. 46, n. 8, p. 1076-1078, 2017. Disponível em: <https://www.journal.csj.jp/doi/full/10.1246/cl.170322>. Acesso em: 06 de nov. de 2021.
- [13] SHELBY, James E. Introduction to glass science and technology. **Royal society of chemistry**, 2020.
- [14] SILVA, Alessandra dos Santos et al. Estudo de propriedades físicas de nanocristais de ZnTe e Zn<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>Te (A= Mn; Co) no sistema vítreo P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ZnO Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> BaO PbO. 2015.
- [15] TRINDADE, C. M. **Geração de luminescência por conversão ascendente de frequência em matrizes vítreas dopadas com íons lantanídeos (Tm<sup>3+</sup> e Er<sup>3+</sup>) excitadas na região de 1.2 μm** / Camyla Martins Trindade. – 2021. 128 f. : il. Tese (doutorado em Física) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2021. Acesso em: 01 de jul. de 2022.
- [16] CARDOSO, T. R. **Caracterização Óptica de vidros PZABP dopados com Tm<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> e nanopartículas de ZnTe**. 2016. Tese de Doutorado. Dissertação de Mestrado)-Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora.
- [17] KLUGE, R. A.; TEZOTTO-ULIANA, J. V.; DA SILVA, P. P.M. Aspectos fisiológicos e ambientais da fotossíntese. **Revista virtual de química**, v. 7, n. 1, p. 56-73, 2015. Disponível em: <https://rvq-sub.s bq.org.br/index.php/rvq/article/view/996/531>. Acesso em: 07 de nov. de 2021.
- [18] LIMA, S. C. Influência da radiação eletromagnética de diodos emissores de luz no cultivo da alface / Sabrina Cordeiro de Lima - 2018. Disponível em: <http://dspace.sti.ufcg.edu.br:8080/jspui/bitstream/riufcg/11179/1/SABRINA%20CORDEIRO%20DE%20LIMA%20%20DISSERTA%C3%87%C3%83O%20%28PPGEA%20%202018.pdf>. Acesso em: 04 de Nov. de 2021.
- [19] JUNG, Woo-Suk et al. Application of light-emitting diodes for improving the nutritional quality and bioactive compound levels of some crops and medicinal plants. **Molecules**, v. 26, n. 5, p. 1477, 2021.
- [20] CHEN, J. et al. Li<sub>2</sub>SrSiO<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup> Phosphor with Blue, Red, and Near-Infrared Emissions Used for Plant Growth LED. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 99, n. 1, pág. 218-225, 2016. Disponível em: [https://www.researchgate.net/profile/Chongfeng-Guo/publication/289523046\\_jace-2016-99-218/links/568e592a08aeaa1481b01135/jace-2016-99-218.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Chongfeng-Guo/publication/289523046_jace-2016-99-218/links/568e592a08aeaa1481b01135/jace-2016-99-218.pdf). Acesso em: 05 de nov. de 2021.
- [21] SMITH, H. Phytochromes and light signal perception by plants—an emerging synthesis. **Nature**, v. 407, n. 6804, pág. 585-591, 2000.

- [22] BURGIE, E. S. et al. Differing biophysical properties underpin the unique signaling potentials within the plant phytochrome photoreceptor families. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 118, n. 22, 2021. Disponível em: <https://www-pnas.ez1.periodicos.capes.gov.br/content/118/22/e2105649118>. Acesso em: 06 de nov. de 2021.
- [23] ATVARS, T. D.Z.; MARTELLI, C. Espectroscopia de luminescência. **Revista Chemkeys**, n. 2, p. 1-9, 2002. Disponível em: <https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/download/9613/5033>. Acesso em: 06 de nov. de 2021.
- [24] KITAI, A. (Ed.). Luminescent materials and applications. John Wiley & Sons, 2008.
- [25] SOUZA, R. F. et al. Femtosecond nonlinear optical properties of tellurite glasses. *Applied physics letters*, v. 89, n. 17, p. 171917, 2006. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/37806/WOS000241585800043.pdf?sequence=1>. Acesso em: 15 de nov. de 2021.
- [26] ROSAS, M. A. Conversão Ascendente de Energia em pós de Alumina Dopada com Érbio e codopada com Érbio – Itérbio. 2009. Disponível em: <http://www.univasf.edu.br/arquivos/tcc/tcc1028.pdf>. Acesso em: 04 de nov. de 2021.
- [27] CHENG, K. et al. Aptamer biosensor for Salmonella typhimurium detection based on luminescence energy transfer from Mn<sup>2+</sup>-doped NaYF<sub>4</sub>: Yb, Tm upconverting nanoparticles to gold nanorods. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 171, p. 168-173, 2017. Disponível em: <http://ir.nsf.gov.cn/paperDownload/1000019439096.pdf>. Acesso em: 15 de nov. de 2021.
- [28] HASEGAWA, T. et al. Quantitative determination of the effective Mn<sup>4+</sup> concentration in a Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>: Mn<sup>4+</sup> phosphor and its effect on the photoluminescence efficiency of deep red emission. **ACS omega**, v. 4, n. 22, p. 19856-19862, 2019. Disponível em: [https://scholar.google.com.br/scholar?output=instlink&q=info:KG7c5WDhd-sJ:scholar.google.com/&hl=ptBR&as\\_sdt=0,5&scillfp=3529072016984630965&oi=lle](https://scholar.google.com.br/scholar?output=instlink&q=info:KG7c5WDhd-sJ:scholar.google.com/&hl=ptBR&as_sdt=0,5&scillfp=3529072016984630965&oi=lle). Acesso em 05 de nov. de 2021.
- [29] CAO, R. et al. Synthesis and photoluminescence properties of Ca<sub>2</sub>LaTaO<sub>6</sub>: Mn<sup>4+</sup> phosphor for plant growth LEDs. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 780, p. 749-755, 2019.
- [30] CHEN, W. et al. Mn<sup>4+</sup>-related photoemission enhancement via energy transfer in La<sub>2</sub>MgGeO<sub>6</sub>: Dy<sup>3+</sup>, Mn<sup>4+</sup> phosphor for plant growth light-emitting diodes. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 102, n. 1, p. 331-341, 2019.
- [31] ZHANG, Y. et al. Luminescence-enhancement and tunable-excitation of far-red emitting La<sub>2</sub>LiSbO<sub>6</sub>: Mn<sup>4+</sup>, Bi<sup>3+</sup> phosphors for plant growth lighting. **Journal of Luminescence**, v. 224, p. 117268, 2020.
- [32] PADILHA, J. S. Estudo da fotoluminescência de filmes de 1,7-polioxepan-2-ona dopados com complexos trisacetilacetatos de terras raras / Juliana da Silva Padilha.

Disponível em: <https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/49019/49019.PDF>. Acesso em: 26 de nov. de 2021.

[33] SOUSA, J. F. Luminescência e transferência de energia  $Er^{3+} \rightarrow Dy^{3+}$  em vidros fluorogermanatos / Jamerson Fonseca de Sousa – 2019. Disponível em: <http://www.repositorio.ufal.br/bitstream/riufal/5625/1/Luminesc%3%aaancia%20e%20transfer%3%aaancia%20de%20energia%20Er3%2b%20%e2%86%92Dy3%2b%20em%20vidros%20fluorogermanatos.pdf> . Acesso em: 04 de nov. de 2021.

## 2 CONCEITOS GERAIS

### 2.1 Propriedades gerais dos íons Terras Raras

São denominados metais terras raras (TR) o conjunto formado por 17 elementos químicos, dos quais 15 são pertencentes a série dos lantanídeos (La), cujos números atômicos estão entre  $Z=57$  (Lantânio) e  $Z=71$  (Lutécio). Esses 17 elementos são metais de transição interna compostos pela série dos lantanídeos mais dois elementos da família 3B da tabela periódica, o Escândio (Sc), com o número atômico  $Z=21$ , e o Ítrio (Y), com número  $Z=39$  [1,2,3,4]. Observe a figura abaixo e veja na tabela periódica onde estão localizados os TR.

Figura 2.1- Tabela periódica dos elementos químicos.

1 Tabela periódica dos elementos - IUPAC 18

1 H Hidrogênio 1,0																	2 He Hélio 4,0
3 Li Lítio 6,9	4 Be Berílio 9,0											5 B Boro 10,8	6 C Carbono 12,0	7 N Nitrogênio 14,0	8 O Oxigênio 16,0	9 F Fluor 18,0	10 Ne Neônio 20,2
11 Na Sódio 23,0	12 Mg Magnésio 24,3	13 Al Alumínio 27,0	14 Si Silício 28,1	15 P Fósforo 31,0	16 S Enxofre 32,1	17 Cl Cloro 35,5	18 Ar Argônio 39,9										
19 K Potássio 39,1	20 Ca Cálcio 40,1	21 Sc Escândio 45,0	22 Ti Titânio 47,9	23 V Vanádio 50,9	24 Cr Cromo 52,0	25 Mn Manganês 54,9	26 Fe Ferro 55,8	27 Co Cobalto 58,9	28 Ni Níquel 58,7	29 Cu Cobre 63,5	30 Zn Zinco 65,4	31 Ga Gálio 69,7	32 Ge Germânio 72,6	33 As Arsênio 74,9	34 Se Selênio 79,0	35 Br Bromo 79,9	36 Kr Criptônio 83,8
37 Rb Rubídio	38 Sr Estrôncio	39 Y Ítrio	40 Zr Zircônio	41 Nb Níbio	42 Mo Molibdênio	43 Tc Técnetio	44 Ru Rútenio	45 Rh Ródio	46 Pd Paládio	47 Ag Prata	48 Cd Cádmio	49 In Índio	50 Sn Estanho	51 Sb Antimônio	52 Te Telúrio	53 I Iodo	54 Xe Xenônio
55 Cs Césio	56 Ba Bário	57-71 La Lantânio	72 Hf Háfnio	73 Ta Tântalo	74 W Tungstênio	75 Re Rênio	76 Os Ósmio	77 Ir Írídio	78 Pt Platina	79 Au Ouro	80 Hg Mercúrio	81 Tl Talho	82 Pb Chumbo	83 Bi Bismuto	84 Po Polônio	85 At Astato	86 Rn Radônio
87 Fr Frâncio	88 Ra Rádio	89-103 Rf Rúterfórdio	104 Db Dúbnio	105 Sg Seabórgio	106 Bh Bório	107 Hs Háscio	108 Mt Meitnério	109 Ds Darmstádio	110 Rg Roentgênio	111 Cn Copernício							

Número atômico	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Símbolo	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Nome	Lantânio	Cério	Praseodímio	Néodímio	Promécio	Samário	Europio	Gadolínio	Térbio	Dispróvio	Holmío	Erbio	Tulio	Ítrio	Lutécio
Massa atômica	138,9	140,1	140,9	144,2	145	150,4	152,0	157,3	158,9	162,5	164,9	167,3	168,9	173,0	175,0
	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
	Actínio	Tório	Protactínio	Urânio	Neptúncio	Plutônio	Americônio	Cúrio	Berquílio	Califórnio	Einsteinínio	Férmio	Mendelevínio	Nobelônio	Laurêncio
	[227]	232,0	231,0	238,0	[237]	[244]	[243]	[247]	[247]	[251]	[252]	[257]	[258]	[259]	[262]

Fonte: [4]

Por volta dos anos de 1800, o químico e mineralogista finlandês Johan Gadolin, ao investigar a Ytterbite, conseguiu fazer a separação de um óxido desconhecido, dando o nome ao que depois veio a ser chamado de ytteria, fazendo uma referência ao Ytterbio. Em 1803, ao pesquisar sobre um mineral recolhido em Bastnäs-SE, Jöns Jacob Berzelius e Wilhelm Hisinger conseguiram extrair um óxido a que deram o nome depois conhecido como óxido de cério. O termo “terra” foi dado aos elementos químicos que foram isolados

na forma de óxidos, então o termo faz referência ao significado da época, enquanto o termo “raros” vem da dificuldade que existe em separar esses materiais [2,3].

Então as terras raras não estão ligadas a sua abundância na natureza, uma vez que são encontradas em grandes quantidades. Os TR são distribuídas em toda a crosta terrestre e, em comparação a outros metais, existem em maior quantidade como por exemplo o túlio e o lutécio, que são os TR menos abundante na natureza e mesmo assim são mais encontrados do que a prata e o chumbo, conforme mostra a Tabela 2.1 [1,2,3].

Tabela 2.1- Concentração dos elementos terras raras, do chumbo e da prata na crosta terrestre.

<b>Elemento</b>	<b>Símbolo</b>	<b>Concentração na crosta Terrestre (ppm)</b>
<b>Escândio</b>	Sc	5-6
<b>Ítrio</b>	Y	28-70
<b>Lantânio</b>	La	31
<b>Cério</b>	Ce	63
<b>Praseodímio</b>	Pr	7,1
<b>Neodímio</b>	Nd	27
<b>Promécio</b>	Pm	$4,5 \times 10^{-20}$
<b>Samário</b>	Sm	4,7
<b>Európio</b>	Eu	1,0
<b>Gadolínio</b>	Gd	4,0
<b>Térbio</b>	Tb	0,7
<b>Disprósio</b>	Dy	3,9
<b>Hólmio</b>	Ho	0,83
<b>Érbio</b>	Er	2,3
<b>Túlio</b>	Tm	0,3
<b>Itérbio</b>	Yb	2,0
Prata	Ag	0,07
Chumbo	Pb	0,0016

Fonte: Adaptado da referência [41].

Com exceção dos elementos ítrio e escândio, que apresentam, respectivamente, a distribuição eletrônica  $[Ar] 3d^1 4s^2$  e  $[Kr] 4d^1 5s^2$ , os elementos TR possuem características muito semelhantes relacionadas as suas distribuições eletrônicas. Os

lantanídeos então possuem características do tipo  $[Xe] 4f^n 6s^2 5d^x$ , onde o  $n$  pode assumir valores que vão de 0 a 14, pois na forma trivalente o número atômico dos elementos TR cresce, somando elétrons na camada  $4f^n$ ; o  $x$  será igual a 1 para o lantânio, cério, gadolínio e lutécio; e o  $x$  igual a 0 para os demais elementos da série dos lantanídeos.  $[Ar]$ ,  $[Kr]$  e  $[Xe]$  são as configurações eletrônicas dos gases nobres Xenônio, Argônio e Criptônio, respectivamente [5]. A Tabela 2.2 mostra os TR com seus respectivos símbolos, números atômicos, raios iônicos e suas configurações no estado de oxidação neutro e no triplamente ionizados (3+).

Tabela 2.2- Configurações eletrônicas dos íons TR.

Elemento	Símbolo	Número Atômico (Z)	Configuração eletrônica (Ln)	Configuração eletrônica (Ln <sup>3+</sup> )	Raio Iônico (Å)
<b>Lantânio</b>	La	57	$[Xe] 4f^0 5d^1 6s^2$	$[Xe]4f^0$	1,03
<b>Cério</b>	Ce	58	$[Xe] 4f^1 5d^1 6s^2$	$[Xe]4f^1$	1,03
<b>Praseodímio</b>	Pr	59	$[Xe] 4f^3 6s^2$	$[Xe]4f^2$	1,01
<b>Neodímio</b>	Nd	60	$[Xe] 4f^4 6s^2$	$[Xe]4f^3$	0,99
<b>Promécio</b>	Pm	61	$[Xe] 4f^5 6s^2$	$[Xe]4f^4$	0,98
<b>Samário</b>	Sm	62	$[Xe] 4f^6 6s^2$	$[Xe]4f^5$	0,96
<b>Európio</b>	Eu	63	$[Xe] 4f^7 6s^2$	$[Xe]4f^6$	0,95
<b>Gadolínio</b>	Gd	64	$[Xe] 4f^7 5d^1 6s^2$	$[Xe]4f^7$	0,94
<b>Térbio</b>	Tb	65	$[Xe] 4f^9 6s^2$	$[Xe]4f^8$	0,92
<b>Disprósio</b>	Dy	66	$[Xe] 4f^{10} 6s^2$	$[Xe]4f^9$	0,91
<b>Hólmio</b>	Ho	67	$[Xe] 4f^{11} 6s^2$	$[Xe]4f^{10}$	0,89
<b>Érbio</b>	Er	68	$[Xe] 4f^{12} 6s^2$	$[Xe]4f^{11}$	0,88
<b>Tulio</b>	Tm	69	$[Xe] 4f^{13} 6s^2$	$[Xe]4f^{12}$	0,87
<b>Ítérbio</b>	Yb	70	$[Xe] 4f^{14} 6s^2$	$[Xe]4f^{13}$	0,86
<b>Lutécio</b>	Lu	71	$[Xe] 4f^{14} 5d^1 6s^2$	$[Xe]4f^{14}$	0,86

Fonte: Adaptado da referência [4]

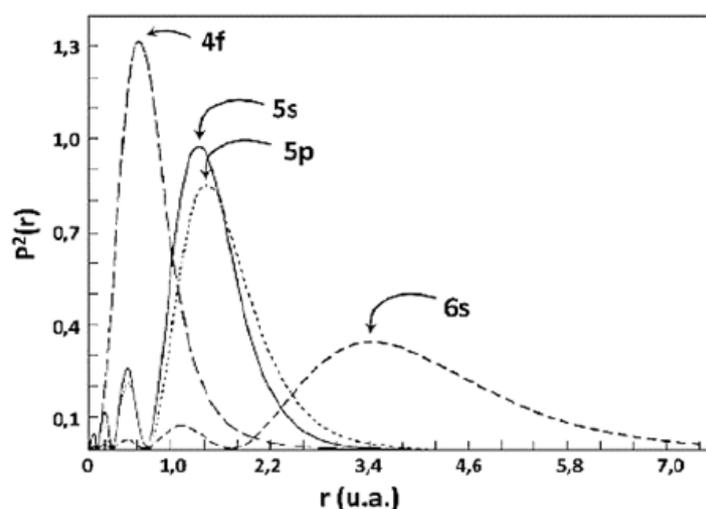
Nos lantanídeos ocorre algo conhecido como contração lantanídea, que é a diminuição dos raios iônicos com o acréscimo do número atômico Z quando ocorre o preenchimento da camada  $4f$ , isso pode também ser observado na tabela acima.

O número de oxidação assumidos pelos TR são os 2+ (bivalente), 3+ (trivalente) e o 4+ (tetravalente), no entanto, a forma trivalente ( $\text{TR}^{3+}$ ) é mais abundante e considerada mais estável termodinamicamente [1,2,3]. Na Tabela 2.2 podemos visualizar que no formato de oxidação trivalente os níveis  $5d^1 6s^2$  são facilmente removidos do La, Ce, Gd e Lu, ficando configuração desses íons na forma  $[\text{Xe}]4f^n$ , com  $0 \leq n \leq 14$ . Nos demais TR, a tripla ionização remove o  $6s^2$  e um  $4f^n$ , originando a configuração  $[\text{Xe}] 4f^{(n-1)}$ .

Os íons que apresentam camada 4f completa ou os que não apresentar a camada 4f, que são os casos do  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Lu}^{3+}$ , não possuem níveis de energia capazes de emitir Luminescência. Do contrário temos os outros elementos TR, que possuem orbitais parcialmente preenchidos na camada 4f e, dessa forma, possuem níveis de energias próprios, podendo serem excitados e emitindo luminescência em regiões do ultravioleta ao infravermelho [1].

Faz-se necessário ressaltar que a camada 4f não é a mais externa, estando mais próxima do núcleo do que as camadas 5s e 5p. Com isso podemos observar que a probabilidade de se encontrar elétrons da camada 4f depois das camadas 5s e 5p é muito pequena, ainda obedecendo a distribuição de probabilidade de Boltzmann [2]. A Figura 2.2 mostra a distribuição das cargas do íon Gadolínio com sua oxidação trivalente ( $\text{Gd}^{3+}$ ) em função do raio iônico  $r$ .

Figura 2.2- Distribuição radial dos elétrons 4f, 5s, 5p e 6s para o  $\text{Gd}^{3+}$ .

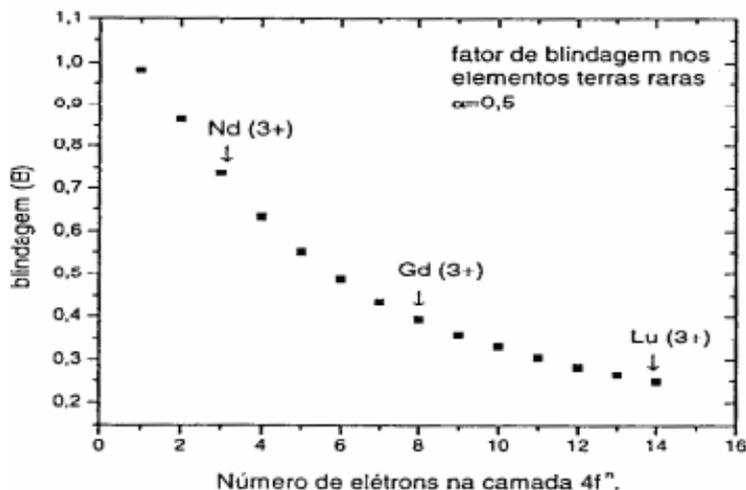


Fonte: [2]

Podemos então ver que na forma trivalente os íons TR possuem o orbital 4f, estando opticamente ativos e também blindados do meio externo pelas camadas 5s, 5p e

$6s$ , que são mais externas [2]. Além disso, as transições nas camadas  $4f$  dos  $\text{Ln}^{3+}$  são quase insensíveis a pequenas variações de temperatura e a matriz hospedeira, sendo afetados por cargas dos ligantes vizinhos. Pode ser feito o gráfico do Fator de Blindagem Relativo (B) em função do número de elétrons na camada  $4f^n$ , observe a Figura 2.3 [5,6].

Figura 2.3- Fator de blindagem relativo (B) em função do número de elétrons na camada  $4f^n$

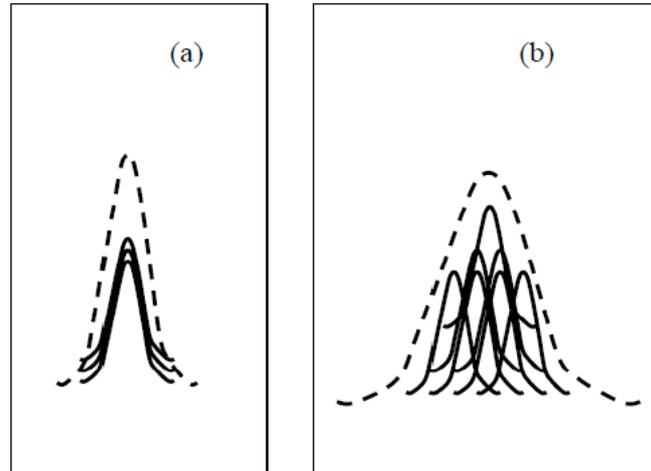


Fonte: [18]

Segundo a Regra de Laporte, as transições nas camadas  $4f$  parcialmente ocupadas nos íons  $\text{TR}^{3+}$  são proibidas, mas foi nos trabalhos de Judd e Ofelt que foi visto que devido ao efeito do acoplamento spin-órbita, dos ligantes, do campo cristalino e de outros, as transições  $f-f$  são possibilitadas com a existência de perturbações fora do íon ativador, como por exemplo a mistura de funções de onda com configurações de paridade opostas promovida por matrizes cristalinas, mesmo que possuindo interações fracas [7,8,9].

É possível identificar o comportamento de alguns átomos e suas interações com outros e a matriz hospedeira através da linha da transição. Numa rede vítrea (amorfa), de ordem de curto alcance, as perturbações sentidas por cada íon  $\text{TR}^{3+}$  são diferentes, gerando linhas espectrais mais largas e não homogêneas, conforme mostrado na Figura 2.4-(b) [10]. Diferentemente ocorre com matrizes hospedeira cristalinas, que são lineares e homogêneas, que pode ser vista na Figura 2.4-(a) [10]

Figura 2.4- Intensidade de uma transição eletrônica para um conjunto de átomos em função da frequência.  
 (a) Largura de linha homogênea e (b) largura de linha não homogênea.



Fonte: [10]

### 2.1.1 Níveis de energia

Normalmente os íons TR possuem seus níveis de energia estabelecidos entre interações dos elétrons da camada  $4f^n$ . Devido as outras camadas serem simetricamente semelhantes e estarem completamente preenchidas, suas contribuições não interferem significativamente para a determinação dos níveis de energia. Dessa forma, o Hamiltoniano do sistema íon-matriz é apresenta da seguinte forma [3]:

$$H = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \sum_{i=1}^N \frac{Z^* e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r_i}}_{H_k} + \underbrace{\sum_{i < j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r_{ij}}}_{H_c} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \zeta(r_i) \vec{S}_i \cdot \vec{L}_i}_{H_{so}} - \underbrace{\sum_i e\Phi(r_i)}_{H_{cc}} \quad (2.1)$$

Onde,

- $N$  é o número de elétrons na camada  $4f$ ;
- $Z^*$  é a carga blindada do núcleo, devido as outras camadas estarem totalmente preenchidas eletronicamente;
- $r_i$  é a distância entre o núcleo e o elétron  $i$  e  $r_{ij}$  é a distância entre dois elétrons  $i$  e  $j$ ;
- $L_i$  e  $S_i$  são o spin e o momento angular do elétron  $i$ , respectivamente;
- $\Phi_i$  é o potencial elétrico do campo cristalino;
- $\zeta(r_i)$  é a função de acoplamento spin-órbita dada pela equação 2.2 abaixo:

$$\zeta(r_i) = -\frac{\hbar^2}{2mc^2 \cdot r_i} \cdot \frac{dU(r_i)}{dr_i} \quad (2.2)$$

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

Na equação 2.1 podemos ver quatro tipos de interações que permitem a abertura do nível  $4fn$  e com isso a formação dos níveis de energia do TR, essas interações são descritas por:

- $H_k$  = Energia cinética dos elétrons (primeiro termo) mais sua interação Columbianiana com o núcleo devido aos outros orbitais completamente preenchidos eletronicamente (segundo termo);
- $H_C$  = Hamiltoniana da interação por repulsão Coulombiana entre os elétrons;
- $H_{SO}$  = Hamiltoniana da interação entre os momentos orbital e de spin;
- $H_{CC}$  = Hamiltoniana da interação entre o íon terra rara e o campo cristalino da matriz hospedeira na sua vizinhança.

A solução analítica para a equação de Schrödinger são desconhecidas para um sistema com  $N$  elétrons quando  $N > 1$ . Nesses casos em que  $N$  é maior que 1 pode ser feita uma aproximação de campo central, que basicamente trata os termos relativísticos como perturbações, essa é conhecida como teoria de Hartree [10]. O Hamiltoniano pode ser reescrito da seguinte forma [3]:

$$H = \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V(r) \quad (2.3)$$

E as autofunções de energia associadas aos seus autovalores são dadas por

$$\psi_{n,l,m_l,m_s}(r) = \frac{1}{r} R_{n,l}(r) Y_{m_l}^l(\theta, \varphi) \chi_{m_s} \quad (2.4)$$

sendo:  $R_{n,l}(r)$  a função radial;  $Y_{m_l}^l(\theta, \varphi)$  o harmônico esférico, pois as funções apresentam dependência angular entre os átomos devido o potencial efetivo ser simetricamente esférico;  $\chi_{m_s}$  a autofunção de spin, definida por  $\chi_i \chi_j = \delta_{ij}$ ;  $n, l, m_l, m_s$  são os mesmos números atômicos dos átomos monoelétrônicos e multieletrônicos, de forma que o momento angular  $l$  e  $m_l$  e do spin  $m_s$  determinam a as características angulares e de spin [3].

Os espectros de emissões dos TR ocorrem com transições de elétrons das camadas  $4f$ . Para isso é necessário que exista não degenerescência dos estados das subcamadas

[58]. Essas degenerescências dos estados da configuração  $4f^n$  são removidas pelo terceiro e quarto termo da equação 2.1, que representam, respectivamente, Hamiltoniana da interação por repulsão Coulombiana entre os elétrons ( $H_C$ ) e Hamiltoniana da interação Spin-Órbita ( $H_{SO}$ ) [10,12]. É considerado que cada camada possui subcamadas, uma para cada valor de  $l$ . As subcamadas  $l = 0, 1, 2, 3, 4 \dots$  são representadas, respectivamente, pelas letras s, p, d, f, g... [3,11].

Os termos que removem as degenerescências são tratados como perturbações na teoria de Hartree e assim tratados como correções. Esses termos são devidos as interações Coulombiana residual (interação entre elétrons) e spin-órbita.

A interação Coulombiana residual é gerada pela interação entre os íons TR presentes em uma matriz hospedeira e ocorrem na camada  $4f$ , como já foi visto em tópicos anteriores. Nessa interação cada elétron possui seu momento angular de spin,  $s_i$ , e há interação uns com os outros, gerando assim um spin total  $S = \sum s_i$ . Da mesma forma ocorre com o momento angular orbital, cada elétron possui seu momento,  $l_i$ , formando o momento angular orbital total  $L = \sum l_i$  [10,3,11].

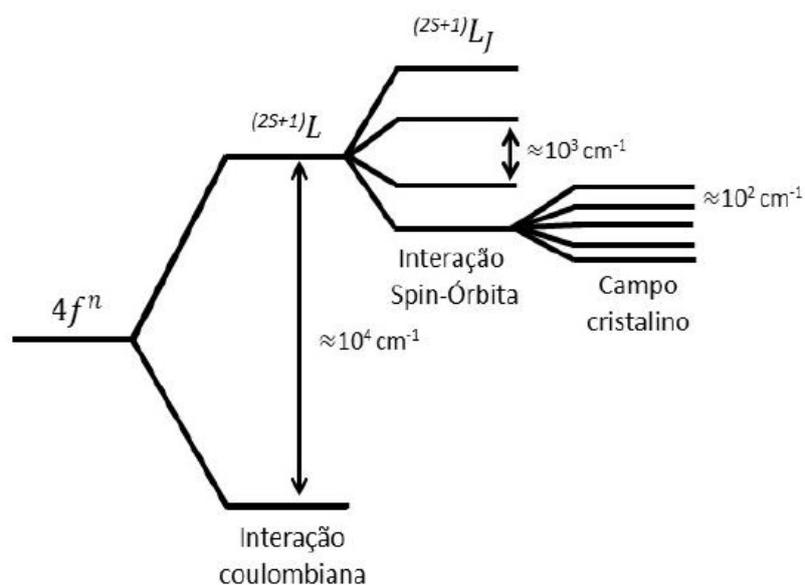
A interação spin-órbita (L-S) ocorre devido a interação magnética que faz o acoplamento do momento angular do spin ao seu próprio momento angular orbital. Essa interação e acoplamento gera o momento angular total,  $J$ , que se dá pela soma de  $L$  e  $S$ . Dessa forma,  $J = L + S$ . Nesse acoplamento, o estado de menor energia (estado fundamental) é aquele que possui o momento angular total máximo ( $J_{MAX}$ ) e o de maior energia quando o momento angular total for mínimo ( $J_{MIN}$ ), logo o nível fundamental é dado por  $J_{MAX} = S + L$  e  $J_{MIN} = |S - L|$  [10,3,11].

O último termo da equação 2.1 é a interação do campo cristalino, corresponde a interação entre os íons TR ativadores e a matriz hospedeira. Nessa interação ocorre o Efeito Stark, que é a divisão e afastamento das linhas espectrais devido a interação com um campo elétrico externo a matriz, representando essa energia pelo Hamiltoniano  $H_{cc} = \sum_i e\Phi(r_i) = \sum_i e\vec{E} \cdot \vec{r}$ . O campo ligante, que é o campo gerado pela distribuição e interação dos átomos no cristal, atua como perturbação, ocorrendo degenerescência dos níveis  $J$  e formando um máximo de  $2J + 1$  subníveis Stark. O número e espaçamento de subníveis depende da simetria do cristal e do número de elétrons envolvidos no sistema, esse espaçamento varia entre dezenas e centenas de  $\text{cm}^{-1}$  [3,12,11].

Podemos concluir com essas interações entre elétrons da camada  $4f$  dos íons TR trivalentes, a interação Coulombiana residual divide a camada  $4f^n$  em níveis eletrônicos  $(2S+1)L$  espaçados com energia da ordem de aproximadamente  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Esses novos níveis eletrônicos são degenerados, mas a interação spin-órbita remove essa degenerescência, formando subníveis  $(2S+1)L_J$  com espaçamentos de energia da ordem de  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ , nesse caso um máximo de  $2S+1$  subníveis são formados.  $2S+1$  representa a multiplicidade das possíveis orientações do spin total. Os níveis de energia são representados pela notação espectroscópica  $(2S+1)L_J$ , também conhecida como acoplamento Russell- Saunders [3,11].

A Figura 2.5 ilustra os desdobramentos dos níveis de energia em um  $\text{TR}^{3+}$  em uma rede cristalina através da aproximação do campo central (Teoria de Hartree), da interação Coulombiana residual, interação Spin – Órbita e do Campo Cristalino (Efeito Stark).

Figura 2.5- Diagrama do efeito dos diferentes termos do Hamiltoniano sobre a divisão de energia.



Fonte: [13]

Abaixo segue a Tabela 2.3 com informações de distribuição eletrônica dos Terras Raras atribuídos aos seus respectivos raios iônicos e seus momentos angulares totais.

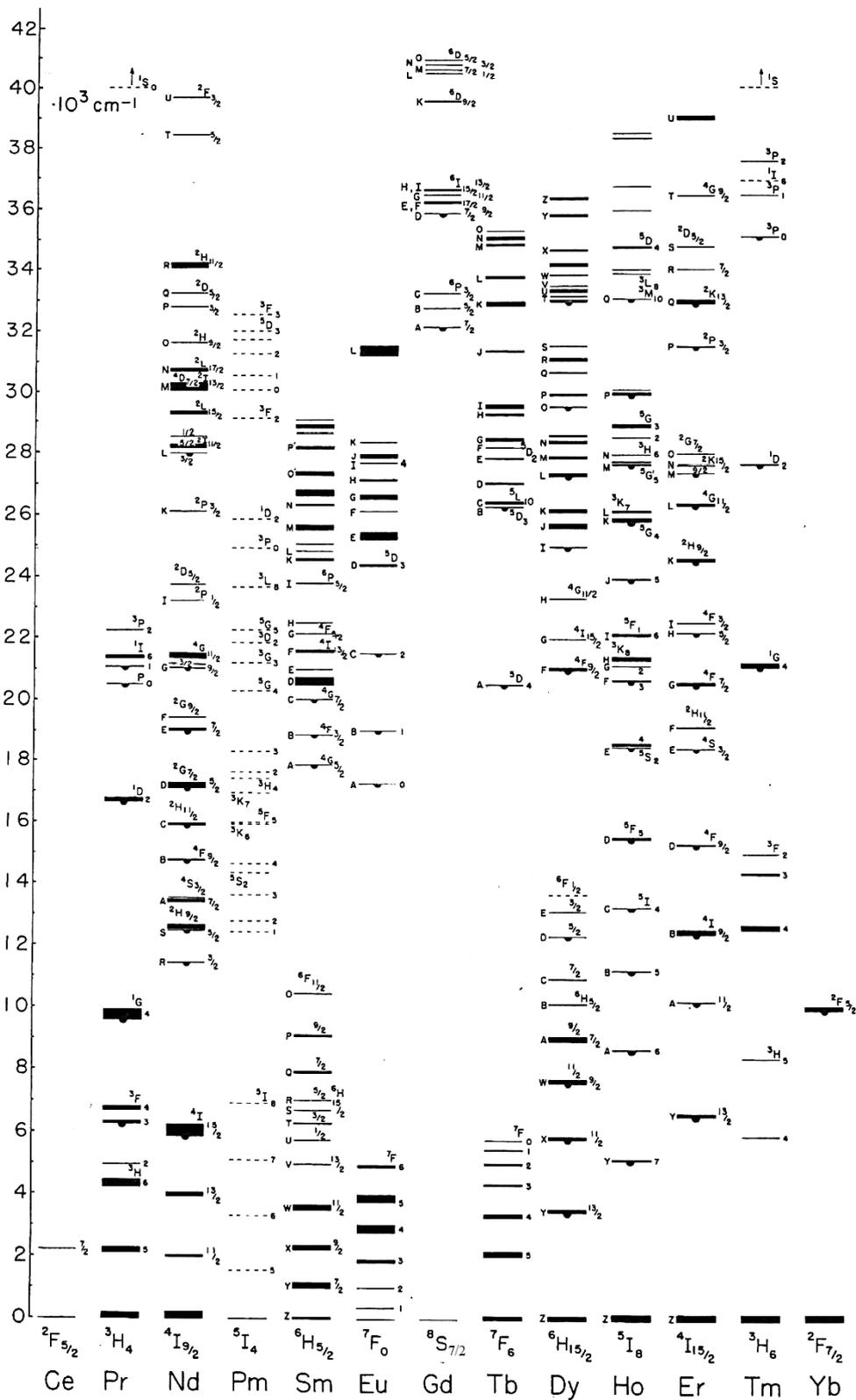
Tabela 2.3- Configurações eletrônicas de níveis e momentos angulares dos TR<sup>3+</sup>.

Íon TR <sup>3+</sup> (Z)	Raio Iônico (Å)	Elétrons 4f	S	L	J	Configuração eletrônica níveis ( <sup>2S+1</sup> L <sub>J</sub> )
Sc (21)	0,68		0	0	0	[Ar] 3d <sup>0</sup> ( <sup>1</sup> S <sub>0</sub> )
Y (29)	0,89		0	0	0	[Kr] 4d <sup>0</sup> ( <sup>1</sup> S <sub>0</sub> )
La (57)	1,03		0	0	0	[Xe]4f <sup>0</sup> ( <sup>1</sup> S <sub>0</sub> )
Ce (58)	1,03	↑	1/2	3	5/2	[Xe]4f <sup>1</sup> ( <sup>2</sup> F <sub>5/2</sub> )
Pr (59)	1,01	↑↑	1	5	4	[Xe]4f <sup>2</sup> ( <sup>3</sup> H <sub>4</sub> )
Nd (60)	0,99	↑↑↑	3/2	6	9/2	[Xe]4f <sup>3</sup> ( <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> )
Pm (61)	0,98	↑↑↑↑	2	6	4	[Xe]4f <sup>4</sup> ( <sup>5</sup> I <sub>4</sub> )
Sm (62)	0,96	↑↑↑↑↑	5/2	5	5/2	[Xe]4f <sup>5</sup> ( <sup>6</sup> H <sub>5/2</sub> )
Eu (63)	0,95	↑↑↑↑↑↑	3	3	0	[Xe]4f <sup>6</sup> ( <sup>7</sup> F <sub>0</sub> )
Gd (64)	0,94	↑↑↑↑↑↑↑	7/2	0	7/2	[Xe]4f <sup>7</sup> ( <sup>8</sup> S <sub>7/2</sub> )
Tb (65)	0,92	↑↓↑↑↑↑↑↑	3	3	6	[Xe]4f <sup>8</sup> ( <sup>7</sup> F <sub>6</sub> )
Dy (66)	0,91	↑↓↑↓↑↑↑↑↑↑	5/2	5	15/2	[Xe]4f <sup>9</sup> ( <sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> )
Ho (67)	0,89	↑↓↑↓↑↓↑↑↑↑↑↑	2	6	8	[Xe]4f <sup>10</sup> ( <sup>5</sup> I <sub>8</sub> )
Er (68)	0,88	↑↓↑↓↑↓↑↓↑↑↑↑↑↑	3/2	6	15/2	[Xe]4f <sup>11</sup> ( <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> )
Tm (69)	0,87	↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↑↑↑	1	5	6	[Xe]4f <sup>12</sup> ( <sup>3</sup> H <sub>6</sub> )
Yb (70)	0,86	↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↑	1/2	3	7/2	[Xe]4f <sup>13</sup> ( <sup>2</sup> F <sub>7/2</sub> )
Lu (71)	0,86	↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓	0	0	0	[Xe]4f <sup>14</sup> ( <sup>1</sup> S <sub>0</sub> )

Fonte: Elaborada pelo autor.

O estudo de sistemas de distribuição de níveis de energia dos íons TR em diferentes matrizes hospedeiras é objeto de estudo em todo o mundo. Dieke e Crosswhite publicaram em 1963 um trabalho que estudou o campo cristalino de íons TR trivalentes em cristais de Cloreto de Lantânio (LaCl<sub>3</sub>) e montaram os espectros e transições dos íons estudados. Na Figura 2.6 pode ser visto o diagrama dos níveis de energia de cada TR estudado.

Figura 2.6- Diagrama esquemático de níveis de energia dos íons  $\text{Ln}^{3+}$  em um cristal de  $\text{LaCl}_3$ .



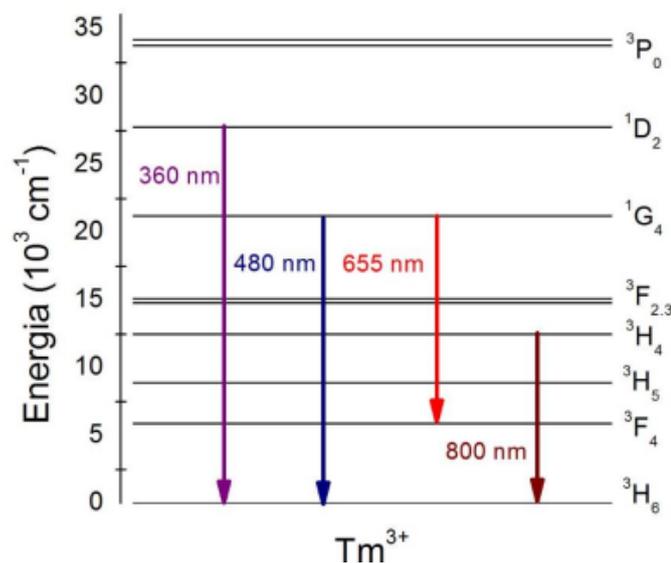
Fonte: [57]

## 2.1.2 Propriedades do $Tm^{3+}$

O elemento químico Túlio é um metal de transição interna, um elemento terra rara, com número atômico  $Z=69$  e massa atômica  $54,93804u$  que apresenta configuração eletrônica  $[Xe] 4f^{13} 3s^2$ , na sua forma de oxidação trivalente ( $Tm^{3+}$ ) apresenta configuração  $[Xe] 4f^{12}$ . O Túlio (Tm) possui seu estado de oxidação mais estável em +3, tendo seu principal composto o cloreto de túlio ( $TmCl_3$ ) [14].

Na Figura 2.7 é mostrado um diagrama simplificado dos níveis de energia dos íons  $Tm^{3+}$  quando excitado por radiação eletromagnética, como por exemplo na região do ultravioleta e visível, com possíveis emissões na região do ultravioleta, visível, vermelho e infravermelho. As emissões no visível dependem da energia de excitação e são decorrentes das transições  $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ ,  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ ,  $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ ,  $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$  e  $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$ . Alguns desses processos podem não serem observados nos íons TR, pois apresentam transições proibidas e dependem de características da matriz hospedeira, ou seja, mudando a matriz é possível obter absorções e emissões diferentes [14,15,16,17].

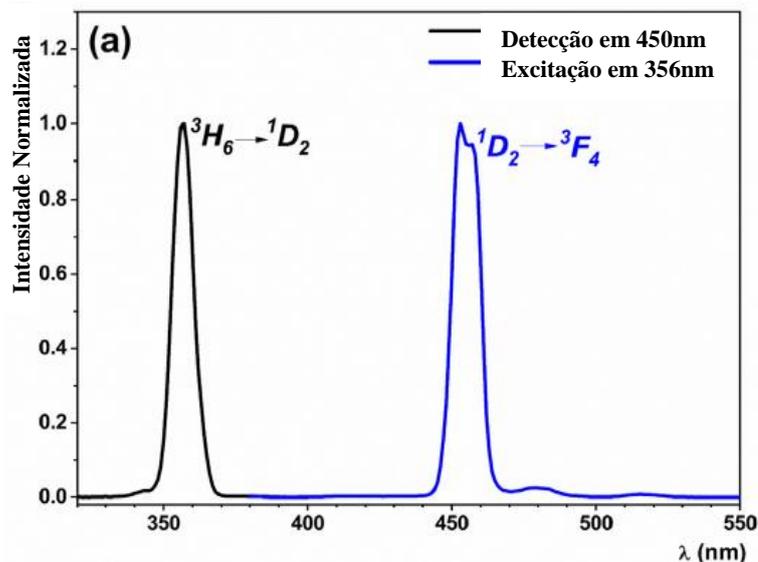
Figura 2.7- Diagrama dos níveis de energia do  $Tm^{3+}$ .



Fonte: [17]

Na figura abaixo, Figura 2.8, os íons  $Tm^{3+}$  exibem a absorção notável em 356nm devido a população eletrônica do nível animado  $^1D_2$ . Então, sob excitação em 356nm, um pico de emissão é observado em 455nm, correspondendo a transição radiativa do estado excitado  $^1D_2$  para o estado fundamental  $^3F_4$ .

Figura 2.8- Espectroscopia de excitação por fotoluminescência (PLE) – linha preta e emissão (PL) – linha azul no  $Tm^{3+}$ .



Fonte: [17]

## 2.2 Metais de transição – $3d$

Os metais de transição externa são caracterizados por possuírem seu orbital mais energizado incompleto, sendo parcial o preenchimento da camada  $d$ . Seguindo a ordem do número atômico, o primeiro metal de transição é o Sc, que é um elemento TR mesmo localizado na tabela como sendo metal de transição, e o último é o Zn, onde esses metais apresentam configurações do tipo  $[Ar] 3d^N 4s^2$ , com N maior que 0 e maior que 10. Há exceção, com o Cr e o Cu possuindo configuração eletrônica do tipo  $[Ar] 3d^5 4s^1$  e  $[Ar] 3d^{10} 4s^1$ , respectivamente [18,19].

Nesses íons, as transições do tipo  $d-d$  são proibidas segundo a regra de Laporte, mas devido à forte interação com o campo cristalino de uma matriz hospedeira, é permitido parcialmente as transições pelas superposições dos orbitais eletrônicos [60]. A interação dos íons de metais de transição externa com a matriz hospedeira influencia fortemente nas características ópticas e, conseqüentemente, suas aplicações [5,60,63]. De forma semelhante ocorre com os TR, com a grande diferença de que essas transições não são blindadas.

Outras grandes características são o paramagnetismo, possuindo grande capacidade de alinhar seus polos magnéticos atômicos paralelamente ao campo

magnético externo ao qual for submetido, e a tendência de formação de íons que apresentem cores chamativas como verde e vermelho [11,19].

A Tabela 2.4 mostra as configurações eletrônicas do orbital  $d$  e seus respectivos níveis de energia.

Tabela 2.4- Termos espectrais da configuração  $d$  em ordem crescente.

Configuração $d^n$	Termos espectrais do íon livre
$d^1$ e $d^9$	$^2D$
$d^2$ e $d^8$	$^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S$
$d^3$ e $d^7$	$^4F, ^4P, ^2H, ^2G, ^2F, ^2D, ^2P$
$d^4$ e $d^6$	$^5D, ^3H, ^3G, ^3F, ^3D, ^3P, ^1I, ^1G, ^1F, ^1D, ^1S$
$d^5$	$^6S, ^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^2I, ^2H, ^2G, ^2F, ^2D, ^2P, ^2S$

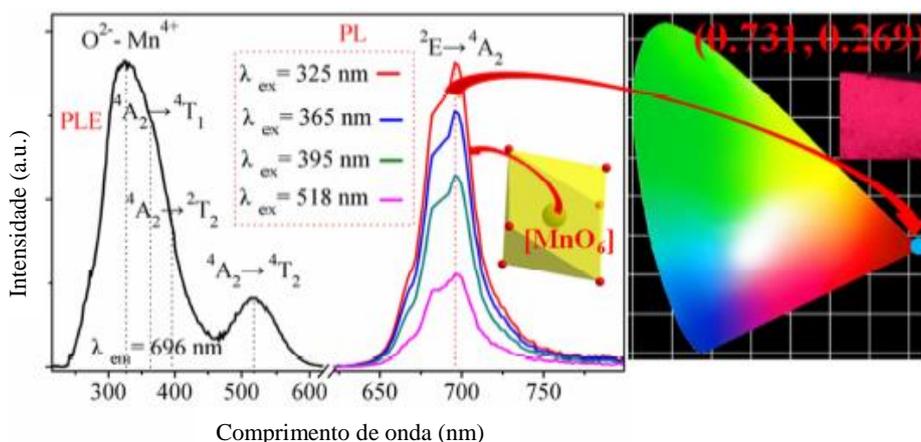
Fonte: [90]

### 2.2.1 Propriedades do $Mn^{4+}$ e $Mn^{2+}$

O elemento químico Manganês é um metal de transição externa com número atômico  $Z=25$  e massa atômica  $54,93804u$  que apresenta configuração eletrônica  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$ , na sua forma de oxidação tetravalente ( $Mn^{4+}$ ) apresenta configuração simplificada  $[Ar] 3d^3$  [20,19]. O Manganês (Mn) possui seu estado de oxidação mais estável em +2, encontrado na cor rosa, tendo seus compostos o sulfato de manganês ( $MnSO_4$ ) e o cloreto de manganês ( $MnCl_2$ ), o  $Mn^{4+}$  é encontrado como dióxido de manganês ( $MnO_2$ ) [21].

O  $Mn^{4+}$  apresenta seu estado fundamental representado por  $^4A_2$  e pode ter os seguintes estados excitados:  $^2F; ^4F; ^2G; ^4P$  [22,23,24]. A Figura 2.9 mostra abaixo a espectroscopia de excitação por fotoluminescência (PLE) e de emissão (PL) de  $Ca_2LaTaO_6$  dopados com  $Mn^{4+}$ , onde são vistas duas bandas em de absorção com picos de 325nm e 518nm e emissão com pico em 696nm. As bandas de absorções e emissões se dão pelas transições  $^4A_2 \leftrightarrow ^4T_1$ ,  $^4A_2 \leftrightarrow ^2T_2$ ,  $^4A_2 \leftrightarrow ^4T_2$  e  $^2E \leftrightarrow ^4A_2$ , respectivamente. Podemos então dizer que esse fósforo pode ser excitado por LED azul ou UV e emitir na região de luz vermelha

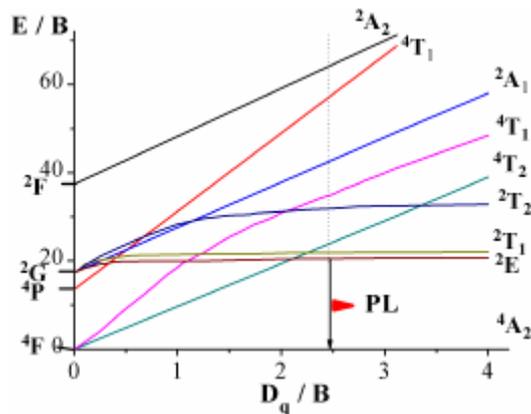
Figura 2.9- Espectroscopia de excitação por fotoluminescência (PLE) – linha preta e emissão (PL) – linhas coloridas no  $\text{Mn}^{4+}$ .



Fonte: [24]

A Figura 2.10 nos mostra as principais transições que podem ocorrer em nanocristais de matrizes dopadas com o manganês tetravalente, mas é importante ressaltar que essas transições estão ligadas a energia de fônon, estrutura e outras características da matriz hospedeira, tendo total influência nos resultados.

Figura 2.10- Diagrama de níveis de energia Tanabe-Sugano do  $\text{Mn}^{4+}$ .



Fonte: [17]

Na sua forma de oxidação bivalente ( $\text{Mn}^{2+}$ ) apresenta configuração  $[\text{Ar}] 3d^5$  [20,19]. O Manganês (Mn) possui seu estado de oxidação mais estável em +2, encontrado na cor rosa, tendo seus compostos o sulfato de manganês ( $\text{MnSO}_4$ ) e o cloreto de manganês ( $\text{MnCl}_2$ ) [21].

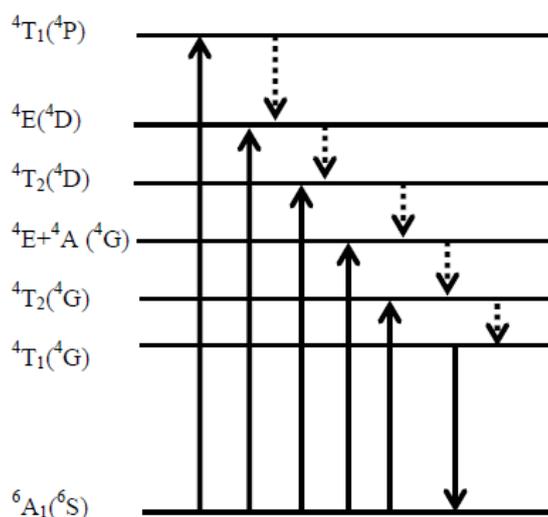
O  $\text{Mn}^{2+}$  apresenta seu estado fundamental representado por  ${}^6\text{S}$ , mas quando sofre interação com um campo cristalino de simetria tetraédrica ou octaédrica apresenta o estado de energia  ${}^6\text{A}_1$ . Tal elemento pode ter os seguintes estados excitados:  ${}^4\text{G}$ ;  ${}^4\text{P}$ ;  ${}^4\text{D}$ ;

$^4F$ ;  $^2I$ ;  $^2H$ ;  $^2G$ ;  $^2F$ ;  $^2D$ ;  $^2P$ ;  $^2S$  [8,9,20]. As transições dupletos – sextetos e quartetos – sextetos são proibidas por spin, as dupletos – sextetos são raras de se observar no espectro, mas as quartetos – sextetos ocorrem e são observadas com baixa intensidade no espectro do  $Mn^{2+}$  [19].

A configuração eletrônica do  $Mn^{2+}$  pode ser encontrado nos formatos alto spin e baixo spin. No formato alto spin do  $Mn^{2+}$  podem ocorrer emissões com bandas largas, que pode variar do verde ao vermelho (490 – 750) [18,19,8]. Quando o Manganês bivalente ocupa um sítio de simetria tetraédrica seus níveis de energia são submetidos a um campo cristalino de baixa intensidade, gerando emissão na região de menores comprimentos de onda. Quando ocupa um sítio de simetria octaédrica, o  $Mn^{2+}$  é submetido a um campo cristalino de maior intensidade, ocorrendo emissões na região espectral do laranja e vermelho. As emissões responsáveis por gerar bandas largas são:  $^4T_1(^4G) \leftrightarrow ^6A_1(^6S)$ ;  $^4T_1(^4P) \leftrightarrow ^6A_1(^6S)$ ;  $^4T_2(^4G) \leftrightarrow ^6A_1(^6S)$ ;  $^4T_2(^4D) \leftrightarrow ^6A_1(^6S)$  [25,20,26,8].

Bandas estreitas são emitidas independentemente da intensidade do campo cristalino, provenientes das transições  $(^4E + ^6A_1)(^4G) \leftrightarrow ^6A_1(^6S)$ ,  $^4E(^4D) \leftrightarrow ^6A_1(^6S)$ . Os níveis  $(^4E + ^6A_1)(^4G)$  e  $^4E(^4D)$  são praticamente constantes com o campo cristalino, não sofrendo perturbações significativas pelos íons vizinhos e gerando bandas de energia mais estreitas [8]. Veja a Figura 2.11.

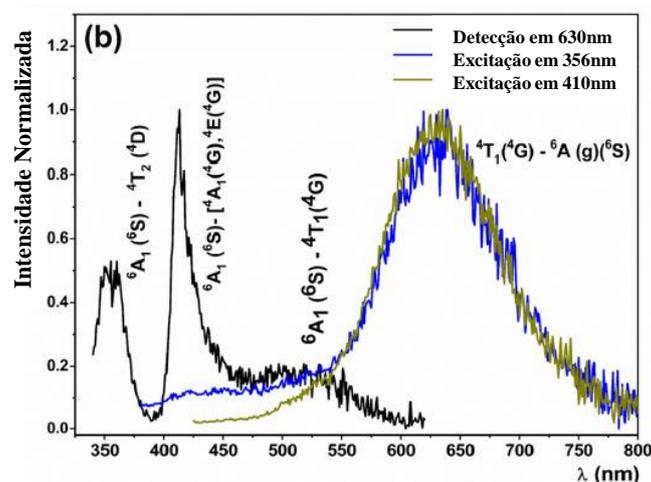
Figura 2.11- Níveis de energias ocupados, devido processo de excitação no UV, com posteriores transições R e NR.



Fonte: [8]

A Figura 2.12 mostra abaixo a espectroscopia de excitação por fotoluminescência (PLE) de vidro dopado com  $Mn^{2+}$ , onde são vistas duas bandas em 356nm e 410nm e uma pequena emissão em 500nm, que pode ser atribuída às transições de  $A_1 (^6S)$  para  $^4T_2 (^4D)$ , [ $^4A_1 (^4G)$ ,  $^4E (^4G)$ ] e  $^4T_1 (4G)$ , respectivamente [16]. Após essas excitações, é visualizada uma ampla emissão centrada em 630nm correspondendo a transição proibida  $^4T_1 (^4G) - ^6A_1 (^6S)$ .

Figura 2.12- Espectroscopia de excitação por fotoluminescência (PLE) – linha preta e emissão (PL) – linha azul no  $Mn^{2+}$ .



Fonte: [16]

### 2.3 Conversão Ascendente de Energia (CAE)

O processo de Conversão Ascendente de Energia (CAE), “energy upconversion” ou emissão anti-Stokes é o processo físico pelo qual é possível ocorrer geração de radiação eletromagnética com frequência maior do que a frequência eletromagnética de excitação. O fato de a energia emitida ser maior do que a energia recebida não viola a lei de conservação de energia, pois é possível que, para emitir a mesma energia que foi excitada, o íon emita dois ou mais fótons com menor energia [27,28,5].

Vários processos de excitação não-linear que pode dar origem a transferências de energia de fônons gerados por CAE, alguns deles serão discutidos a seguir, como os processos ressonantes, que independem da rede, e os processos não-ressonantes, que dependem da participação de fônons da rede para manter energeticamente equilibrado o processo de interação radiação-matéria.

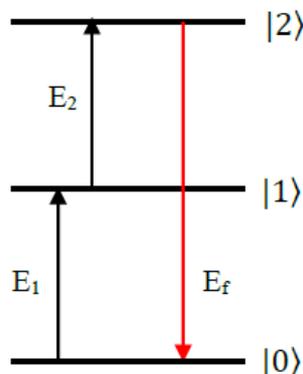
Além dos requisitos atribuídos aos íons dopantes da rede, é necessário que a matriz hospedeira cumpra alguns requisitos mínimos para que ocorra CAE eficiente, como por exemplo, deve possuir alto índice de refração, baixa energia máxima de fônon e alto limiar de dano óptico [27,29].

### 2.3.1 Processos de CAE ressonantes

#### 2.3.1.1 CAE por absorção sequencial de fótons

A absorção sequencial de dois fótons ou absorção de estados excitados (AEE) ocorre quando um fóton é absorvido por um íon, tirando ele de um estado fundamental  $|0\rangle$  para um estado excitado  $|1\rangle$  e, posteriormente, outro fóton é absorvido por esse íon, levando-o do nível  $|1\rangle$  para o nível  $|2\rangle$ . O fóton emitido do estado  $|2\rangle$  para o estado  $|0\rangle$  tem valor igual de energia a soma dos dois fótons absorvidos, como pode ser visto na Figura 2.13 [27,30].

Figura 2.13- Diagrama de CAE por absorção sequencial de fótons.

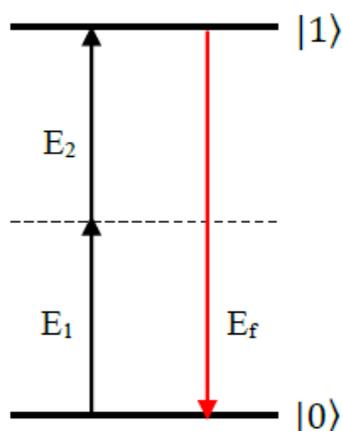


Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 2.3.1.2 CAE por absorção simultânea de dois fótons

Neste processo ocorre a absorção simultânea de dois fótons, de mesma energia ou não, levando o íon do seu estado fundamental  $|0\rangle$  direto para o estado  $|1\rangle$  sem passar por nível intermediário. O fóton emitido do estado  $|1\rangle$  para o estado  $|0\rangle$  tem valor igual de energia a soma dos dois fótons absorvidos, como pode ser visto na Figura 2.14 [31].

Figura 2.14- Diagrama simplificado de CAE por absorção simultânea de dois fótons.



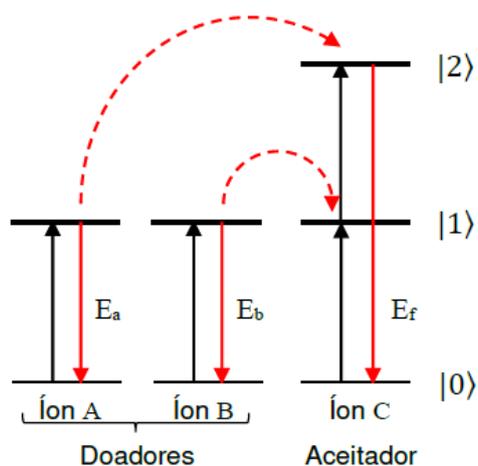
Fonte: Elaborada pelo autor.

Essa absorção simultânea ocorre pelo fato dos fótons individualmente não terem energia o suficiente para completar toda a transição. A absorção pode ser feita por mais de dois fótons, ocorrendo uma série de transições virtuais, representado na figura acima pela linha tracejada. Como é um processo pouco eficiente, demandando mais de um fóton para subir de nível, possui poucas aplicações [31,29].

### 2.3.1.3 CAE por transferência de energia (TE)

Neste processo podem participar dois ou mais íons do mesmo elemento, geralmente um chamado de doador ou sensibilizador e o outro de receptor ou aceitador ou ativador. Um íon doador absorve fótons e em seguida transfere a energia para um outro íon próximo, o aceitador [32]. A Figura 2.15 mostra esse mecanismo de transferência de energia, no qual a CAE ocorre devido a TE ressonante sequencial de dois passos, com o aceitador estando no seu estado fundamental.

Figura 2.15- Diagrama de CAE por transferência de energia (TE).

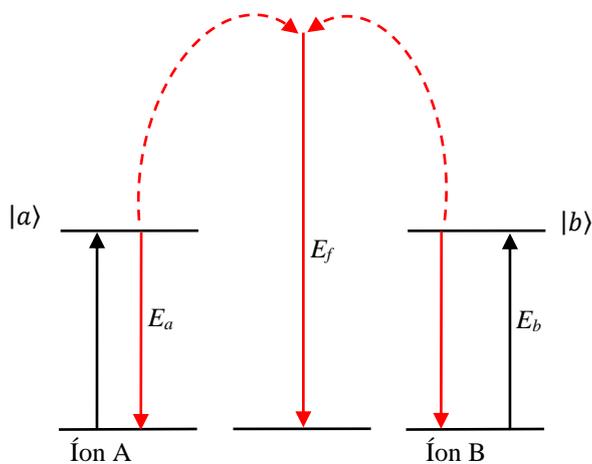


Fonte: Elaborada pelo autor.

### 2.3.1.4 CAE por luminescência cooperativa

O processo de Conversão Ascendente de Energia por luminescência cooperativa ocorre quando há emissão de apenas um fóton decorrente da interação Coulombiana entre dois íons excitados, existindo uma forte interação com as distâncias interatômicas entre esses íons [33,34]. Os íons interagentes A e B, em seus estados excitados  $|a\rangle$  e  $|b\rangle$ , respectivamente, decaem juntos simultaneamente para o estado fundamental, emitindo um único fóton com energia maior do que a energia de transição de cada íon. A Figura 2.16 esquematiza o diagrama desse processo.

Figura 2.16- Diagrama de CAE por luminescência cooperativa.

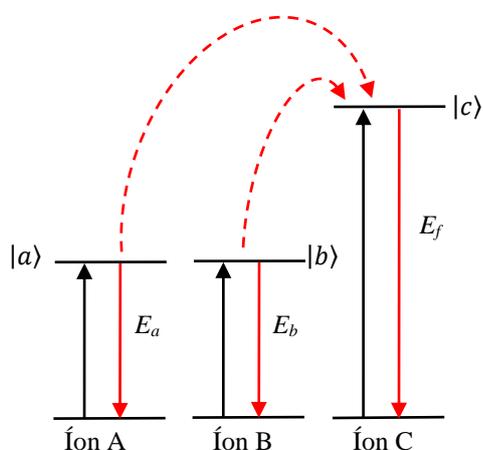


Fonte: Elaborada pelo autor.

### 2.3.1.5 CAE por sensibilização cooperativa

O processo de CAE por sensibilização cooperativa ocorre com a transferência simultânea de energia de dois íons doadores A e B, que se encontram nos seus respectivos estados excitados  $|a\rangle$  e  $|b\rangle$ , para um terceiro íon C, o colocando em um estado excitado mais energético  $|c\rangle$ . Deve ocorrer conservação de energia, ou seja, o fóton emitido por C, ao decair para o seu estado fundamental, deve ser igual a soma dos fótons dos íons A e B recebidos por ele [35]. A Figura 2.17 ilustra esse processo.

Figura 2.17- Diagrama de CAE por sensibilização cooperativa.

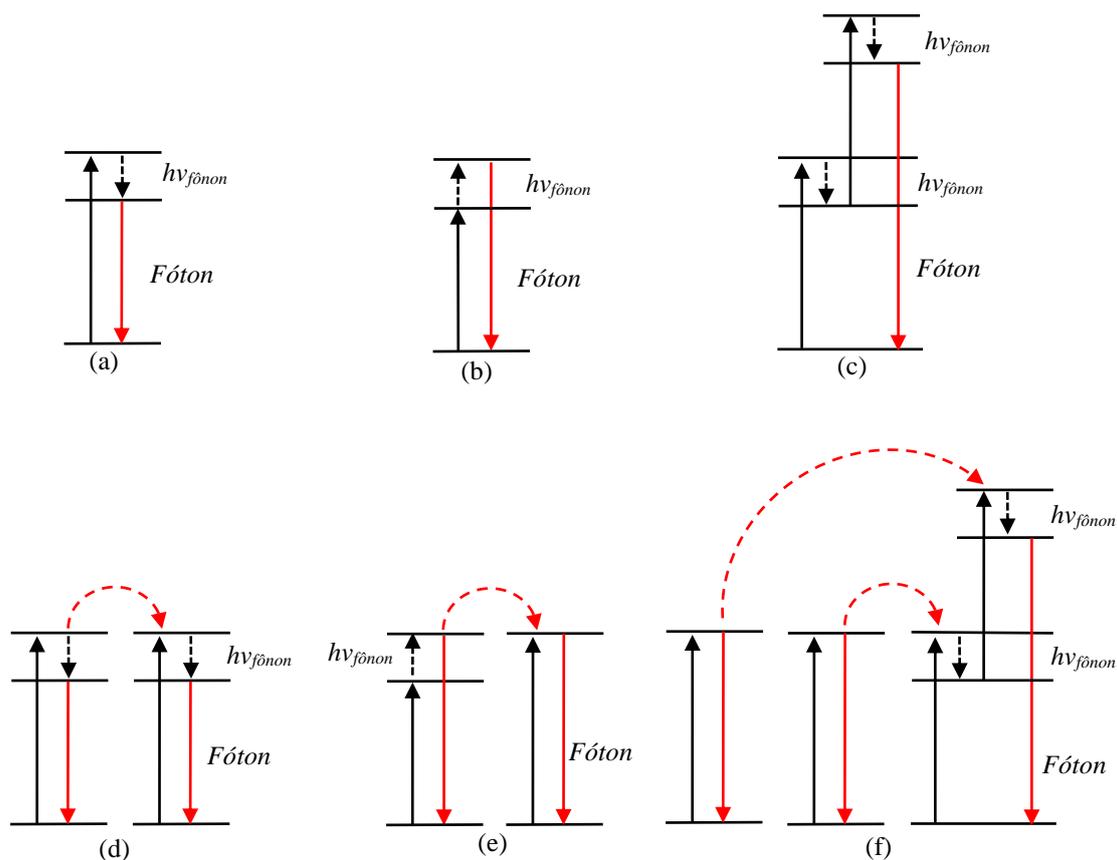


Fonte: Elaborada pelo autor.

### 2.3.2 Processos de CAE não-ressonantes

No processo não ressoante, os níveis de energia dos íons são influenciados pelo alargamento não-homogêneo, fazendo com que cada íons tenha uma estrutura particular. Nessa situação, a rede deve ajudar para que haja condição de ressonância, podendo haver emissão ou absorção de fônons. Dessa forma, podemos concluir que tal processo depende da concentração de fônons da rede, logo, com baixas temperaturas é possível atenuar o processo [7,36,4]. Pode ser visto na Figura 2.18 (a) e (b) processos de absorção de um fóton assistido por fônons nos casos em que o fóton tem energia respectivamente maior e menor do que do gap. Já na Figura 2.18 (d), (e) e (f) são vistos processos de transferência de energia assistidos por fônons.

Figura 2.18- Processos de CAE não-ressonantes.

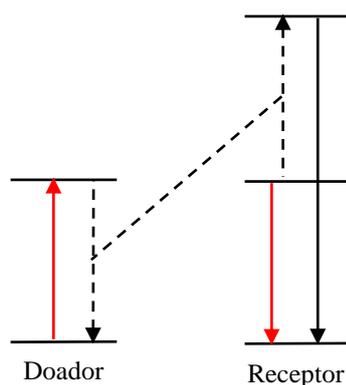


Fonte: Elaborada pelo autor.

### 2.3.2.1 CAE por Relaxação Cruzada (RC)

O processo de Relaxação Cruzada (RC) é um importante processo de CAE que causa supressão da luminescência. Esse se trata de um processo de transferência de energia entre os íons que depende da distância entre eles, sendo a RC dependente da concentração. Quando há aumento na concentração e um íon vai para o estado mais excitado após receber um fóton, por estar muito próximos de outros íons de mesma espécie, ele interage com a vizinhança que está no estado fundamental e ambos vão para um estado intermediário [37]. A Figura 2.19 ilustra o processo de RC.

Figura 2.19- Diagrama de CAE por Relaxação Cruzada (RC).



Fonte: Elaborada pelo autor.

## 2.4 Conversão Descendente de Energia (CDE)

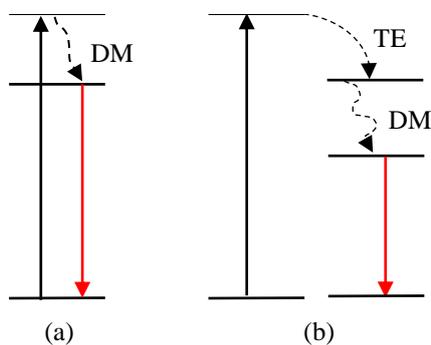
O processo de transferência de energia por Conversão Descendente de Energia (CDE), “energy *downconversion*” ou emissão Stokes consiste na emissão de fótons de baixa energia partindo de um sistema excitado por fótons de maior energia. Os dois mecanismos geradores de CDE são o *Down-shifting* e o *Quantum cutting* [28,5,38].

### 2.4.1 “Down-shifting”

*Down-shifting* é o processo que permite a conversão de um fóton de alta energia em um fóton de baixa energia [28,5,39]. Na Figura 2.20 (a) é possível ver um sistema com apenas um íon que, ao ser excitado com alta energia, sofre um Decaimento por Multifônon (DM), gerando uma emissão de fóton menor do que a energia que foi recebida inicialmente.

No sistema onde existem dois íons, como o ilustrado na Figura 2.20 (b), a CDE ocorre por TE entre os íons ou até mesmo entre a matriz hospedeira e o íons dopante. Após a TE entre os íons ocorre um DM e em seguida a emissão de um fóton com menor energia do que a do fóton de excitação. Nesse caso parte da energia absorvida é dissipada por DM, tornando um processo menos eficiente.

Figura 2.20- Diagrama de CDE por *Down-shifting*. (a) Transferência de energia entre uma espécie de íon, (b) transferência de energia entre dois íons.



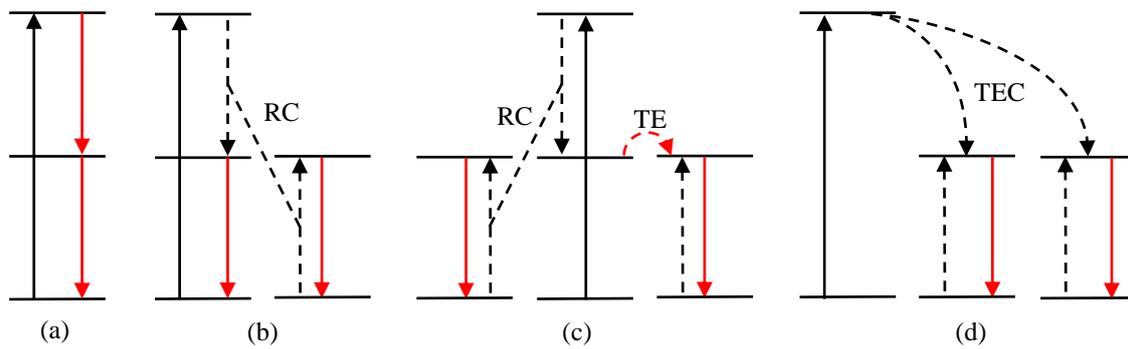
Fonte: Elaborada pelo autor.

### 2.4.2 “Quantum cutting”

*Quantum cutting* é o processo que permite a conversão de um fóton de alta energia em dois ou mais fótons de baixa energia, sendo mais eficiente [28,5,39]. Na Figura 2.21 (a) é ilustrado um sistema dopado com apenas um tipo de íons emitindo sequencialmente dois fótons com energia menor do que o fóton de excitação. Em sistemas co-dopados com diferentes íons há uma variedade de processos, como pode ser visto na figura abaixo [39,40,38]. Na Figura 2.21 (b) é visto o processo de relaxação cruzada (RC), que pode ocorrer entre íons iguais ou diferentes.

Na Figura 2.21 (c) temos duas etapas, é o processo chamado de transferência de energia em duas etapas. Inicialmente pode ser visualizado o a transferência de energia do íon doador para o seu vizinho por RC. No entanto, o íon doador continua com energia e transfere a energia remanescente para um outro vizinho. Dessa forma os dois aceitadores emitem fótons com energia menor do que a energia de excitação.

O último processo, mostrado na Figura 2.21 (d), envolve dois tipos de íons e é chamado de Transferência de Energia Cooperativa (TEC). Aqui o íon doador transfere dois fótons simultaneamente para dois aceitadores, gerando emissão de dois fótons.

Figura 2.21- Processos de transferência de energia de CDE por *Quantum cutting*.

Fonte: Elaborada pelo autor.

## 2.5 Referências

- [1] ABRAÃO, A. Química e tecnologia das terras-raras. Rio de Janeiro: **CETEM/CNPq**, 1994. Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/133/1/stm-66.pdf>. Acesso em: 04 de nov. de 2021.
- [2] MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, p. 111-117, 2005. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/xh6SRfJ68HwKGvgQYTy8cnf/lang=pt&format=pdf>. Acesso em: 05 de nov. de 2021.
- [3] C. Cohen-Tannoudji, B. D., F. Laloë; Quantum Mechanics; Wiley & Sons, New York, 2nd edition, volume 1-1977.
- [4] Commission on Nomenclature of Inorganic Chemistry, 1960.
- [5] RAKOV, N.r; MACIEL, G. S. Enhancement of luminescence efficiency of f-f transitions from Tb<sup>3+</sup> due to energy transfer from Ce<sup>3+</sup> in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystalline ceramic powders prepared by low temperature direct combustion synthesis. **Chemical physics letters**, v. 400, n. 4-6, p. 553-557, 2004.
- [6] CHEN, W. et al. Mn<sup>4+</sup>-related photoemission enhancement via energy transfer in La<sub>2</sub>MgGeO<sub>6</sub>: Dy<sup>3+</sup>, Mn<sup>4+</sup> phosphor for plant growth light-emitting diodes. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 102, n. 1, p. 331-341, 2019.
- [7] ROSAS, M. A. Conversão Ascendente de Energia em pós de Alumina Dopada com Érbio e codopada com Érbio – Itérbio. 2009. Disponível em: <http://www.univasf.edu.br/arquivos/tcc/tcc1028.pdf>. Acesso em: 04 de nov. de 2021.
- [8] JUDD, B. R., Optical absorption intensities of rare-earth ions, **Physical Review**, vol.: 127, p.: 750, 1962.
- [9] OFELT, G. S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions, **Journal of Chemical Physics**, vol. 37, p.: 511, 1962.
- [10] HUFNER, S. (Ed.). Optical spectra of transparent rare earth compounds. **Elsevier**, 2012.
- [11] ASHCROFT, N. W. et al. Solid state physics. 1976.
- [12] LIBRANTZ, A. F. H. Estudo Comparativo das Emissões do Nd (3+) nas configurações 4f<sup>2</sup>-5d e 4f<sup>3</sup> Induzidas pela Excitação Multifotônica em Cristais de YLF, GLF e LLF. 2000. Tese de Doutorado. Dissertação de Mestrado, IPEN, São Paulo.
- [13] DIGONNET, M. JF. Rare-earth-doped fiber lasers and amplifiers, revised and expanded. **CRC press**, 2001.
- [14] IVANOVA, S. et al. Spectroscopic study of thulium-activated double sodium yttrium fluoride Na<sub>0.4</sub>Y<sub>0.6</sub>F<sub>2.2</sub>: Tm<sup>3+</sup> crystals: I. Intensity of spectra and luminescence kinetics. **Optics and Spectroscopy**, v. 105, n. 2, p. 228-241, 2008.

- [15] POMA, P.Y. et al. Adjustable light emission mediated by energy transfer in LaF<sub>3</sub> nanocrystals co-doped with Tm<sup>3+</sup> + / Dy<sup>3+</sup> + under UV excitation. **Journal of Luminescence**, v. 188, p. 18-23, 2017.
- [16] FARES, H. et al. Tuning multicolor emission in AgNCs/Tm<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup>-doped fluorophosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 535, p. 119968, 2020.
- [17] SOARES, A. C. C. et al. Transferência de energia e geração de luz policromática em vidros dopados com Tm<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup> e Er<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup>. 2018.
- [18] KITAI, A. (Ed.). Luminescent materials and applications. John Wiley & Sons, 2008.
- [19] DRAGOMAN, D.; DRAGOMAN, M. Optical characterization of solids. **Springer Science & Business Media**, 2002.
- [20] CHENG, K. et al. Aptamer biosensor for Salmonella typhimurium detection based on luminescence energy transfer from Mn<sup>2+</sup>-doped NaYF<sub>4</sub>: Yb, Tm upconverting nanoparticles to gold nanorods. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 171, p. 168-173, 2017. Disponível em: <http://ir.nsf.gov.cn/paperDownload/1000019439096.pdf>. Acesso em: 06 de nov. de 2021.
- [21] WANG, S. Z. et al. An optical FRET inhibition sensor for serum ferritin based on Mn<sup>2+</sup>-doped NaYF<sub>4</sub>: Yb, Tm NIR luminescence up-conversion nanoparticles. **Journal of Luminescence**, v. 168, p. 82-87, 2015.
- [22] CHEN, Yan et al. A high color purity red emitting phosphor CaYAlO<sub>4</sub>: Mn<sup>4+</sup> for LEDs. **Journal of Solid State Lighting**, v. 1, n. 1, p. 1-8, 2014. Disponível em: <https://journalofsolidstatelighting.springeropen.com/articles/10.1186/s40539-014-0015-4>. Acesso em: 05 de jun. de 2022.
- [23] HASEGAWA, Takuya et al. Quantitative determination of the effective Mn<sup>4+</sup> concentration in a Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>: Mn<sup>4+</sup> phosphor and its effect on the photoluminescence efficiency of deep red emission. **ACS omega**, v. 4, n. 22, p. 19856-19862, 2019. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acsomega.9b02798>. Acesso em: 05 de jun. de 2022.
- [24] CAO, Renping et al. Synthesis and photoluminescence properties of Ca<sub>2</sub>LaTaO<sub>6</sub>: Mn<sup>4+</sup> phosphor for plant growth LEDs. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 780, p. 749-755, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838818345742>. Acesso em: 05 de jun. de 2022.
- [25] ZHANG, G. et al. Blue-red adjustable dual emission via energy transfer in Na<sub>4</sub>CaSi<sub>3</sub>O<sub>9</sub>: Ce<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup> phosphors for LED plant growth. **Journal of Luminescence**, v. 235, p. 118029, 2021.
- [26] KAMIMURA, M. et al. Enhanced red upconversion emission of NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup> nanoparticles for near-infrared-induced photodynamic therapy and fluorescence imaging. **Chemistry letters**, v. 46, n. 8, p. 1076-1078, 2017. Disponível em: <https://www.journal.csj.jp/doi/full/10.1246/cl.170322>. Acesso em: 06 de nov. de 2021.

- [27] RICHARDS, B. S. et al. Upconversion de fótons para energia fotovoltaica e fotocatalise: uma revisão crítica: revisão do foco. **Chemical Reviews**, v. 121, n. 15, pág. 9165-9195, 2021.
- [28] SOUSA, F. P. C. D.; SERRA, O. A. Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas. **Química Nova**, v. 37, p. 753-760, 2014. ISSN 0100-4042.
- [29] BEERY, D.; SCHMIDT, T. W.; HANSON, K. Aproveitando a luz solar via upconversion molecular de fótons. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 13, n. 28, pág. 32601-32605, 2021.
- [30] GOLESORKHI, B. et al. Room-Temperature Linear Light Upconversion in a Mononuclear Erbium Molecular Complex. **Angewandte Chemie**, v. 130, n. 46, p. 15392-15396, 2018.
- [31] HUANG, Y. et al. Five-photon absorption upconversion lasing from on-chip whispering gallery mode. **Nanoscale**, v. 12, n. 10, p. 6130-6136, 2020.
- [32] ZHOU, B. et al. Controlling upconversion through interfacial energy transfer (IET): fundamentals and applications. **Journal of Rare Earths**, v. 38, n. 5, p. 474-482, 2020.
- [33] AUZEL, F. History of upconversion discovery and its evolution. **Journal of Luminescence**, v. 223, p. 116900, 2020.
- [34] DASARI, S. et al. Near-infrared excited cooperative upconversion in luminescent Ytterbium (III) bioprobes as light-responsive theranostic agents. **European journal of medicinal chemistry**, v. 163, p. 546-559, 2019.
- [35] ZHENG, K. et al. Recent advances in upconversion nanocrystals: Expanding the kaleidoscopic toolbox for emerging applications. **Nano Today**, v. 29, p. 100797, 2019.
- [36] SOUSA, J. F.. Luminescência e transferência de energia Er<sup>3+</sup> → Dy<sup>3+</sup> em vidros fluorogermanatos / Jamerson Fonseca de Sousa – 2019. Disponível em: <http://www.repositorio.ufal.br/bitstream/riufal/5625/1/Luminesc%20e%20transfer%20de%20energia%20Er3%20e%2086%92Dy3%20em%20vidros%20fluorogermanatos.pdf> . Acesso em: 04 de nov. de 2021.
- [37] ZHAN, Q. et al. Achieving high-efficiency emission depletion nanoscopy by employing cross relaxation in upconversion nanoparticles. **Nature communications**, v. 8, n. 1, p. 1-11, 2017.
- [38] MCKITTRICK, J.; SHEA-ROHWER, L. E. Down conversion materials for solid-state lighting. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 5, p. 1327-1352, 2014.
- [39] PARAUHA, Y. R.; YADAV, R. S.; DHOBLE, S. J. Enhanced photoluminescence via doping of phosphate, sulphate and vanadate ions in Eu<sup>3+</sup> doped La<sub>2</sub> (MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> downconversion phosphors for white LEDs. **Optics & Laser Technology**, v. 124, p. 105974, 2020.
- [40] CHEN, G.; YANG, C.; PRASAD, P. N. Nanophotonics and Nanochemistry: Control of Excitation Dynamics for Up and Down Frequency Conversion in Lanthanide-Doped Nanoparticles. **Chemical research reports**, v. 46, n. 7, pág. 1474-1486, 2013.

[41] SOUSA, Thiago Andrade de et al. Elementos terras raras como indicadores do aporte e proveniência sedimentar nos últimos 45 mil anos, Bacia e Santos-Brasil. 2017. Disponível em: [https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/21/21137/tde-19032018-153950/publico/Tese\\_Chiozzini\\_Vitor\\_Corrigida.pdf](https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/21/21137/tde-19032018-153950/publico/Tese_Chiozzini_Vitor_Corrigida.pdf). Acesso em: 28 de ago. de 2022.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Síntese das amostras

Foram sintetizadas pelo método tradicional de fusão combinado ao tratamento térmico, pois o tratamento térmico interfere diretamente na estrutura da matriz, influenciando assim transferências de energia. Tais amostras foram confeccionadas com colaboração do professor Dr. Noelio Oliveira Dantas, do Instituto de Física da UFAL. Para a síntese do material foram utilizados materiais com pureza mínima de 99,99% adquiridos em alta pureza da Sigma-Aldrich e por isso todos foram utilizados diretamente sem purificação adicional, tais materiais são mostrados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1- Reagentes utilizados nas sínteses.

REAGENTES	COMPOSIÇÃO	MASSA MOLAR (g/mol)	Temperatura de Fusão (°C)
Dióxido de Telúrio	TeO <sub>2</sub>	159,60	732
Óxido de Zinco	ZnO	81,38	1975
Óxido de Túlio	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	385,87	2341
Manganês	Mn	54,94	1246

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para este trabalho foram preparadas 6 amostras com diferentes concentrações de dopantes e co-dopantes, conforme mostrado na Tabela 3.2 abaixo.

Tabela 3.2- Concentração dos íons nas amostras de TeZn: 80TeO<sub>2</sub> - 20ZnO (mol%)

80TeZn (mol%) + [xTm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + yMn] (wt%)						
Nº	AMOSTRAS	80TeZn (g)	x	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y	Mn (g)
1	80TeZn1Tm00Mn	2	1	0,02	0	0,0
2	80TeZn1Tm02Mn	2	1	0,02	0,20	0,0040
3	80TeZn1Tm04Mn	2	1	0,02	0,40	0,0080
4	80TeZn1Tm06Mn	2	1	0,02	0,60	0,0120
5	80TeZn1Tm08Mn	2	1	0,02	0,80	0,0160
6	80TeZn1Tm1Mn	2	1	0,02	1	0,0200

Fonte: Elaborada pelo autor.

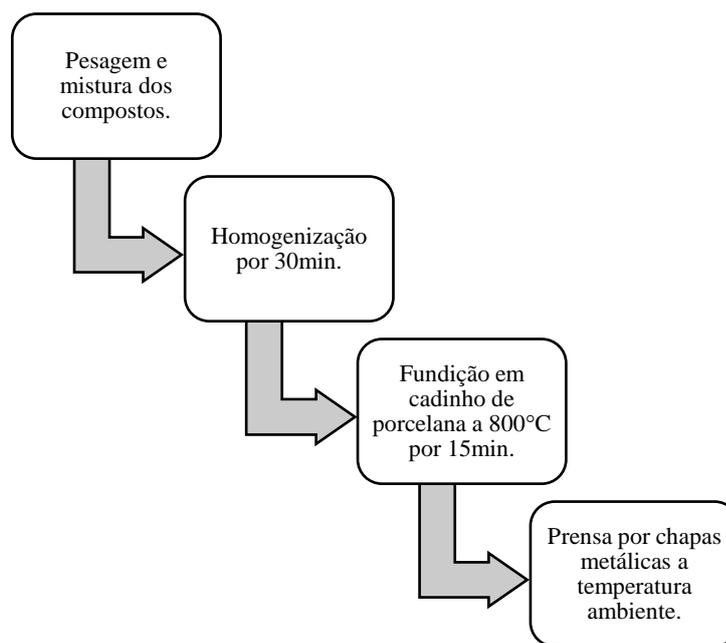
Na tabela acima  $x$  e  $y$  representam, respectivamente, as concentrações dos íons  $Tm^{3+}$  e  $Mn$  das amostras. Quando  $x$  ou  $y$  forem zero, teremos uma amostra chamada de monodopada.

Com base na massa molar das substâncias, mostradas na Tabela 3.1, e no cálculo estequiométrico, a quantidade a ser utilizada de cada reagente para cada amostra foi encontrada e pesada em uma balança de precisão com cinco casas decimais. Todas as amostras passaram pelo mesmo processo de sintetização e com os mesmos reagentes.

Os compostos na forma de pó foram adequadamente pesados, misturados e homogeneizados por 30 minutos. Em seguida, o material, já misturado e homogeneizado, foi fundido em um forno de alta temperatura à  $800^{\circ}C$  por 15 minutos em cadinhos de porcelana. Logo após a fusão da composição química, o fundido (*melt*) resultante foi prensado entre duas chapas metálicas (latão) resfriado a temperatura ambiente, obtendo dessa forma, placas de vidro com espessura em torno de 2 mm. A dopagem foi efetuada adicionando o dopante à matriz já triturada e fundindo novamente pelo mesmo procedimento de resfriamento, obtendo-se dessa forma vidros dopados e codopados com compostos químicos pré-determinados.

O processo foi repetido para todas as amostras citadas na Tabela 3.2 obedecendo suas concentrações. Os resultados obtidos após a síntese foram vidros de  $80TeZn: 80TeO_2 . 20ZnO$  (*mol%*) monodopados e co-dopados com  $Tm_2O_3$  e  $Mn$  ( $80TeZn: xTm_2O_3, 80TeZn: yMn$  e  $80TeZn: xTm_2O_3/yMn$ ). Abaixo, na Figura 3.1, é possível ver o fluxograma que descreve os passos seguidos na síntese do material.

Figura 3.1- Diagrama de típica rota do método de fusão para síntese de material vítreo.



Fonte: Elaborada pelo autor.

## 3.2 Procedimentos e técnicas experimentais

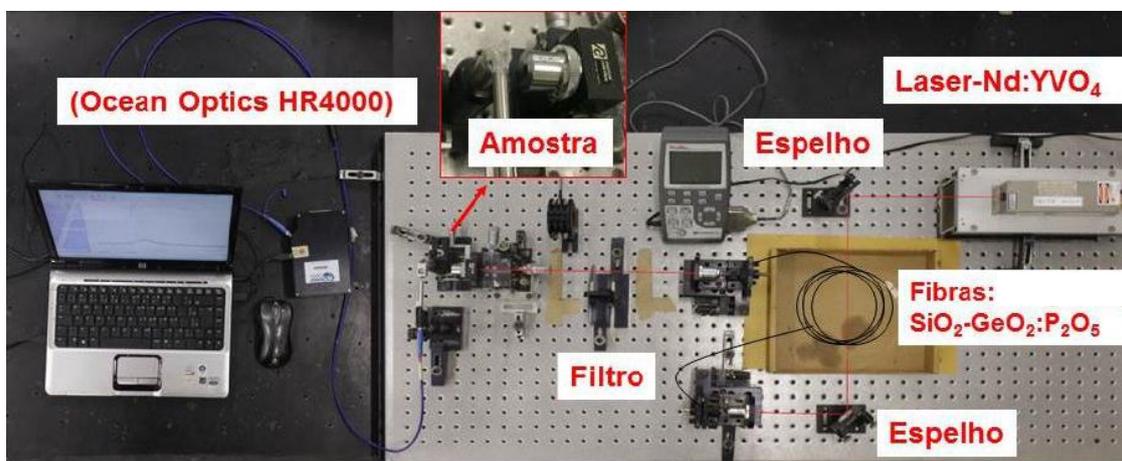
Esta seção apresenta as técnicas espectroscópicas, os equipamentos, montagens e os métodos utilizados nesse trabalho para obter os resultados. É importante ressaltar que o Instituto de Física da UFAL possui todas as licenças para uso legal dos softwares utilizados para realização da pesquisa e mencionados nesse trabalho.

### 3.2.1 Medidas de Luminescência

Os espectros de luminescência ou de emissão de um íon, ao contrário do espectro de excitação, consiste na distribuição do comprimento de onda de uma emissão medida em um único comprimento de onda de excitação constante [2]. A luminescência das amostras sem dopantes, dopadas e codopadas com os íons de  $Tm^{3+}$  e  $Mn$  foi estudada sob o bombeamento do laser Q-switched Nd:YVO<sub>4</sub>, Vector 1064-3000-30, operando em 1.064 $\mu$ m e alcançando uma potência máxima de 1,8W com duração de pulso no alcance de 9-20 ns, com taxas de repetições variando em torno de 13kHz. Foram utilizados ainda: fibra óptica de Sílica+fosfato (SiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub>:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) com 17,5 metros de comprimento e

aproximadamente  $10,0\mu\text{m}$  de diâmetro, espelhos e uma lente acoplada em uma base xyz. O aparato experimental utilizado para esta medida está ilustrado na Figura 3.3.

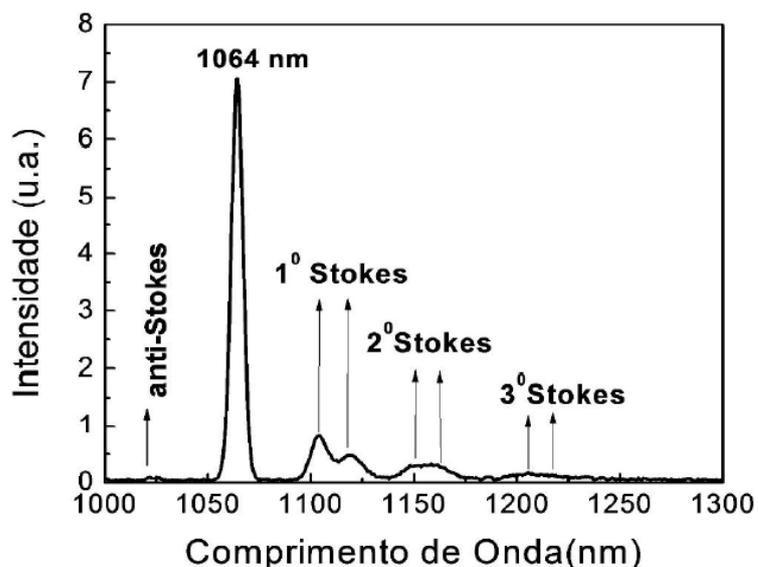
Figura 3.2- Sistema Laser+Fibra utilizado no experimento.



Fonte: [1]

A utilização da fibra óptica dá-se para explorarmos o processo de Espalhamento Raman gerado pela fibra ótica de sílica+fosfato. Trabalhos mostram que essa fibra, ao ser excitada com  $1.064\mu\text{m}$ , gera radiação do tipo anti-Stokes em  $1.010\mu\text{m}$  e  $1.012\mu\text{m}$  e Stokes em  $1.10\mu\text{m}$  e  $1.12\mu\text{m}$  (1ª banda de Stokes),  $1.15\mu\text{m}$  e  $1.17\mu\text{m}$  (2ª banda de Stokes) e  $1.20\mu\text{m}$  e  $1.22\mu\text{m}$  (3ª banda de Stokes). Dessa forma, as emissões geradas de forma secundária pelo espalhamento servirão para excitar a amostra em comprimentos de ondas diferentes. O intuito é excitar o Tílio com os comprimentos de onda em torno de  $1.20\mu\text{m}$ . A emissão do espalhamento na fibra de  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{:P}_2\text{O}_5$  foi encontrada na literatura e pode ser vista na Figura 3.4 abaixo.

Figura 3.3- Espectro de saída da fibra SiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub>:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> contendo a emissão fundamental em 1064nm com Espalhamento Ramam Estimulado.



Fonte: [1]

O experimento consiste em que a Fonte de excitação (laser), citada acima, incide sobre um espelho fixo em 45° que conduz a luz a outro espelho a 45°, este entrega a luz a fibra óptica que está fixa a uma base metálica de direções ajustáveis. Ao sair da fibra, a luz passa pelo filtro com potência média de 570mW e incide sobre uma lente convergente com sua base fixa do tipo xyz. A amostra estabilizada pela base de metal que tem três transladores é colocada no ponto de foco da lente. O sinal emitido pela amostra é captado pelo cabo de fibra óptica R400-7-UV/VIS da Ocean Optics que fica na horizontal e a um ângulo de 90° do feixe luminoso incidente sobre a amostra e levado ao espectrômetro USB – 2000 da Ocean Optics ligado a um computador, que vai interpretar o sinal e enviar as informações ao computador. Todo o aparato experimental fica fixo sobre uma mesa óptica e em um ambiente que possamos ter a menor quantidade de luz externa incidente sobre o experimento para que não haja interferências.

O software utilizado para interpretar as informações que chegam ao computador é o Spectra Suite, que recebe o sinal e constrói o gráfico da intensidade luminosa em função do comprimento de onda em nanômetro (nm). Os gráficos gerados e o tratamento dos dados foram realizados em um segundo software.

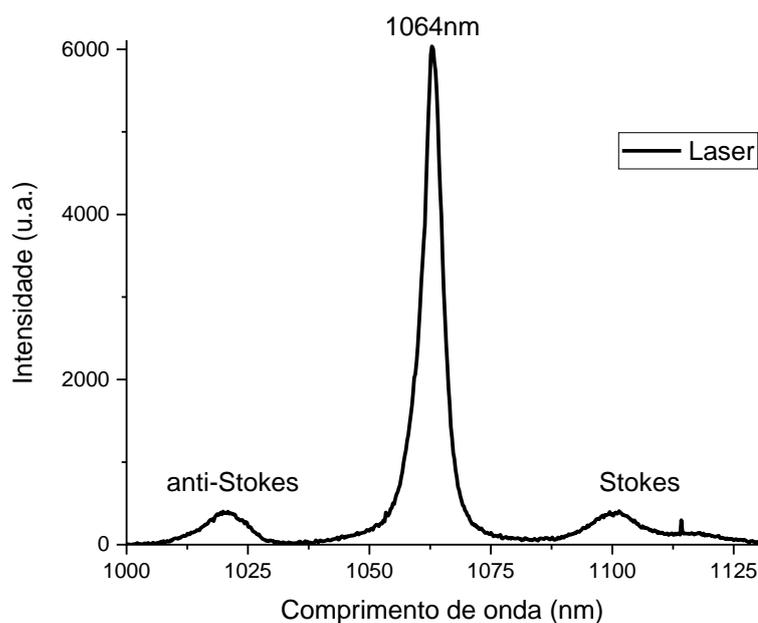
### 3.3 Referências

[1] TRINDADE, C. M. Geração de luminescência por conversão ascendente de frequência em matrizes vítreas dopadas com íons lantanídeos ( $Tm^{3+}$  e  $Er^{3+}$ ) excitadas na região de  $1.2 \mu m$  / Camyla Martins Trindade. – 2021. 128 f. : il. Tese (doutorado em Física) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2021. Acesso em: 01 de jul. de 2022.

#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O sistema laser-fibra foi utilizado com potência de 1,8W e média de 570mW de potência de saída da fibra óptica, sendo verificada a potência antes de cada medida. Para esse trabalho foi realizado apenas o estudo de luminescência. O sinal do laser nas amostras pode ser visto abaixo, na Figura 4.1.

Figura 4.1- Sinal do laser e geração anti-Stokes e Stokes



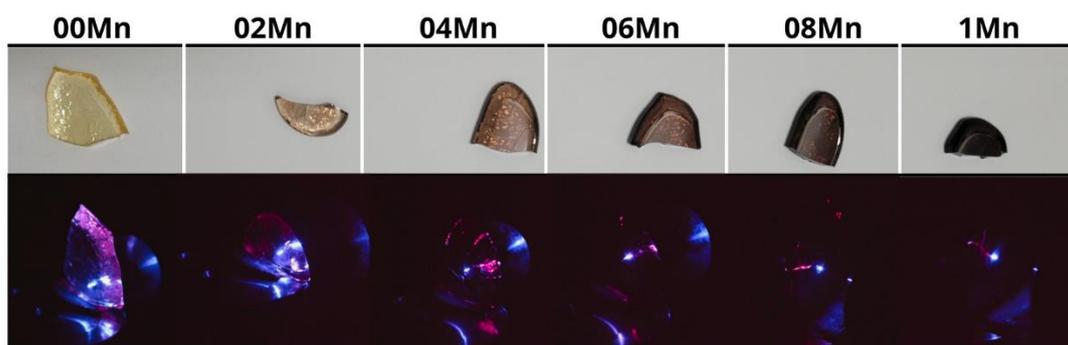
Fonte: Elaborada pelo autor.

Como pode ser visto, houve de fato a excitação do laser em 1064nm com geração anti-Stokes em 1020nm e Stokes em 1100nm.

Amostras vítreas de ZnTe foram sintetizadas pelo método de fusão com tratamento térmico mencionado apropriado com uma porcentagem em mol de 1% de  $Tm_2O_3$  e co-dopadas com 0%, 0,2%, 0,4%, 0,6%, 0,8% e 1% de Manganês, conforme mostrado na Tabela 3.2. O sistema laser-fibra ilustrado no capítulo anterior foi utilizado para excitar as amostras e assim obtivermos o espectro de luminescência.

Como resultado da luminescência, pode ser visto na figura abaixo (Figura 4.2), na parte superior da figura pode ser visto as amostras à luz branca, enquanto na linha abaixo podem ser vistas as amostras emitindo luz durante excitação.

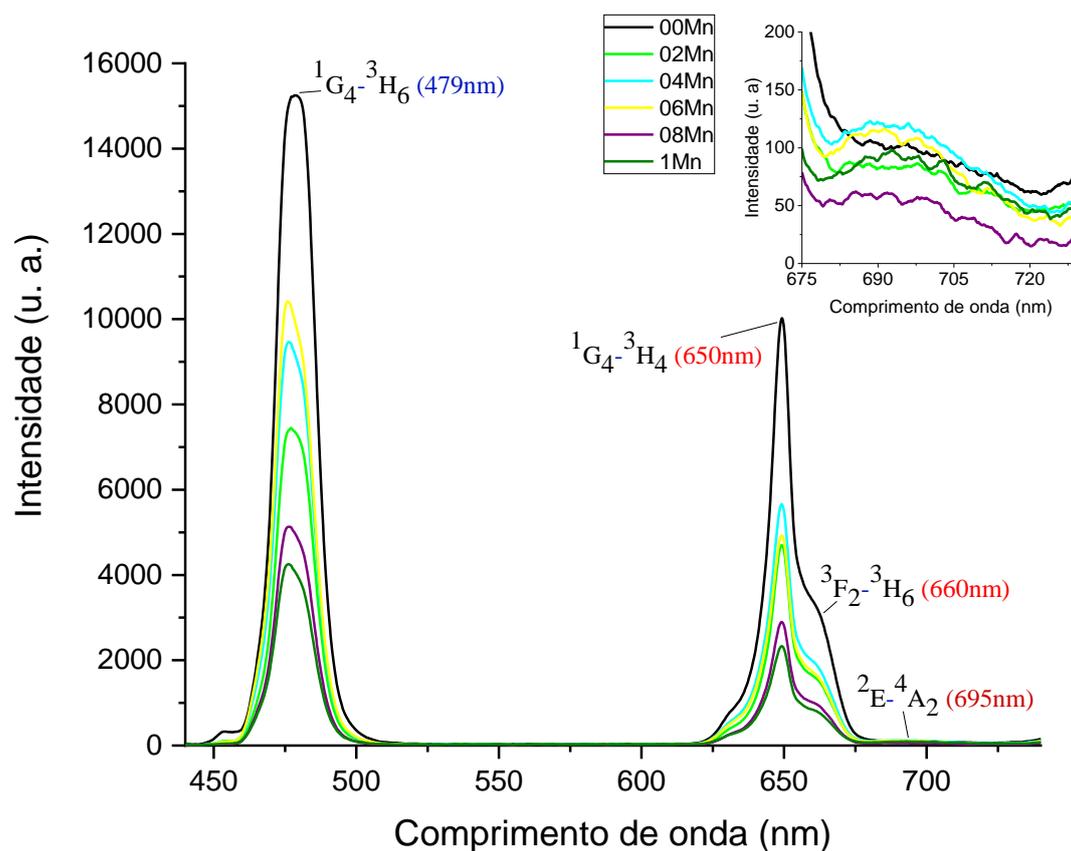
Figura 4.2- Amostras de ZnTe:1Tm/yMn.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O espectro de luminescência das amostras em suas diferentes concentrações pode ser visto na Figura 4.3.

Figura 4.3- Espectro de emissão das amostras de ZnTe:1Tm/xMn .

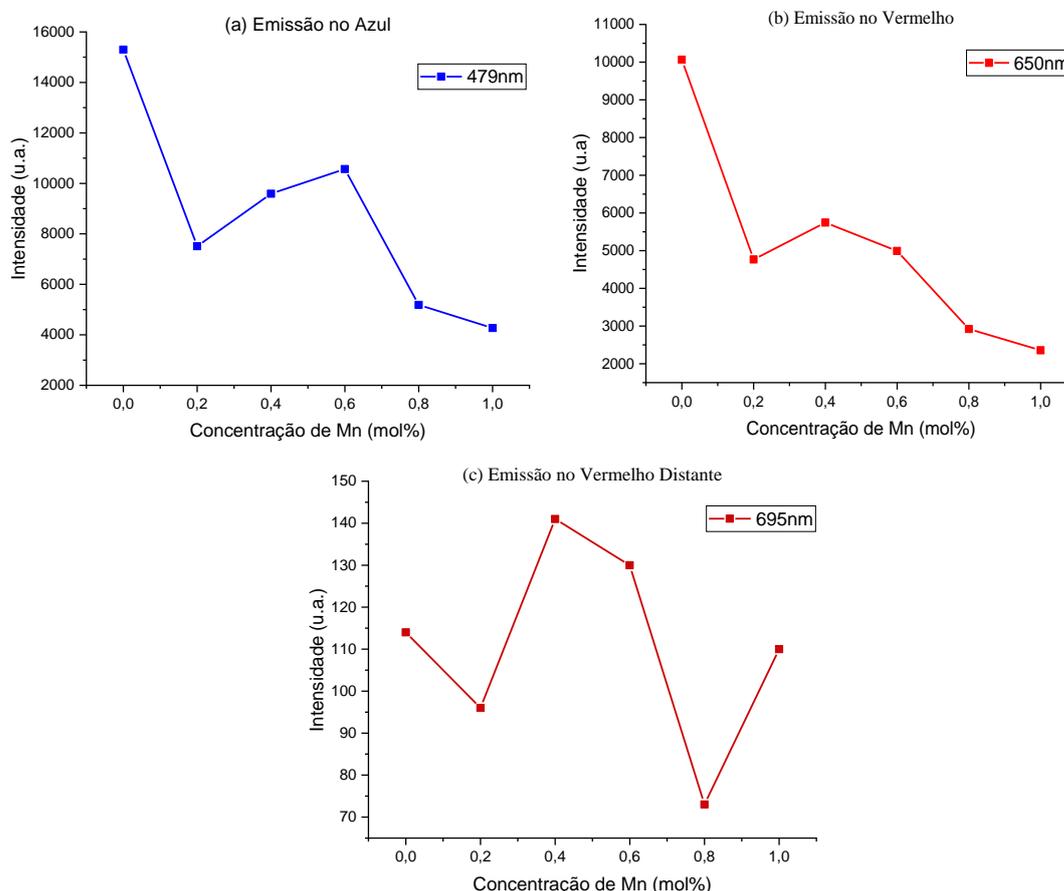


Fonte: Elaborada pelo autor.

Como pode ser visto na figura acima, houve emissões nas regiões azul, com pico de intensidade em 475nm, vermelho próximo, com pico de intensidade no 650nm e 660nm e no vermelho distante, com pico em 695nm, correspondendo respectivamente as

transições  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$  (Túlio),  $^1G_4 \rightarrow ^3H_4$  (Túlio),  $^3F_2 \rightarrow ^3H_6$  (Túlio) e  $^2E \rightarrow ^4A_2$  (Manganês). Abaixo, na Figura 4.4 ((a), (b) e (c)), é possível ver os picos de intensidade em torno de 479nm, 650nm e 695nm.

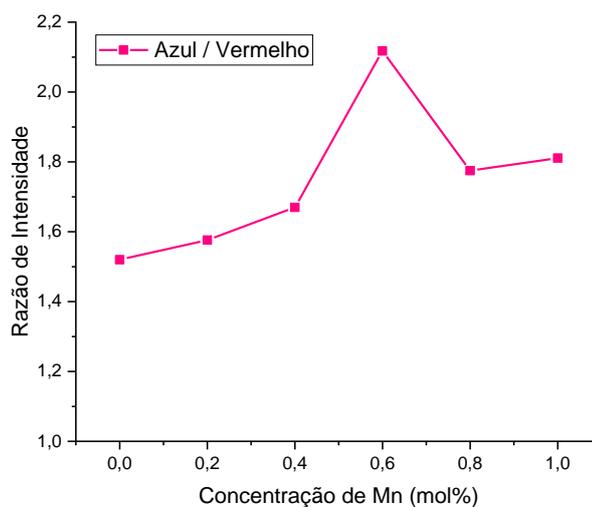
Figura 4.4- Gráfico dos picos de intensidade em função da concentração de Mn com emissão de radiação na cor azul (a), vermelho próximo (b) e vermelho distante (c).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Observa-se com as figuras acima que com o crescimento da concentração de manganês a intensidade da emissão vai diminuindo, tanto a do vermelho quanto a do azul, porém a taxas diferentes. É evidente a queda brusca na intensidade de tais comprimentos de onda quando comparamos as amostras monodopadas com Tm com as codopadas com Mn. Abaixo, na Figura 4.4 é possível identificar a razão entre as intensidades das emissões dos comprimentos de onda referente a azul e vermelho.

Figura 4.5- Razão entre as intensidades 478nm(azul) e 650nm(vermelho).



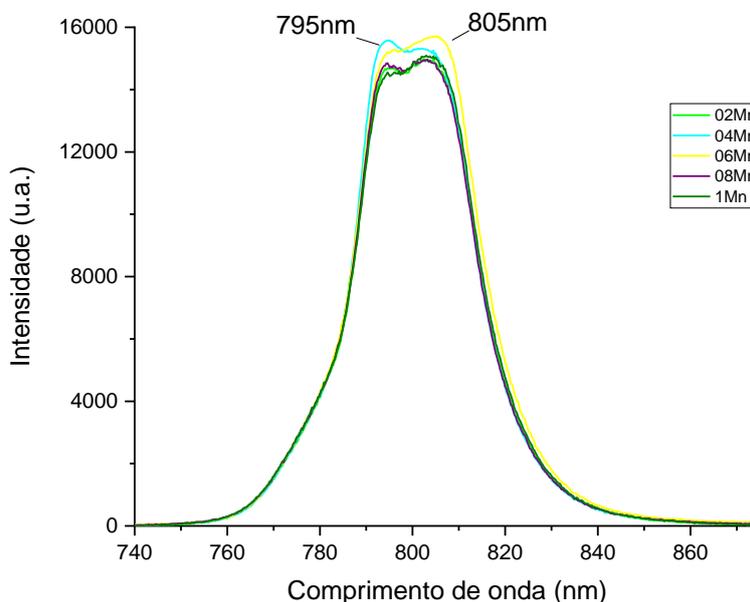
Fonte: Elaborada pelo autor.

Analizando as figuras acima em termos das concentrações de manganês, é visto que com a ausência de Mn as amostras emitem a maior quantidade de azul e vermelho, porém sem um pico no vermelho distante. O valor mostrado na Figura 4.3(c) é devido ainda ao final da cauda do sinal da emissão em 650nm, essa amostra possui o maior equilíbrio entre azul e vermelho. Na concentração 0,2%, a amostra possui também um bom equilíbrio entre azul e vermelho quando comparada a monodopada e, apesar de possuir uma baixa intensidade na emissão de 695nm, já é possível distinguir o final da emissão dos 650nm com o surgimento de uma nova transição. Como não é identificado na literatura esse tipo de transição no Tm, essa nova emissão se dá pela presença do Mn no material vítreo, que com os resultados obtidos e buscas na literatura [1,2,3,4], é possível identificar que a transição eletrônica ocorrida no processo de emissão do comprimento de onda 695nm se dá pelo fato do Mn ter se formado tetravalente ( $Mn^{4+}$ ). Experimentalmente pode ser misto através da caracterização do material por Microscopia de Transição Eletrônica (MET) e Microscopia de Força Atômica/Magnética (MFA/MFM).

Destaco agora que a concentração de 0,4% tem um bom equilíbrio entre azul e vermelho, emitindo mais na região azul, e a maior intensidade na emissão do vermelho distante, marcando bem o fim da banda de emissão dos 650nm para início da transição com pico em 695nm, facilmente evidenciado na Figura 4.3. O material com 0,6% possui resultado muito similar, porém com uma diferença nas intensidades máximas entre azul e vermelho. As amostras com concentrações de 0,8% e 1% mostraram as menores

intensidades nas emissões no espectro visível, porém com diminuição na intensidade de emissão em 695nm. Ainda dessas amostras, é possível ver emissões no infravermelho, em torno de 800nm, como mostrado na Figura 4.6.

Figura 4.6- Espectro de emissão das amostras de ZnTe:1Tm/xMn no infravermelho



Fonte: Elaborada pelo autor.

Como feito anteriormente, podemos ver ainda, com a Figura 4.5, o efeito causado pelo manganês sobre o sinal proveniente do Tm no infravermelho. O sinal em torno de 800nm já foi relatado em outros trabalhos [5,6] e é de uma intensidade relativamente alta, então foi tomado os devidos cuidados para que não houvesse saturação do sinal na coleta dos dados. Ainda é possível ver que também existe uma queda nos valores de intensidade com o acréscimo de manganês.

É possível identificar que há transferências de energia do Tm para o Mn, pois ao dopar a matriz com Mn e excitá-la, a mesma emitiu com intensidade luminosa consideravelmente menor e não foi identificado bandas de energia em nenhuma outra região do espectro. Identificar essas transferências experimentalmente apenas com o estudo de luminescência não é possível. Como o equilíbrio entre as intensidades não afeta o alcance do objetivo dessa pesquisa, uma vez que na botânica todos esses comprimentos de ondas são importantes, é importante a continuação da pesquisa da caracterização de ZnTe para obtenção de maiores informações, como por exemplo absorção óptica, espectroscopia Raman, espectro de excitação, tempo de vida, DRX e MFA.

## 5 REFERÊNCIA

- [1] CHEN, Yan et al. A high color purity red emitting phosphor CaYAlO<sub>4</sub>: Mn<sup>4+</sup> for LEDs. **Journal of Solid State Lighting**, v. 1, n. 1, p. 1-8, 2014. Disponível em: <https://journalofsolidstatelighting.springeropen.com/articles/10.1186/s40539-014-0015-4>. Acesso em: 05 de jun. de 2022.
- [2] HASEGAWA, Takuya et al. Quantitative determination of the effective Mn<sup>4+</sup> concentration in a Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>: Mn<sup>4+</sup> phosphor and its effect on the photoluminescence efficiency of deep red emission. **ACS omega**, v. 4, n. 22, p. 19856-19862, 2019. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acsomega.9b02798>. Acesso em: 05 de jun. de 2022.
- [3] SILVA, Alessandra dos Santos et al. Estudo de propriedades físicas de nanocristais de ZnTe e Zn<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>Te (A= Mn; Co) no sistema vítreo P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ZnO Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> BaO PbO. 2015.
- [4] NOGINOV, M. A.; LOUTTS, G. B.; WARREN, M. Spectroscopic studies of Mn<sup>3+</sup> and Mn<sup>2+</sup> ions in YAlO<sub>3</sub>. **JOSA B**, v. 16, n. 3, p. 475-483, 1999.
- [5] Trindade, C. M. Geração de luminescência por conversão ascendente de frequência em matrizes vítreas dopadas com íons lantanídeos (Tm<sup>3+</sup> e Er<sup>3+</sup>) excitadas na região de 1.2 μm / Camyla Martins Trindade. – 2021. 128 f. : il. Tese (doutorado em Física) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2021. Acesso em: 01 de jul. de 2022.
- [6] DAN, H. K. et al. Effect of Mn<sup>2+</sup> ions on the enhancement red upconversion emission and energy transfer of Mn<sup>2+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> tri-doped transparent glass-ceramics. **Materials Research Bulletin**, v. 73, p. 357-361, 2016. Disponível em: [https://www.researchgate.net/profile/Ho-Dan/publication/273834777\\_Effect\\_of\\_Mn2\\_ions\\_on\\_the\\_enhancement\\_upconversion\\_emission\\_and\\_energy\\_transfer\\_of\\_Mn2Tb3Yb3\\_tri-doped\\_transparent\\_glass-ceramics/links/5b589ac8458515c4b244a424/Effect-of-Mn2-ions-on-the-enhancement-upconversion-emission-and-energy-transfer-of-Mn2-Tb3-Yb3-tri-doped-transparent-glass-ceramics.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Ho-Dan/publication/273834777_Effect_of_Mn2_ions_on_the_enhancement_upconversion_emission_and_energy_transfer_of_Mn2Tb3Yb3_tri-doped_transparent_glass-ceramics/links/5b589ac8458515c4b244a424/Effect-of-Mn2-ions-on-the-enhancement-upconversion-emission-and-energy-transfer-of-Mn2-Tb3-Yb3-tri-doped-transparent-glass-ceramics.pdf). Acesso em: 15 de nov. de 2021.

## 6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Amostras vítreas de telureto de zinco dopadas com túlio e codopadas com manganês foram sintetizadas em diferentes concentrações pelo método de fusão e excitadas por um sistema laser-fibra, em que foram estudadas as características espectroscópicas de emissão de comprimentos de onda na região do visível. O objetivo geral de obter emissão na região espectral entre 400nm à 480nm e 620nm à 700nm foi alcançado, pois foram observados picos em torno de 480nm, 650nm e 695nm com intensidades que variaram de acordo com a concentração de dopantes. As variações das concentrações e de Mn provocaram queda de intensidade luminosa nos picos correspondentes as cores azul (480nm) e vermelha (695nm), mas gerou transição eletrônica em torno de 695nm, com taxas diferentes de queda de intensidade.

Tornou-se evidente o potencial para aplicação na botânica, uma vez que a maioria das plantas absorvem nos comprimentos de ondas os quais foram gerados nessa pesquisa através da excitação do material vítreo estudado, que se mostrou estável ao receber a radiação proveniente do sistema laser-fibra utilizado. O material deve ser estudado com mais profundidade por se mostrar promissor, necessitando de outros tipos de estudos para caracterizá-lo mais amplamente, inclusive investigar possíveis processos de transferências de energia envolvidos entre Tm e Mn sobre excitação no infravermelho.