

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

JEFFERSON FERREIRA DA SILVA

Sínteses e caracterizações de NaNbO_3 dopados e co-dopados com Er^{3+} e Yb^{3+} .

Maceió

2015

Sínteses e caracterizações de NaNbO₃ dopados e co-dopados com Er³⁺ e Yb³⁺.

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Jacinto da Silva

Co-orientador: Dr. Kagola Upendra Kumar

Maceió

2015

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central

Bibliotecário Responsável: Janis Christine Angelina Cavalcante – CRB: 1664

S586s Silva, Jefferson Ferreira da.
Sínteses e caracterizações de NaNbO₃ dopados e co-dopados com Er³⁺ e Yb³⁺
Yb³⁺ / Jefferson Ferreira da Silva. – Maceió, 2015.
76 f. : il. color.

Orientador: Carlos Jacinto da Silva.

Coorientador: Kagola Upendra Kumar.

Dissertação (Mestrado Profissional em Física) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Programa de Pós Graduação de Mestrado Nacional Profissional em Ensino de Física, 2015.

Bibliografia: f. 72-76.

1. Niobato de sódio (NaNbO₃). 2. Érbio trivalente. 3. Itérbio trivalente.
4. Conversão ascendente de energia. 5. Conversão descendente de energia.
I. Título.

CDU: 535



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

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

PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

“Sínteses e Caracterizações de NaNbO_3 Dopados e Co-
dopados com Er^{3+} e Yb^{3+} ”.

por

Jefferson Ferreira da Silva

A Banca Examinadora composta pelos Carlos Jacinto da Silva (orientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Anielle Christine Almeida Silva, do Departamento de Física da Universidade Federal de Uberlândia e Maria Tereza de Araújo, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas consideram o candidato aprovado com grau “A”.

Maceió, 10 de abril de 2015


Prof. Dr. Carlos Jacinto da Silva


Prof.^a. Dr.^a. Anielle Christine Almeida Silva


Prof.^a. Dr.^a. Maria Tereza de Araújo

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Nádja e José Benedito, irmã, Juliana Ferreira e demais familiares por estarem presentes por toda a minha vida.

Em especial à minha esposa querida, Cíntia Priscila. Muito obrigado por me completar, você mais do que ninguém sabe o quanto eu batalhei para estar completando esta etapa.

Ao professor Dr. Carlos Jacinto da Silva por ter sido o orientador deste trabalho. Mesmo tendo um turbilhão de coisas para resolver (profissionais e pessoais), na hora certa sempre esteve presente. Muito obrigado por sua orientação neste trabalho.

Ao Dr. Kagola Upendra Kumar, pela co-orientação. Através dos seus conhecimentos em sínteses de nanocristais que as amostras estudadas nesta dissertação foram feitas. Sua presença foi fundamental para a realização desse trabalho.

Ao professor Dr. Marcos Vinícius Dias Vermelho e a professora Dr. Maria Tereza de Araujo, membros do nosso grupo de pesquisa (GFFC) que durante este período ajudaram muito na minha formação.

Aos professores da pós-graduação, em especial, ao Dr. Marcelo Leite Lyra, Dr. Tiago Homero Mariz do Nascimento e Dr. Iram Marcelo Gléria, por terem sido os professores das disciplinas do mestrado.

Aos amigos do laboratório, Alexsandro Farias, Patricia Poma e Wesley Queiroz por terem me acolhido de braços abertos.

Aos demais colegas do instituto em especial os de longas datas, Andressa Maria, Flávia Paulino, Djair Ferreira, Ricardo Santos, Rafael Vieira e Tasso de Oliveira.

Ao amigo Dr. André de Lima Moura, com sua sabedoria sempre me ajudou na hora que mais precisei, não só academicamente, mas como pessoa.

Aos colegas de outros laboratórios, Laís e Nilson (instituto de Química) por terem me ajudado com os experimentos de espectroscopia Raman e FT-IR usados nesta dissertação, sou muito grato aos dois.

Ao amigo Prof. Dr. Ticiano Gomes do Nascimento pela sua amizade e contribuição com sua experiência de pesquisador.

À CAPES pelo apoio financeiro.

A todos que direta e indiretamente contribuíram para que este trabalho tenha sido concretizado.

RESUMO

Neste trabalho, analisamos as influências da concentração de íons terras-raras e da temperatura de calcinação nas propriedades estruturais e luminescentes de nanocristais de Niobato de Sódio (NaNbO_3) dopados com Er^{3+} e Yb^{3+} . Primeiramente, sintetizamos as amostras usando o método sol-gel de Pechinni. A rota de síntese foi explicada em detalhes, bem como o passo a passo de cada estágio da mesma. Em seguida, investigamos as propriedades estruturais dos nanocristais usando várias técnicas: difração de raio-x foi usada para caracterizar a estrutura cristalina; microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi usada para analisar a morfologia e tamanho dos nanocristais; FT-IR e Raman foram usados para identificar propriedades estruturais e possível presença de impurezas nas amostras. A caracterização espectroscópica (luminescência) primeiramente abordou a Conversão Ascendente de Energia (CAE). Foram obtidos os espectros de emissão na região de 500 a 700 nm, onde identificamos as bandas principais de emissão do Er^{3+} (532, 550 e 667 nm). Também analisamos a Conversão Descendente de Energia (CDE), olhando a emissão no infravermelho em ~ 1550 nm. Todas as medidas de luminescência foram feitas usando um laser de diodo cw em 976 nm. As amostras apresentaram fase cristalina bem definida e única, exceto a calcinada em 900°C que apresentou uma segunda fase ainda não identificada. No entanto, podemos dizer que obtivemos um grande sucesso na síntese dos nanocristais luminescentes pelo método utilizado. Identificamos forte dependência do tamanho dos nanocristais com a temperatura de calcinação, bem como a diminuição de impurezas presentes (FT-IR). Como resultado dessa redução de impurezas, um aumento muito forte nas emissões foi observado com o aumento da temperatura de calcinação. Adicionalmente, maiores emissões foram observadas nas amostras co-dopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Com a variação de íons dopantes, concluímos que as melhores concentrações, dentre as estudadas, para emissões eficientes no visível e infravermelho são 3 mol% de Er^{3+} . Os resultados obtidos indicam que a matriz NaNbO_3 apresenta potenciais aplicações fotônicas, em especial aplicações em bioimageamento e nanotermometria.

Palavras chave: Niobato de Sódio (NaNbO_3). Érbio trivalente. Itérbio trivalente. Conversão Ascendente de Energia. Conversão Descendente de Energia.

ABSTRACT

In this work, we investigated the rare-earth ions concentrations and calcination temperature roles on the structural and luminescent properties of Er^{3+} and $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ doped Sodium Niobate (NaNbO_3) nanocrystals. Firstly, the samples were synthesized using the sol-gel Pechini method. The synthesis route was explained in details using each stage step by step. Following, we investigated the structural properties of the nanocrystals using several techniques: x-ray diffraction was used to characterize the crystalline structure; transmission electron microscopy (TEM) was used to analyze the nanocrystals' morphology and size; FT-IR and Raman were used to identify structural properties and the possible presence of impurities in the samples. The spectroscopic characterization (luminescence) firstly addressed the energy Upconversion (UC). Emission spectra in the region from 500 to 700 nm were obtained and identified the main Er^{3+} emission bands (532, 550, and 667 nm). We also analyzed the energy Downconversion (DC), looking the infrared emission around 1550 nm. All the luminescence measurements were carried out using a cw diode laser at 976 nm. The samples showed a well-defined crystalline single-phase, except the samples calcined at 900°C , which presented a second phase still unidentified. However, we can say we achieved a great success in the synthesis of luminescent nanocrystals by the used method. A strong dependence of the nanocrystals size on the calcination temperature was observed as well as a decrease of impurities present in the samples (FT-IR). As a result of this reduction of impurities, a strong increase in the emissions was achieved with increasing the calcination temperature. Additionally, higher emissions were obtained for $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped samples. With the doping ions variation, we concluded that the best concentrations, among those studied, for efficient emission in the visible and infrared regions are 5 mol% of Er^{3+} and 3 mol% of Yb^{3+} . The results obtained in this work indicate that NaNbO_3 matrix has potential applications in photonics, in particular applications in bioimaging and nanothermometry.

Key words: Sodium Niobate (NaNbO_3). Erbium trivalent. Ytterbium trivalent. Energy Upconversion. Energy Downconversion.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL	9
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	12
2.1. Íons terras-raras e suas propriedades	12
2.1.1. O íon de Érbio.....	20
2.1.2. O íon de Itérbio.....	21
2.2. Transferências de energias	22
2.2.2. Conversão Ascendente de Energia (CAE).....	27
2.2.3. Conversão Descendente de Energia (CDE).....	30
2.3. Técnicas experimentais de Caracterização	30
2.3.1. Difração de Raio-X.....	31
2.3.2. Espectroscopia por transformada de Fourier (<i>FTIR</i>).....	33
2.3.3. Espectroscopia Raman.....	34
2.3.4. Luminescência	35
2.4. Nanocristais de Niobato de Sódio (NaNbO_3)	36
3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	38
3.1. Técnicas de Caracterização.....	38
3.1.1. Difração de raio-X (XRD).....	38
3.1.2. Microscopia eletrônica de Transmissão (MET)	39
3.1.3. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (<i>FTIR</i>)	39
3.1.4. Espectroscopia Raman.....	40
3.1.5. Luminescência	41
4. Sínteses e caracterização estrutural de nanocristais de niobato de sódio dopados com Er^{3+} e $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	44
4.1. Síntese de nanopartículas de $\text{NaNbO}_3: \text{Ln}^{3+}$	44
4.2. Caracterização estrutural.....	47
4.2.1. Difractografia de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	47
4.2.2. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (<i>FTIR</i>)	51
4.2.3. Espectroscopia Raman.....	53
4.3. Conclusões do capítulo.....	56
5. Caracterização Espectroscópica de nanocristais de niobato de sódio dopados com Er^{3+} e $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	57
5.1. Conversão Ascendente de Energia (CAE)	57

5.3. Conclusões do capítulo.....	67
6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	69
REFERÊNCIAS	73

1. INTRODUÇÃO GERAL

Nos últimos anos, a ciência e a tecnologia apresentaram uma busca implacável para o desenvolvimento de instrumentos que caracterizam ou que geram materiais na escala nanométrica. O número de trabalhos encontrados na literatura sobre caracterização e estruturação na escala nanométrica mostra que estes temas são considerados de alta relevância. Dentre as áreas de caracterização, a estrutural e a óptica são as que mais se destacam. Nanoestruturas de interesse normalmente apresentam diâmetro de 1 a 100 nm. Exemplos dessas pequenas estruturas são facilmente encontradas em Biologia (vírus, DNA), microeletrônica (dispositivos de armazenamento magnético, portas de transistores e chipsets), e reologia¹ (colóides) [1].

Os materiais nano-estruturados fabricados e estudados são diversos. Dentre eles podemos destacar alguns. Os nanotubos de carbono, devido às suas excelentes propriedades físicas e que tem aplicações em materiais mais resistentes e leves, bem como em dispositivos eletroquímicos [2]. Podemos citar também as nanopartículas magnéticas, uma de suas aplicações em medicina está ligada ao acoplamento funcional dessas nanopartículas em algumas moléculas com o objetivo de manipulação e o transporte desse novo conjunto para um local desejado através de um controle externo de um campo magnético produzido por um eletroímã ou um ímã permanente. Nanopartículas metálicas desempenham um papel importante, com potenciais aplicações em biotecnologia, separação magnética, pré-concentração de analitos de interesse e entrega de droga direcionada [3]. Outras nanopartículas amplamente estudadas são as que apresentam propriedades fluorescentes, estas apresentam potenciais aplicações nas mais diversas áreas, podemos citar o seu uso em dispositivos fotônicos, tais como LED e mostradores digitais e sensores, e no campo da medicina são aplicadas em bio-imageamento, bio-estimulação e terapia fotodinâmica [4-8].

As nanopartículas luminescentes que mais vem ganhando destaque na comunidade científica são os nanocristais dopados com íons terras-raras trivalentes [5, 6, 8-20]. Quando estes nanocristais são excitados por um laser de uma dada frequência, a emissão pode acontecer

¹ Ramo da mecânica dos fluidos que estuda as propriedades físicas que influenciam o transporte de quantidade de movimento num fluido.

de duas formas. A primeira delas é quando a emissão da amostra apresenta frequência maior do que a do fóton de excitação, sendo este processo chamado de Conversão Ascendente de Energia (CAE), uma vez que a emissão do nanocristal é energeticamente maior que o fóton de excitação. A segunda forma de conversão de energia pode acontecer quando a emissão da amostra apresenta frequência menor, ou seja, menor energia comparada com o fóton de excitação, e neste caso o processo é chamado de Conversão Descendente de Energia (CDE).

A matriz cristalina desempenha um papel fundamental com relação a emissão fluorescente, uma vez que ela serve como hospedeira para os íons terras-raras. Uma matriz hospedeira ideal deve apresentar quatro propriedades: (i) alta tolerância para centros luminescentes; (ii) apresentar baixa energia de fônons para minimizar relaxamentos não radiativos; (iii) alta transparência na região de interesse; e (iv) excelente estabilidade térmica e química para manter as estruturas cristalinas originais [16]. Dentre as matrizes hospedeiras mais estudadas como, por exemplo, Lu_2O_3 [14], NaYF_4 [17], Y_2O_3 [18], LaF_3 [6, 19], etc, niobatos alcalinos de estrutura cristalina perovskita vem ganhando destaque nos últimos anos por ser um excelente candidato piezoelétrico livre de chumbo (*lead-free*) e material óptico, com características piezoelétricas, ferroelétricas e eletro-mecânicas, bem como boas propriedades ópticas não-lineares [20-23]. Dentre os niobatos alcalinos, o niobato de sódio (NaNbO_3) apresenta excelentes propriedades ópticas não lineares e fotocatalíticas [23-26]. A matriz nanocristalina NaNbO_3 apresenta ser uma excelente matriz hospedeira de íons terras-raras em virtude do número de publicações encontrado na literatura [5, 10-12, 15, 24]. Entretanto, não há um estudo sistemático em que seja abordada a questão da influência de diferentes concentrações e calcinações nas propriedades ópticas e estruturais da matriz NaNbO_3 dopadas com íons terras-raras.

Diante disso, nesta dissertação sintetizamos nanocristais de niobato de sódio dopados com íons de Er^{3+} e Yb^{3+} e investigamos os efeitos da concentração dos íons e calcinação da síntese nas propriedades estruturais, morfológicas, vibracionais e ópticas.

A dissertação está organizada em 5 capítulos principais. O primeiro capítulo é uma introdução geral do assunto abordado, bem como o objetivo. O segundo capítulo, é a revisão teórica, está dividido em cinco seções, onde serão abordadas as características dos íons terras-raras; processos de transições radiativas e não-radiativas; conversão de energia; Transferências de energias; descrição básica das técnicas de caracterização e por fim, uma breve introdução às características das nanopartículas de NaNbO_3 . O terceiro capítulo descreve os procedimentos

experimentais de cada técnica usada. Em seguida, temos o quarto e o quinto capítulos com os resultados e discussões das investigações estruturais e luminescentes, respectivamente. E por fim, o sexto capítulo, contendo a conclusão e as perspectivas futuras desta dissertação.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Íons terras-raras e suas propriedades

Os terras-raras é um conjunto de 17 átomos da tabela periódica. São eles: Escândio (Sc), Ítrio (Y) e os lantanídeos-Ln [Lantânio (La), Cério (Ce), Praseodímio (Pr), Neodímio (Nd), Promécio (Pm), Samário (Sm), Európio (Eu), Gadolínio (Gd), Térbio (Tb), Disprósio (Dy), Hólmio (Ho), Érbio (Er), Túlio (Tm), Itérbio (Yb) e Lutécio (Lu)] com base nos relatórios da IUPAC² [25].

A origem histórica do nome “terras-raras” está intimamente ligada à descoberta desses elementos. Na crosta terrestre eles são obtidos como óxidos, ou seja, minerais puros de terras-raras não existem. Os gregos antigos definiam *terras* como materiais que não poderiam ser mais alterados quando bombardeados por calor, e essa definição se encaixava perfeitamente nesses óxidos. Geralmente o termo raro está relacionado com o conceito de "dificuldade de se obter", aplicando este termo aos elementos químicos, estaríamos pensando que a abundância relativa na natureza destes é muito pequena. Entretanto, a origem do termo *rara* refere-se à dificuldade em obter tais elementos na sua forma pura. De fato, a abundância de qualquer um dos elementos terras-raras é maior que a da prata [26].

Os lantanídeos no estado trivalente (Ln^{3+}), são caracterizados por apresentarem a subcamada 4f semi-preenchida de elétron com a camada fechada $5s^25p^6$ mais externamente totalmente preenchida. Uma consequência deste efeito é que seus níveis de energia sofrem uma influência muito pequena do meio ao seu redor. Ou seja, perturbações externas, por exemplo, o campo cristalino ou um campo elétrico externo apresentam pouca influência nos níveis de energia da camada 4f. Assim, espectros ópticos de fluorescência e absorção no infravermelho, visível e ultravioleta, resultantes de transições eletrônicas dentro da camada 4f sofrem pouca influência de interações externas. Com essa propriedade importantíssima os Lantanídeos no estado trivalente são bastante utilizados em aplicações fotônicas, uma vez que os mesmos apresentam linhas espectrais no campo óptico, por exemplo, infravermelho próximo e visível [1].

² União Internacional de Química Pura e Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry*)

Outro ponto curioso para os lantanídeos é a presença da contração lantanídica. Isto é, a medida que a carga do núcleo aumenta, os elétrons de valência tendem a ser atraídos para mais perto do núcleo e os átomos tendem a ficar menores com o aumento do número atômico, como podemos ver na tabela 1. Isto é devido à blindagem fraca fornecida pela camada 4f.

Como um exemplo, a distribuição eletrônica do Érbio em seu estado neutro é: $\text{Er}_{68} \rightarrow 1s^2, 2s^2, 2p^2, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}, 4p^6, 5s^2, 4d^{10}, 5p^6, 6s^2, 4f^{12}$. Os primeiros subníveis de energias ocupados são os mesmos ocupados pelo gás nobre xenônio (Xe) e, dessa forma, a representação simplificada da distribuição do érbio é $\text{Er}_{68} \rightarrow [\text{Xe}]6s^2 4f^{12}$, e no estado trivalente³ é $\text{Er}^{3+} \rightarrow [\text{Xe}]4f^{11}$. Todos os íons lantanídeos trivalentes apresentam a forma: $[\text{Xe}]4f^N$, onde N varia de 0-14, como mostra a tabela 1.

Tabela 1-Configuração eletrônica dos lantanídeos no estado trivalente. O termo [Xe] resume a configuração eletrônica do gás nobre Xenônio, dada por: $[\text{Xe}] = 1s^2, 2s^2, 2p^2, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}, 4p^6, 5s^2, 4d^{10}, 5p^6$.

Distribuição eletrônica				
Nº Atômico	Nome (Ln)	Dist. Eletrônica Ln	Ln^{3+}	Raio Ln^{3+} (Å)
57	Lantânio (La)	$[\text{Xe}]6s^2 5d^1$	$[\text{Xe}]4f^0$	1,060
58	Cério (Ce)	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^1 5d^1$	$[\text{Xe}]4f^1$	1,034
59	Praseodímio (Pr)	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^3$	$[\text{Xe}]4f^2$	1,013
60	Neodímio (Nd)	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^4$	$[\text{Xe}]4f^3$	0,995
61	Promécio (Pm)	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^5$	$[\text{Xe}]4f^4$	0,98
62	Samário (Sm)	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^6$	$[\text{Xe}]4f^5$	0,964
63	Európio (Eu)	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^7$	$[\text{Xe}]4f^6$	0,950
64	Gadolíneo (Gd)	$[\text{Xe}]6s^2 4f^7 5d^1$	$[\text{Xe}]4f^7$	0,938
65	Térbio (Tb)	$[\text{Xe}]6s^2 4f^9$	$[\text{Xe}]4f^8$	0,923
66	Disprósio (Dy)	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{10}$	$[\text{Xe}]4f^9$	0,908

³ Podemos encontrar íons terras-raras em outros estados de oxidação, porém, o que apresenta maior estabilidade química é a configuração trivalente (Ln^{3+}).

67	Hólmio (Ho)	[Xe]6s ² 4f ¹¹	[Xe]4f ¹⁰	0,894
68	Érbio (Er)	[Xe]6s ² 4f ¹²	[Xe]4f ¹¹	0,881
69	Túlio (Tm)	[Xe]6s ² 4f ¹³	[Xe]4f ¹²	0,869
70	Itérbio (Yb)	[Xe]6s ² 4f ¹⁴	[Xe]4f ¹³	0,858
71	Lutécio (Lu)	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹	[Xe]4f ¹⁴	0,848

Fonte: adaptado. CHEN, X, et al (p.2, 2014) [28]

Uma consequência experimental observada devido à blindagem da camada *4f* dos Ln³⁺ é que os espectros ópticos fluorescente e de absorção dos Ln³⁺ não sofrem efeitos significativos com relação à matriz hospedeira. Obviamente, há uma largura de linha espectral mais acentuada quando os centros ópticos são incorporados em matrizes vítreas em comparação com matrizes cristalinas (larguras de linhas bem estreitas). Essa diferença está relacionada com a uniformidade do campo cristalino presente na matriz cristalina aplicada em cada íon, ao contrário do que acontece na matriz vítrea, que cada íon sofre uma perturbação de forma distinta produzida pelo campo elétrico da vizinhança [29].

A tabela 2 apresenta os níveis de energia do íon Er³⁺ quando livre [30] e dopado em LaF₃[30], LaCl₃ [31], Cs₃Lu₂Cl₉ [32], Y₂O₃ [30], Y₃Al₅O₁₂ [33]. Estes trabalhos mostram que a energia de cada nível quase não muda para diferentes matrizes hospedeiras em relação ao íon livre. A diferença dos níveis geralmente é de 100 cm⁻¹, e para alguns casos observamos ser cerca de 200 cm⁻¹.

Tabela 2-Níveis de energia do íon Er³⁺, com suas respectivas energias em cm⁻¹, dopado em diferentes matrizes cristalinas.

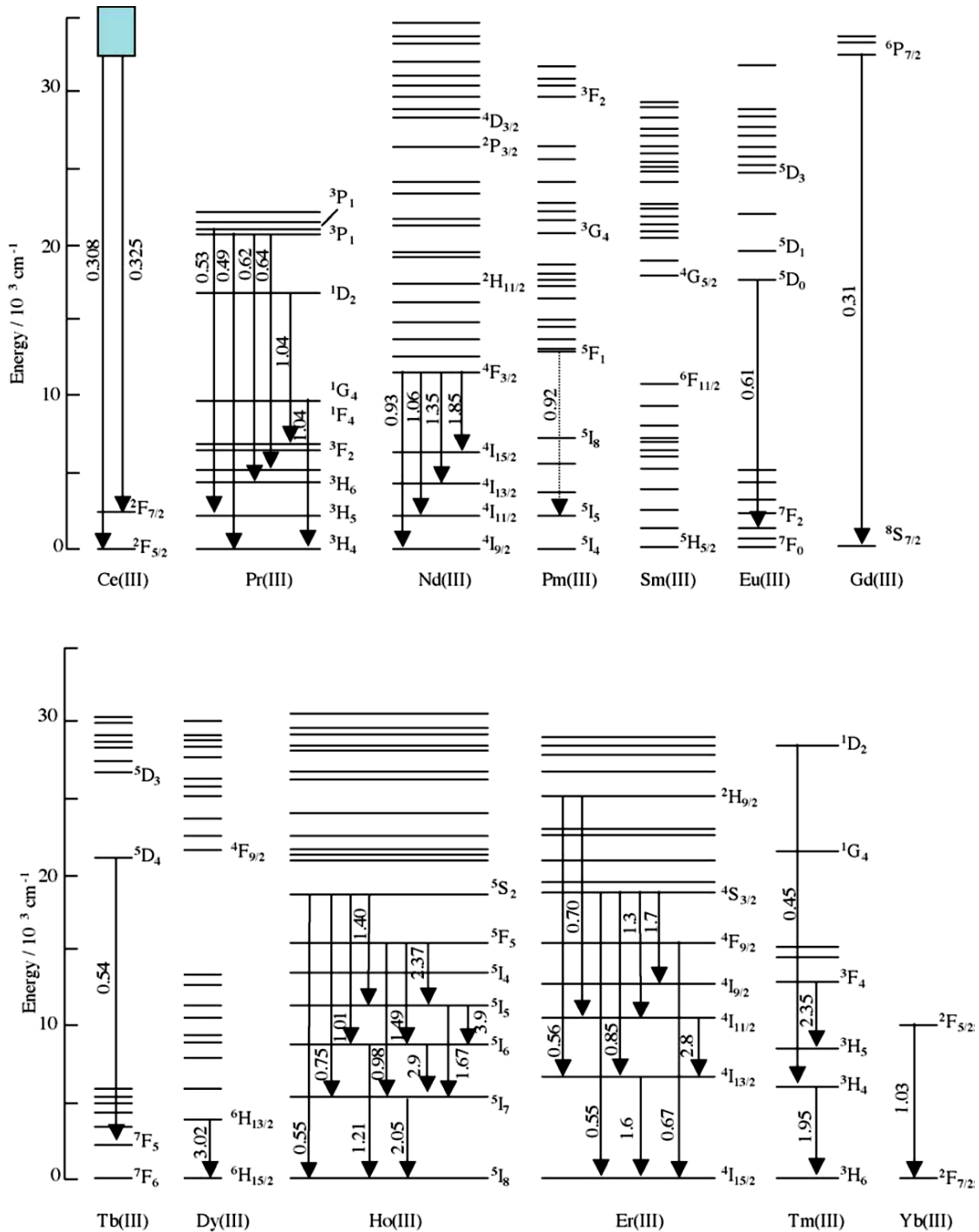
Níveis	Er ³⁺ livre	LaF ₃	LaCl ₃	Cs ₃ Lu ₂ Cl ₉	Y ₂ O ₃	Y ₃ Al ₅ O ₁₂
⁴ I _{15/2}	0	0	0	0	0	0
⁴ I _{13/2}	6485	6480	6482	6465	6458	6470
⁴ I _{11/2}	10123	10123	10112	10078	10073	10090
⁴ I _{9/2}	12345	12350	12352	12300	12287	12312

${}^4\mathbf{F}_{9/2}$	15182	15235	15177	15091	15071	15129
${}^4\mathbf{S}_{3/2}$	18299	18353	18290	18142	18072	18166
${}^2\mathbf{H}_{11/2}$	19010	–	–	18944	18931	18980
${}^4\mathbf{F}_{7/2}$	20494	20492	20407	20292	20276	20348
${}^4\mathbf{F}_{5/2}$	22181	22161	22066	21939	21894	21992
${}^4\mathbf{F}_{3/2}$	22453	22494	22407	22301	22207	22370
${}^2\mathbf{H}_{9/2}$	24475	24526	24453	24339	24304	24368
${}^4\mathbf{G}_{11/2}$	26376	26368	26257	26116	26074	26166
${}^2\mathbf{G}_{9/2}$	27319	27412	–	27097	–	–

Fonte: autor da dissertação

Uma vez entendido que a matriz hospedeira não influencia fortemente nos níveis emissores dos Ln^{3+} , é interessante mostrar os resultados obtidos por G. H. Dieke e H. M. Crosswhite [34], onde montaram um diagrama dos níveis de energias dos Ln^{3+} dentro do intervalo de $0\text{-}40 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Com esse resultado podemos ter uma boa referência sobre os níveis eletrônicos da camada 4f dos íons lantanídeos trivalentes. Os níveis de energias para alguns íons lantanídeos são mostrados na figura 1.

Figura 1-Níveis de energia da camada $4f$ dos íons lantanídeos no estado trivalente.



Fonte: Adaptado. NUÑES, P. I. P. (p. 25, 2011) [35].

A interação entre fótons e matéria acontece porque os fótons são partícula e onda ao mesmo tempo. O comportamento de onda é caracterizado por apresentar campos elétricos e magnéticos perpendiculares entre si oscilando no tempo. Dessa forma, quando um fóton é absorvido a energia é transferida para um elétron, que em seguida pode ser promovido para um orbital energeticamente maior. A interação do campo eletromagnético com o elétron acontece

com “operadores” ligados à natureza da luz: Operadores dipolo elétrico \vec{P} (paridade ímpar com uma transformação de paridade), dipolo magnético \vec{M} (paridade par com uma transformação de paridade) e quadrupolo magnético \vec{Q} [28].

Em geral a interação predominante em uma transição eletrônica é por dipolo elétrico [35]. No entanto, pela regra de seleção de paridade, ou simplesmente regra de Laporte [36], transições entre estados com funções de onda de mesma paridade ($4f \rightarrow 4f$) seriam proibidas por dipolo elétrico. Mas, espectros de absorção e de fluorescência são, de fato, obtidos experimentalmente o que, em princípio, seria contra a regra de Laporte. Com esta interrogação, em 1962 dois pesquisadores B. R. Judd [37] e G. S. Ofelt [38] realizaram estudos analíticos sobre o efeito da mistura de estados de paridade oposta nas probabilidades de transições juntamente com as regras de seleção. Judd e Ofelt concluíram que as transições de dipolo elétrico dentro da camada $4f$ de um íon terra rara são permitidas se o entorno do íon não for centrossimétrico, onde definem que as transições são observadas via *dipolo elétrico forçado* com mistura dos estados da configuração $4f^n$ com o da configuração $4f^{n-1}5d$, de maneira que a paridade dos estados $4f^n$ não é bem definida, fazendo com que as transições possam ocorrer. Uma descrição mais detalhada da quebra de paridade da função de onda pode ser encontrada nos artigos citados.

Como vimos, as propriedades ópticas dos íons Ln^{3+} não são afetadas fortemente pelo campo cristalino ou por energias de fônons da matriz hospedeira. Entretanto, seu efeito não é desprezível, uma vez que os níveis de energias da camada $4f$ podem ser desdobrados por efeito Stark [36], mostrando os experimentos que a diferença entre os níveis desdobrados não é muito discrepante, e isto faz com que o termo do campo cristalino seja tratado com uma pequena perturbação nos níveis de energias.

Levando em conta que as outras camadas mais internas e externas à $4f$ são esfericamente simétricas, seus efeitos sobre os elétrons da camada $4f$ são os mesmos, acarretando em influências desprezíveis para as posições dos níveis de energia da camada $4f$ [27, 29, 35]. O Hamiltoniano que determina os níveis de energia da camada $4f$ é dado por [30]:

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z^* e^2}{r_i} + \sum_{i=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{S}_i \cdot \vec{L}_i \quad (1)$$

em que, para a camada 4f (número máximo de elétrons é 14), $N=1,2,3,\dots, 14$. Z^*e é a carga nuclear efetiva, r_j é a distância que liga o núcleo e o elétron e_i , r_{ij} é a distância entre pares de elétrons i e j , \vec{S}_i e \vec{L}_i representam o momento angular de spin e momento angular orbital do i -ésimo elétron, respectivamente. A função $\xi(r_i)$ representa o acoplamento spin-órbita, dada por:

$$\xi(r_i) = \frac{\hbar^2}{2m_e c^2 r_i} \frac{d}{dr_i} U(r_i) \quad (2)$$

onde m_e é a massa do elétron, c é a velocidade da luz e $U(r_i)$ é o potencial sob o qual o elétron está se movendo.

Esse é um típico problema de aproximação de campo central, onde é lançado mão de que os elétrons movem-se independentemente em um potencial de simetria esférica formado pela superposição do potencial devido a carga nuclear efetiva e pelo potencial médio de todos os outros elétrons [27]. O primeiro termo do Hamiltoniano representa a energia cinética dos elétrons na camada 4f. O segundo termo é referente a interação de Coulomb entre o elétron e a carga nuclear efetiva sentida por ele. Com a simetria radial apresentada nos dois primeiros termos da equação 1, nenhuma degenerescência dentro da configuração dos elétrons da camada 4f é removida e, dessa forma, todos os estados da camada 4f apresentam a mesma energia. Estes dois termos podem ser agrupados em um termo que chamaremos de H_0 .

Os dois últimos termos da equação 1 estão associados à interação mútua Coulombiana repulsiva entre os elétrons ($H_{elétrons}$) da camada 4f e interação spin-órbita ($H_{spin-órbita}$), que está intimamente ligada a interação do momento de dipolo magnético do spin e momento angular orbital (campo magnético interno do átomo). Estes são os responsáveis para dar origem a estrutura dos níveis de energia dos elétrons 4f (removendo a degenerescência). Dessa forma, o hamiltoniano fica escrito da forma:

$$\mathcal{H} = H_0 + H_{elétrons} + H_{spin-órbita} \quad (3)$$

Duas abordagens podem ser tomadas já que $H_{elétrons}$ e $H_{spin-órbita}$ são os responsáveis para dar origem aos níveis de energias da camada 4f. A primeira delas é quando a condição $H_{elétrons} \gg H_{spin-órbita}$ é satisfeita e, neste caso, é dado o nome de acoplamento Russel-Saunders. Neste regime a interação é considerada como uma perturbação sobre as estruturas dos níveis de energia. Podemos também obter o outro regime, no qual $H_{spin-órbita} \gg H_{elétrons}$, ou seja, a interação mútua é pequena comparada com a interação spin-órbita, e neste

caso, chamamos de acoplamento j-j. Especificamente para os Lantanídeos, os termos $H_{spin-órbita}$ e $H_{elétrons}$ são da mesma ordem de grandeza e, portanto, o acoplamento é do tipo intermediário [30].

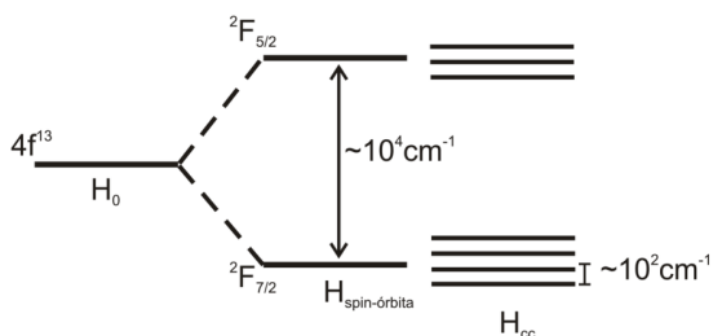
Cada elétron da camada $4f$ apresenta número quântico orbital 3 e número quântico de spin $1/2$ e $-1/2$. Os estados de energias são obtidos ao especificar o momento angular orbital total (\vec{L}) e momento angular total de spin (\vec{S}), onde se define o momento angular total \vec{J} (geral) sendo o acoplamento entre \vec{L} e \vec{S} , dado por $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. Com isso, usa-se a notação espectroscópica $^{2S+1}L_J$, onde L é o número quântico que assume os valores discretos $0, 1, 2, 3, \dots$, nomeados por letras (S, P, D, F, G, H, I...). O número quântico J está relacionado ao momento angular total, e é dado pelo conjunto de valores resultantes da soma vetorial de $\vec{L} + \vec{S}$, dados por $|L - S| \leq J \leq L + S$ [39]. O termo $2S + 1$ é chamado de multiplicidade de spin. O campo cristalino por sua vez, desdobra os níveis de energia da camada $4f^n$ em subníveis, sendo a quantidade de desdobramentos $J + 1/2$ (se n for ímpar) e $2J + 1$ (se n for par) [39].

Por simplicidade, vamos exemplificar as definições anteriormente citadas com o terra-rara Yb^{3+} . Este terra-rara apresenta a configuração eletrônica simplificada comparado com os demais íons, porém, irá nos ajudar bastante para entender como acontecem as nomenclaturas espectroscópicas dos níveis de energias.

Como vimos na tabela, a configuração eletrônica é dada por $[Xe]4f^{13}$, ou seja, falta um elétron para completar o orbital $4f$ (número de elétrons máximo na camada f é 14). Neste sentido, há um buraco ativo nesta camada e graças a ele vamos tratar este problema como de um único elétron. A camada f tem número quântico azimutal $l = 3 = F$, dessa forma, o número quântico magnético pode assumir os valores: $m_l = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$. O elétron apresenta número quântico de spin $S = 1/2 \rightarrow m_s = 1/2$ e $-1/2$ e assim, a multiplicidade de spin, que é dada por $2S+1$, é igual **2**. Com estes dados já podemos obter a notação espectroscópica. Sem levar em conta o acoplamento spin-órbita, a notação do nível é então 2F . Ao introduzir o acoplamento spin-órbita, os valores que o número quântico J pode assumir são $L - S = 3 - 1/2 = 5/2$ e $L + S = 3 + 1/2 = 7/2$, ou seja, com o acoplamento spin-órbita obtemos os níveis $^2F_{7/2}$ e $^2F_{5/2}$. Segundo a regra de Hund [39], para níveis com a mesma multiplicidade e mesmo número quântico L e a quantidade de elétrons sendo mais que a metade da quantidade máxima permitida no orbital, o nível mais energético é aquele que apresentar menor número quântico de momento angular total J . Com isso, em termo energético, $^2F_{5/2} \geq ^2F_{7/2}$.

Resta-nos incluir o termo da interação do Yb^{3+} com o campo cristalino. A interação com a vizinhança faz com que os níveis de energias se desdobrem em $J+1/2$, resultando nos seguintes desdobramentos para o nível ${}^2F_{7/2}$: $7/2 + 1/2 = 4$ Para o nível ${}^2F_{5/2}$ o efeito Stark induz $5/2 + 1/2 = 3$ desdobramentos, como vimos experimentalmente na tabela 2. A maioria dos subníveis de energias apresenta diferença com ordem de grandeza não muito maior que 100 cm^{-1} . A figura 2 mostra o diagrama esquemático para os níveis de energias do Yb^{3+} com os desdobramentos causados pela interação do campo cristalino com o íon.

Figura 2-Desdobramentos da configuração $4f^{13}$ (Yb^{3+}) devido aos efeitos dos diferentes termos da equação 1.



Fonte: Autor, 2015.

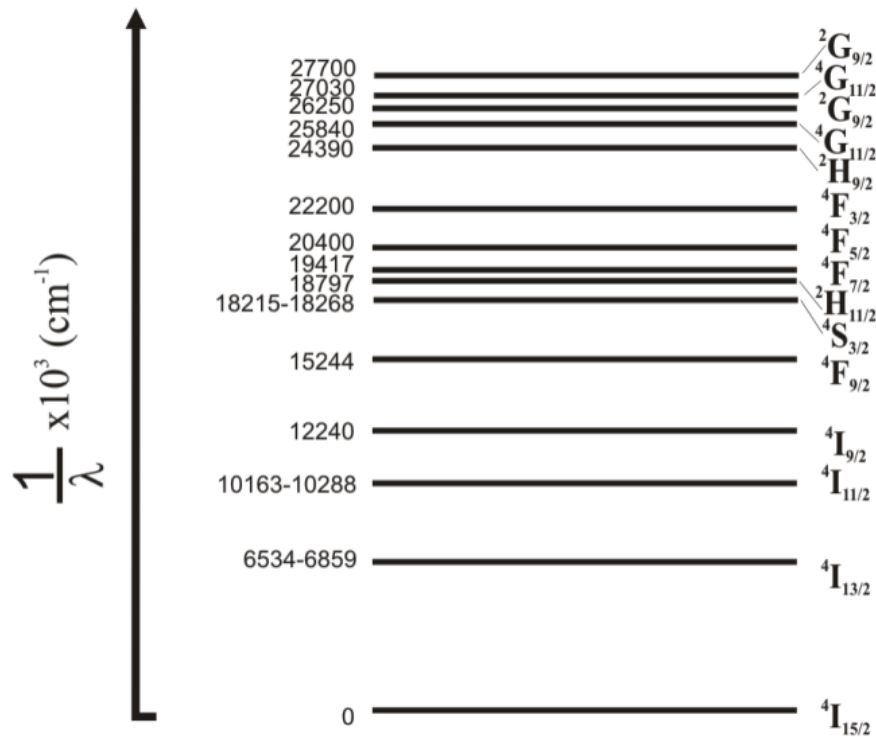
2.1.1. O íon de Érbio

O terra-rara Er^{3+} é amplamente estudado em diferentes meios (amorfo e cristalino) para aplicações fotônicas. A configuração eletrônica no estado trivalente é $[\text{Xe}]4f^{11}$, tendo então um grande número de possibilidades de níveis eletrônicos. Dentre os níveis de energias, os que mais ganham destaque são os níveis ${}^4I_{13/2}$, ${}^4F_{9/2}$, ${}^4S_{3/2}$, ${}^2H_{11/2}$, que ao realizar uma transição para o estado fundamental emitem respectivamente em torno dos comprimentos de ondas 1550, 665, 550 e 532 nm. A figura 3 mostra os níveis de energias encontrados no íon trivalente Er^{3+} dopados em cristais de LiNbO_3 [40].

As emissões do Érbio são almejadas em várias aplicações e a centrada em 1550 nm é de grande interesse para a indústria de telecomunicações [41, 42]. O motivo para tanto interesse é baseado na total sincronia do amplificador óptico com o comprimento de onda que transporta informações pelas redes de fibras ópticas. Os amplificadores ópticos usados na rede de telecomunicação operam em 1550 nm e os cabos de fibra óptica apresentam a menor atenuação

possível do sinal neste comprimento de onda, ou seja, um sinal com comprimento de onda em 1550 nm se propagando nessa fibra não sofrerá os efeitos da dispersão e, dessa forma, o sinal é transmitido por longas distâncias sem perdas significativas. Outras potenciais aplicações tecnológicas são, por exemplo, lâmpadas fluorescentes, displays, laser, amplificadores ópticos, etc [42].

Figura 3-Níveis de energia do terra-rara Er^{3+} em cristais de Niobato de Lítio LiNbO_3 [40].



Fonte: adaptado. FENG, R. Y et al. (p. 26, 1995)[40]

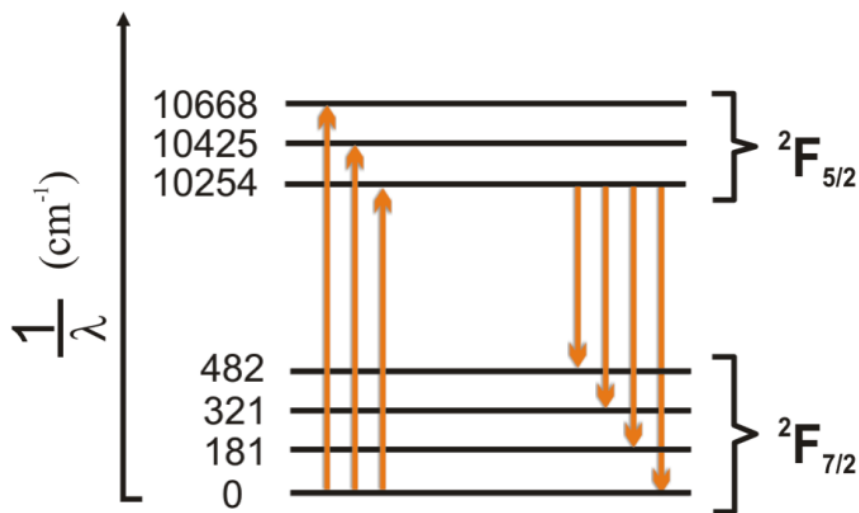
2.1.2. O íon de Itérbio

O terra-rara trivalente Yb^{3+} é possivelmente o íon terra-rara mais utilizado como doador de energia para outros íons. A escolha de íons doadores se dá basicamente por esses possuírem grande absorção e suas emissões apresentarem energias correspondentes às absorções dos emissores/aceitadores. Dentre os íons terras-raras, o Itérbio é o mais indicado, uma vez que ele apresenta seção de choque relativamente grande quando comparada com as dos demais íons [16]. Outra característica diferenciada é a simples configuração eletrônica que este íon

apresenta: apenas um estado excitado separado do estado fundamental por aproximadamente 10000 cm^{-1} , mesmo levando em consideração os desdobramentos Starks. A figura 4 mostra o diagrama de níveis de energia para o Yb^{3+} em vidro fluorozirconato do tipo ZBLANP [43].

Com esta simplicidade de níveis, este íon é isento de relaxações cruzadas e absorção de estado excitado [29]. Como mencionado, ele é usado insistentemente como íon doador para outros íons terras-raras, como no caso desta dissertação, onde usamos o Er^{3+} . Esse aspecto de “doador universal” surge devido ao seu estado excitado $^2F_{5/2}$ apresentar praticamente a mesma energia ou bem próximo de vários íons terras-raras, por exemplo, Er^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , etc; e principalmente por suas seções de choque de absorção e emissão serem muito altas e também por ele possuir um espectro de emissão muito largo.

Figura 4- Esquema de níveis de energias do Yb^{3+} dopado em vidros fluorozirconato ZBLANP.



Fonte: Adaptado. GANG LEI, J. E, et al. (p. 1842, 1998) [43]

2.2. Transferências de energia

A emissão de um íon terra rara pode ser originada através da excitação direta por uma fonte de radiação externa (por exemplo, laser) ou através de transferências de energias de um outro íon [35]. Estes dois casos podem ser visualizados na figura 5.

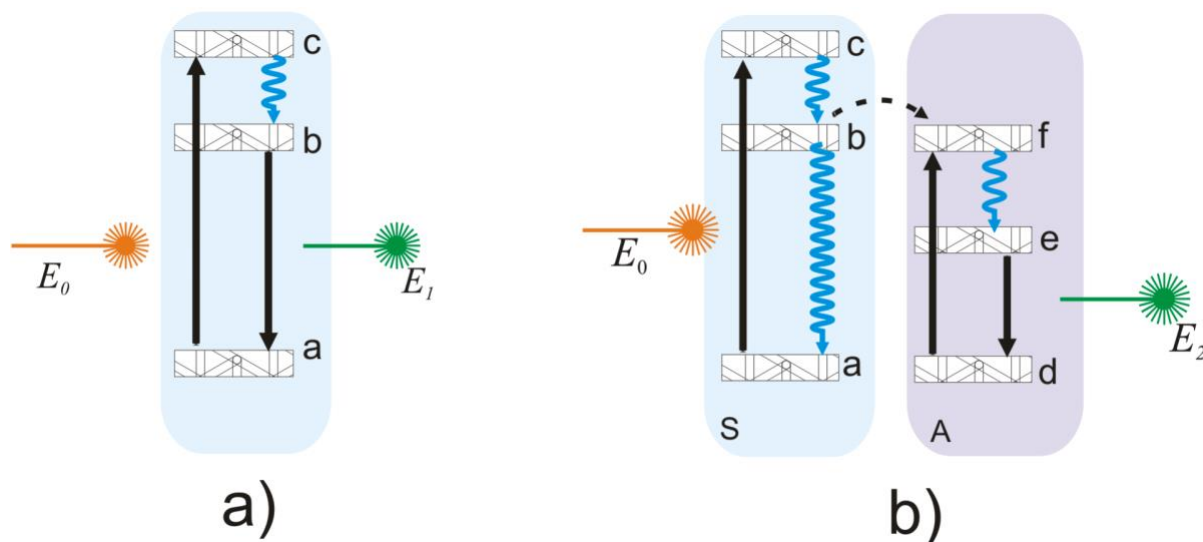
Transferências de energia entre íons TR^{3+} vizinhos, devido às interações multipolares, têm sido estudadas já há algum tempo, sendo os primeiros tratamentos sistemáticos atribuídos

à T. Förster[44] e D. L. Dexter[45]. Förster apresentou em seu artigo que a transferência de energia não radiativa de um sensibilizador (doador de energia) para um ativador (aceitador de energia) é por meio de interações dipolares (dipolo elétrico-dipolo elétrico). Então, para acontecer a transferência de energia, faz-se necessário a condição de ressonância entre as oscilações dos campos elétricos de ambos os íons, bem como a proximidade entre os níveis e as direções entre os dipolos elétricos. Para Dexter, todo processo de transferência é constituído de 5 fases:

- 1- Absorção de um fóton de energia E_0 por um sensibilizador;
- 2- Relaxação por multifônons do sensibilizador por uma quantidade, tal que a energia eletrônica disponível em uma transição eletrônica para o estado fundamental a partir do sensibilizador é E_1 , como mostrado na figura 5 (b);
- 3- transferência da energia E_1 para o ativador;
- 4- a) relaxação em torno do ativador de tal modo que a energia eletrônica disponível em uma transição seja $E_2 < E_1$. b) relaxação em torno do sensibilizador para um estado semelhante (não necessariamente idêntico) ao estado não excitado original;
- 5- Emissão de fóton de energia E_2 .

Este procedimento está compreendido na figura 5. Inicialmente, o fóton de energia E_0 é absorvido sem assistência de fônons da rede (excitação ressonante), uma vez que a energia de excitação é exatamente a mesma entre os níveis eletrônicos envolvidos $a \rightarrow c$. No nível c , a rede pode vibrar fazendo com que multifônons sejam utilizados para que o íon relaxe para o estado fundamental ou para outro nível intermediário, bem como emitir um fóton na transição $c \rightarrow a$. No esquema da figura, mostra-se o caso de relaxamento para um nível intermediário b . Neste nível, o íon ao retornar para o estado fundamental emite um fóton de energia E_1 .

Figura 5- Esquematização do processo de excitação (a) direta por uma fonte externa e (b) por transferência de energia. À esquerda temos o íon sensibilizador (S) e à direita o íon ativador (A). Os índices a, b, c, d, e, f nomeiam os níveis eletrônicos.



Fonte: Autor, 2015.

Considere agora que este íon está próximo a um outro íon (ativador). Nesta situação, a energia do nível b do íon sensibilizador pode ser transferida para o nível f do íon ativador, ou seja, deixando o íon ativador excitado, como mostrado na figura 5 (b). Ao transferir energia o íon sensibilizador é relaxado para o estado fundamental sem emitir radiação. Em se tratando do íon ativador, o mesmo pode apresentar relaxação por multifônons e/ou emitir um fóton. No exemplo citado, o íon relaxa não radiativamente do nível “f” para o nível “e”, logo após segue um processo radiativo, ou seja, uma transição $e \rightarrow d$ emitindo um fóton de energia E_2 .

O processo de transferência de energia está sendo bastante utilizado para melhoramento de emissão de materiais luminescentes e lasers. Geralmente alguns íons por si só são ineficientes devido a sua fraca banda de absorção, sendo então resolvido o problema com a adição de um íon sensibilizador de banda de absorção relativamente alta e larga, para que o processo de transferência de energia ocorra eficientemente e, assim, o íon ativador emita sua fluorescência característica [46]. A transferência de energia mostrada na figura 5 (b) trata do caso ressonante, ou seja, quando os níveis envolvidos na transferência apresentam superposição da banda de absorção do ativador com a banda de emissão do sensibilizador (acontece com o par $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$). Isto implica que não há perdas para o meio uma vez que fônons da matriz hospedeira não participam da transferência.

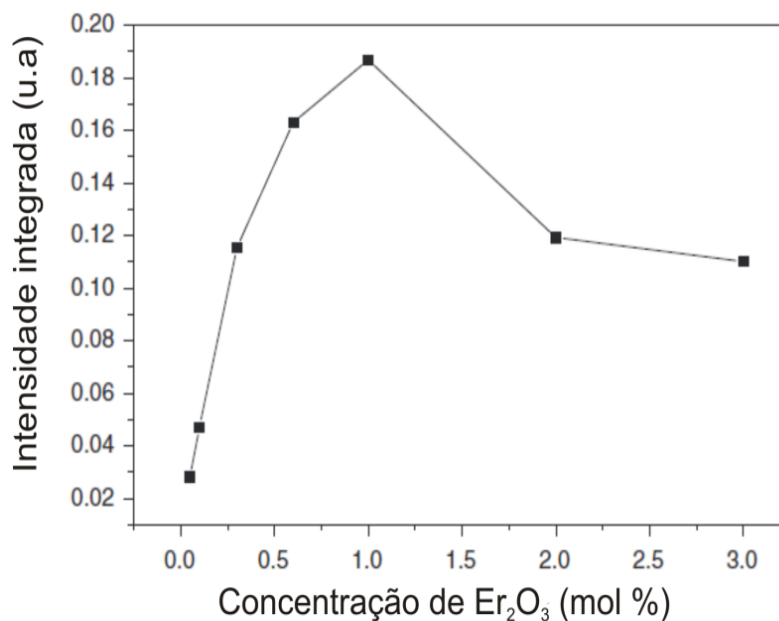
O processo não radiativo assistido por multifônons surge quando se quer excitar um sistema atômico cuja diferença de energia entre os níveis em interesse não é exatamente igual à energia do fóton de excitação, de modo que para realizar tal excitação os fônons entram em

ação. Outra forma de obter relaxação por multifônons é quando a matriz hospedeira apresenta alta energia de fônons, possibilitando que um íon relaxe de um estado excitado para o estado fundamental sem emissão de fótons. Se a energia de excitação é menor/maior do que o *gap* de energia entre os níveis, a matriz hospedeira vibra de forma específica fornecendo/recebendo fônons para complementar/diminuir a/o falta/excesso de energia [47-51]. Portanto, fica claro que a matriz hospedeira poderá servir como agente mediador para que determinadas emissões sejam obtidas. Naturalmente, percebe-se que a matriz hospedeira não pode apresentar altas energias de fônons, pois, caso isso ocorra, emissões de interesse poderão também ser comprometidas em forma de vibração (calor) mediante a assistência de fônons.

2.2.1. Efeito da supressão (*quenching*) da luminescência.

Espera-se que ao aumentarmos a concentração de centros luminescentes em um dado material a intensidade de emissão aumente, justamente por causa da dependência que a intensidade de emissão tem com a concentração do dopante luminescente presente na amostra. Porém, isto não é em geral verdadeiro e, de fato, a intensidade de emissão cresce com a concentração de íons emissores até certo ponto. A partir desta concentração (concentração de *quenching*) não se observa mais o crescimento da intensidade de emissão, ao contrário, observa-se uma queda acentuada à medida que aumentamos a concentração. Para exemplificar este fato podemos citar o trabalho de Shixun Dai e colaboradores [51] em que estudaram a influência da concentração do íon Er^{3+} em vidros teluretos. Na figura 6 encontra-se o gráfico da intensidade de emissão *versus* a concentração do dopante, indicando o efeito *quenching*.

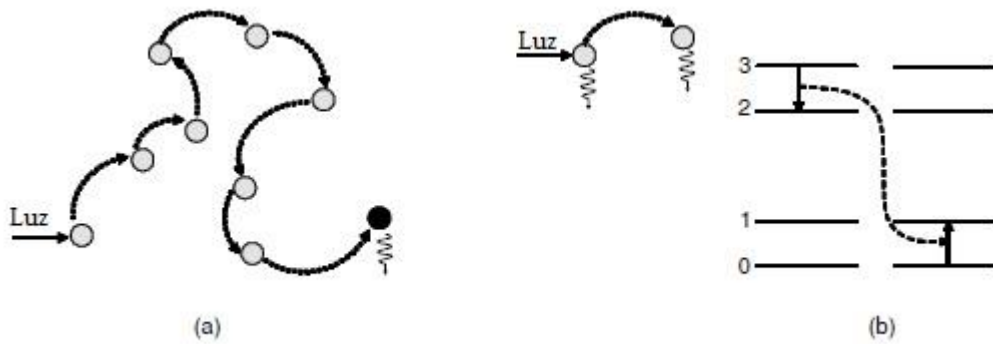
Figura 6-Dependência da intensidade de emissão em 1500 nm de amostra vítrea telureto contendo Er_2O_3 [51].



Fonte: adaptado, SHIXUN, D. et al (p. 41, 2006) [51].

O *quenching* de luminescência surge com a alta eficiência da transferência de energia na medida em que a distância média de separação dos íons é reduzida significativamente. Dois mecanismos são atribuídos para que ocorra *quenching* de luminescência. Primeiramente, podemos citar que com a proximidade dos centros emissores e alta eficiência de transferência de energia, a energia pode migrar (migração de energia) de íon para íon antes que um fóton seja emitido (luminescência) ou até que esta energia alcance uma impureza ou defeito no hospedeiro e assim seja dissipada com assistência de fônons [46, 52]. Também pode acontecer a relaxação cruzada (RC). Neste caso, dois íons próximos trocam suas energias [29]. O termo cruzado está relacionado com o fato que um íon sofre uma relaxação para um nível de energia mais baixo, enquanto o outro é promovido para um nível de energia mais alto e ao final do processo ambos os íons estão em níveis emissores intermediários [35, 46, 52]. A figura 7 mostra esquematicamente os dois processos citados.

Figura 7-Esquema dos mecanismos de *quenching* da luminescência por concentração de centros luminescentes. a) representa o processo de migração de energia entre uma série de sensibilizadores, onde o círculo em preto representa um centro que dissipa a energia de forma não radiativa. b) representa o processo de relaxação cruzada.



Fonte: adaptado, JAQUE et al (p. 190, 2005) [46].

2.2.2. Conversão Ascendente de Energia (CAE).

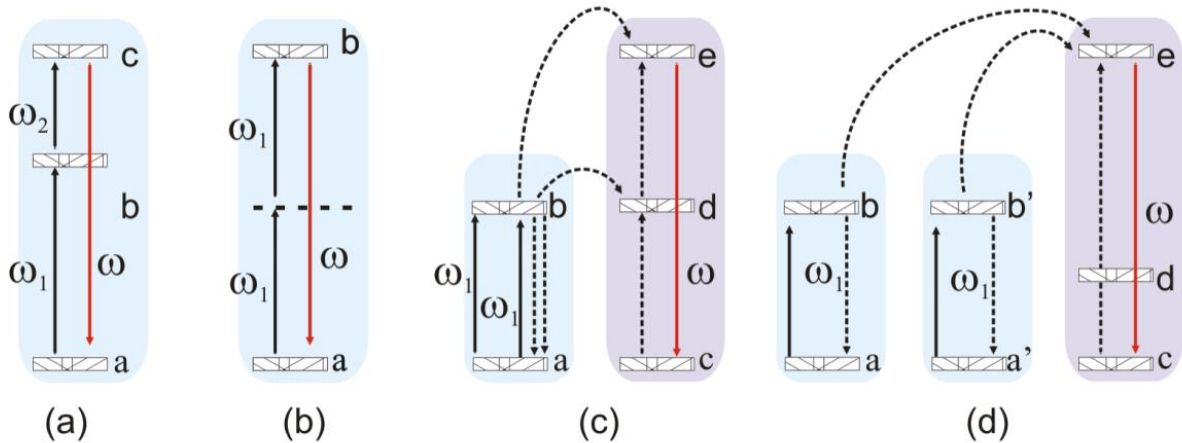
Conversão Ascendente de Energia (CAE) é o processo a partir do qual fótons de comprimento de onda menor em comparação aos de excitação, são emitidos. A CAE é um processo não linear por exigir que dois ou mais fótons sejam utilizados para dar origem a um fóton mais energético, que vão desde o infravermelho próximo (NIR), visível e até mesmo na região do ultravioleta (UV) [43].

Os trabalhos pioneiros encontrados na literatura sobre os mecanismos de geração de CAE se deve aos estudos de N. Bloembergen [53] e F. Auzel [54]. Por simplicidade iremos abordar o caso de excitação ressonante, ou seja, sem a participação de fônons. Vale ressaltar que o processo de transferência de energia é dependente da temperatura devido à interação com a rede cristalina. Por isso, na prática a absorção ou emissão de fônons é necessária, uma vez que as energias da transição entre íons envolvidos não são iguais, ou seja, não são ressonantes e requer que a energia se conserve [27].

A CAE pode acontecer por excitação direta, ou seja, absorção de estado excitado ou, de forma geral, absorção não-linear e também por transferências de energia. A figura 8 apresenta alguns mecanismos que são utilizados para explicar algumas observações experimentais. Para se obter geração eficiente de CAE, utilizando estes processos, é imprescindível que o nível intermediário seja metaestável, ou seja, possua um tempo de vida relativamente longo. Dessa forma, o sistema pode popular de forma eficiente o nível excitado mais alto. Além das propriedades citadas sobre os íons terras-raras, os níveis intermediários,

para a configuração trivalente, apresentam tempos de vida no intervalo entre 1 a 10 ms [55], tempo este razoável para que ocorra CAE com eficiência.

Figura 8-Mecanismos de CAE. a) Absorção de estado excitado (ESA); b) Absorção simultânea de dois fótons; c) Transferência de energia (TE); d) sensibilização cooperativa.



Fonte: adaptado, AUZEL, F (p. 342, 1990)[54].

Na figura 8 (a) temos o esquema para se obter CAE por absorção sequencial de dois fótons, ou, absorção de estado excitado (*Excited State Absorptions - ESA*). Inicialmente o sistema absorve um fóton de frequência ω_1 , promovendo os elétrons para o nível b. Sequencialmente, o sistema absorve outro fóton, que pode ser idêntico ao anterior ou não. Neste exemplo trata-se de outro fóton, de frequência ω_2 , de modo que o nível c seja populado. Após isso, o sistema poderá emitir um fóton com frequência ω , que por sua vez é maior que ω_1 e ω_2 . Como estamos falando do caso ressonante, $\omega \approx \omega_1 + \omega_2$. Observa-se que este fenômeno trata de apenas um íon, ou seja, é independente da concentração do íon no material [56]. Geralmente este processo apresenta eficiência superior a outros mecanismos de CAE como veremos a seguir. Podemos citar as observações de Auzel [54], que estimou a eficiência de vários processos, tais como, ESA, sensibilização cooperativa, luminescência cooperativa, geração de segundo harmônico, etc, em diferentes cristais. Para uma melhor comparação, como tais processos dependem da intensidade de excitação, a eficiência foi dividida pela intensidade e, portanto, é dada em cm^2/W .

O mecanismo denominado absorção simultânea de dois fótons⁴, ocorre quando o sistema absorve simultaneamente dois fótons de bombeio (*pump*) de frequências ω_1 , sendo promovido para o estado excitado b, de onde decai emitindo radiação por CAE, cuja frequência é ω , tal que, $\omega > \omega_1$, como mostrado na figura 8 (b). Este mecanismo é gerado quando cada fóton de bombeio não tem energia suficiente para excitar o nível superior, sendo que entre o nível excitado e o estado fundamental não há níveis de energia reais (somente virtuais⁵). Dessa forma, há uma combinação de fótons de bombeio até que a energia seja atingida, e assim simultaneamente promover a excitação. Nesta figura verifica-se que o fóton de excitação tem energia maior que o fóton emitido. Foi constatado experimentalmente com estudos de Kaiser e Garrett[57] em cristas de Fluoreto de Cálcio (CaF_2) dopados com Eu^{2+} . A eficiência quântica de CAE para este mecanismo em $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ foi estimada em $10^{-13} \text{ cm}^2/\text{W}$ [54].

Geração de CAE por sensibilização cooperativa acontece quando dois íons sensibilizadores compartilham suas energias por transferência para um íon ativador. Simplesmente estes sensibilizadores foram excitados para o nível b, que a partir deste nível ambos simultaneamente relaxam para o estado fundamental promovendo o íon ativador para estado excitado e, por isso é dado o nome cooperativa. Vale frisar que apenas um sensibilizador não é capaz por si só de excitar o íon ativador, mas na presença do efeito cooperativo esta dificuldade é sanada. Podemos citar como exemplo o trabalho de Toru Miyaxawaan e L. Dexter [58] onde calcularam a probabilidade de transferência e a interação efetiva mediante o mecanismo de sensibilização cooperativa para o par $\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$. A eficiência quântica da sensibilização cooperativa em cristais de Fluoreto de Ítrio (YF_3) co-dopados com $\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ foi obtida como sendo $\eta = 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{W}$ [54].

A intensidade da CAE geralmente tem uma dependência não-linear com a potência de excitação [59], dada por:

$$I_{CAE} = k \cdot P^n \quad (4)$$

onde I_{CAE} é a intensidade da fotoluminescência, P é a potência de excitação, k é um coeficiente relacionado com o material, e n é o número de fótons de excitação requerido para produzir a fotoluminescência CAE.

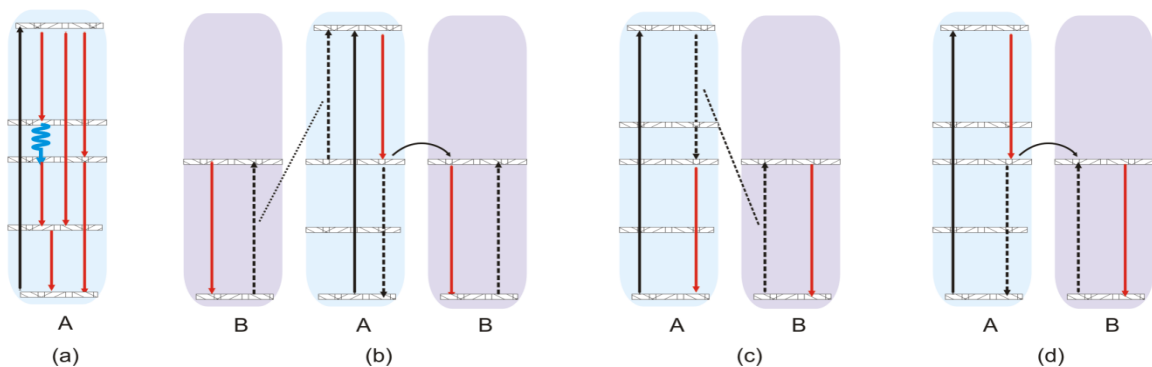
⁴ Muito conhecido na literatura por *Two-photon absorption (TPA)*.

⁵ Processos que envolvem transições entre níveis virtuais de energia são denominados de processos não-paramétricos.

2.2.3. Conversão Descendente de Energia (CDE)

A CDE é caracterizada quando um sistema óptico é excitado, por exemplo com um laser, cuja emissão é um fóton de menor energia, comparado com a energia do fóton incidente. Alguns mecanismos são estudados para promover este efeito [60]. Gera-se CDE em sistemas monodopados, bem como para sistemas com mais de uma espécie de íons, neste caso, a transferência de energia também faz gerar CDE. A figura 9 apresenta alguns deles.

Figura 9-Esquema de alguns mecanismos para geração de CDE. Setas contínuas para cima e para baixo representam absorção e emissão (em vermelho), respectivamente. Setas tracejadas representam transições sem o envolvimento de emissão de da radiação. a) *quantum cutting*. As figuras b), c) e d) representam CDE por transferência de energia.



Fonte: adaptado, B.S. Richards (p. 10, 2006).

A figura 9 a) mostra como acontece o mecanismo conhecido por *quantum cutting*. É visto como uma avalanche de fótons ou emissão em cascata. Este acontece com a participação de apenas um único íon, neste exemplo, apresentando vários níveis de energia. Inicialmente o íon é excitado para o mais alto nível energético, que após algum tempo irá desenvolver vários decaimentos sucessivos, como se fosse uma avalanche de fótons de diferentes comprimentos de ondas, e de menores frequências comparada com o fóton de excitação [60, 61]. Os outros mecanismos são produzidos por transferências de energia, sendo elas, migração de energia e/ou relaxação cruzada. Em especial, vamos dar ênfase na excitação direta por fótons e transferência de energia, seguido de relaxação por multifônons como veremos ao logo desta dissertação.

2.3. Técnicas experimentais de Caracterização

2.3.1. Difração de Raio-X

Sem dúvida alguma a técnica de caracterização estrutural de materiais sólidos mais consolidada é a difração de raio-X⁶, pois traz grandes informações quanto a estrutura interna destes materiais. Por exemplo, podemos citar que a técnica aborda a estrutura cristalina, identifica fases presentes na amostra, bem como é possível estimar o tamanho dos menores constituintes que formam a estrutura cristalina. Estes resultados são conseguidos dos difratogramas obtidos das amostras quando incidido sobre elas radiação ionizante de raio-X.

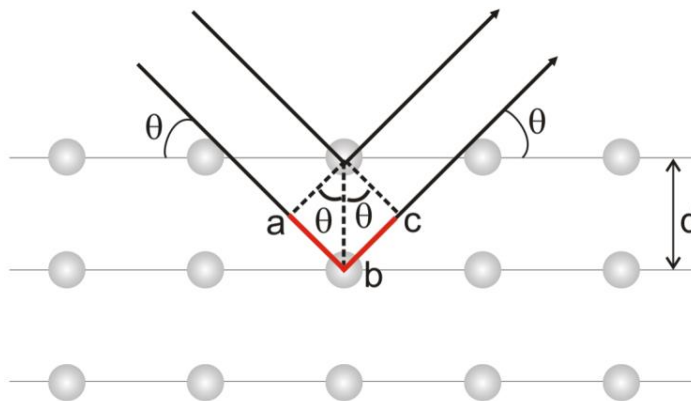
O princípio básico para se obter o difratograma é através da lei de Bragg. Esta lei está fundamentada numa equação que relaciona o ângulo da radiação incidente, a distância entre os planos dos átomos no cristal e o comprimento de onda incidente.

De forma muito simplificada para fins didáticos, um cristal pode ser entendido como uma sucessão de planos compostos por átomos formando camadas, onde de uma camada para outra temos uma distância d entre eles, que é comumente chamada de distância interplanar. Inicialmente os raios-X são direcionados para este cristal formando um ângulo θ com o plano que contém os átomos, que por sua vez apresentam uma estrutura organizacional bem definida dos átomos que a compõe [62].

O feixe é então refletido pela primeira e segunda camada (pelos átomos que são centros espalhadores). Ao recombinar estes feixes temos o efeito da difração com regiões de interferências, justamente por causa da diferença de caminho óptico entre eles. Esta descrição está mostrada na figura 10, onde a diferença de caminho óptico entre os feixes de raio-x está em vermelho.

⁶ É uma radiação eletromagnética com comprimento de onda muito pequeno, cerca de 1/10 de nanômetro, ou seja, cerca de 1000 vezes menor do que o comprimento de onda da luz visível.

Figura 10-Ilustração da lei de Bragg. d é a distância entre planos paralelos e adjacentes e θ representa o ângulo entre o feixe incidente e o plano que contém os átomos.



Fonte: Adaptado, Charles Kittel (p. 22, 2006) [62].

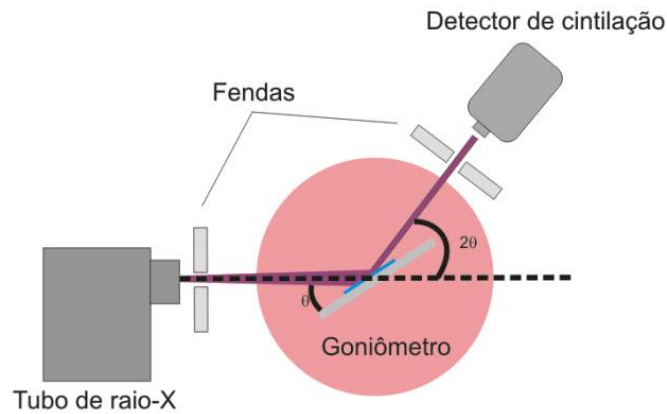
De acordo com a figura 10, a diferença de caminho óptico é $\Delta l = 2d \sin \theta$. A condição de interferência construtiva ($2\pi m$) fornece que $\Delta l = n\lambda$ e, dessa forma, a equação de Bragg é dada por:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda do feixe, d é a distância entre os planos atômicos e θ é o ângulo de incidência com relação ao plano considerado.

Basicamente, existem 3 métodos para obtenção dos difratogramas. Podemos citar o método de Laue, método do cristal rotativo e o método do pó ou de Debye-Scherrer [62]. O que muda entre eles é a forma que a medida é feita. No caso do método de Laue, varia-se o comprimento de onda dentro do espectro de raio-X mantendo a amostra imóvel. O método do cristal rotativo é baseado na incidência do raio-X, de comprimento de onda bem definido, e a amostra gira em torno de um eixo, fazendo com que os planos atômicos para diferentes orientações sejam identificados pela lei de Bragg. E por último, o método do pó, de forma parecida com o método do cristal rotativo, também requer raio-X “monocromático” e também amostra girando em torno de um eixo fixo e que todas as orientações aleatórias dos inúmeros nanocristais do pó sejam consideradas sobre todas as posições possíveis referentes a incidência do raio-X. As posições dos planos difratantes, bem como a intensidade de cada um deles, são obtidas através da rotação em 2θ do detector. Este último é mostrado esquematicamente na figura 11.

Figura 11-Ilustração do aparato de difração pelo método do pó. Goniômetro gira em torno do seu centro, bem como o detector percorrendo o ângulo de difração em 2θ . Em azul no centro do goniômetro encontra-se a amostra levemente compactada.



Fonte: Autor, 2015.

Através dos picos dos difratogramas é possível calcular o tamanho médio do cristalito⁷ que forma o cristal. O método mais utilizado é baseado na equação de Scherrer [63, 64] dada por:

$$\tau = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (8)$$

onde k é uma constante relacionada à forma do cristal, geralmente é usado 0,9 devido aos cristais apresentarem morfologia cuboidal, λ é o comprimento de onda do raio-X, β é a largura à meia altura do pico máximo de difração (o mais intenso) medido em radianos e θ é a metade do ângulo da deflexão do raio-X. A largura a meia altura apresenta uma largura adicional causada pelo próprio equipamento, esta é minimizada ao obter o difratograma de uma amostra padrão, de Silício com alto grau de pureza para que seja feita a correção do valor da largura a meia altura devido à amostra. Para isso realiza-se o seguinte cálculo:

$$\beta = \sqrt{\beta^2_{amostra} - \beta^2_{equipamento}}$$

2.3.2. Espectroscopia por transformada de Fourier (*FTIR*)

A espectroscopia no infravermelho como um todo, por exemplo, espectros de absorção, emissão e reflexão na região do infravermelho, se origina de numerosas variações de

⁷ É a menor unidade que se repete e que tem todas as características de simetria da forma organizada espacial dos átomos.

energias produzidas por transições de moléculas de um estado de energia vibracional ou rotacional para outro[65]. Para absorver a radiação na região do infravermelho, uma molécula deve sofrer uma variação no momento de dipolo durante seu movimento rotacional ou translacional. Dessa forma, quando uma molécula absorve uma dada energia no infravermelho, isso implica dizer que a frequência relacionada a esta energia é a mesma frequência de oscilação do dipolo, que por sua vez caracteriza um modo vibracional da molécula. Então, a espectroscopia no infravermelho tem por objetivo indicar compostos presentes na amostra apenas pelo espectro de absorção ou transmitância no infravermelho. Cada banda presente no espectro está associada a um determinado composto químico, como se fosse uma impressão digital, uma vez que não há dois compostos diferentes que causem o mesmo espectro de FT-IR.

2.3.3. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica óptica que pode proporcionar, em poucos segundos, informação química e estrutural de quase qualquer material, composto orgânico ou inorgânico permitindo assim sua identificação [66].

Ao incidir luz sobre centros espalhadores, boa parte da radiação espalhada apresenta a mesma frequência da luz incidente, porém, uma pequena parcela é espalhada em comprimentos de ondas ligeiramente diferentes. A luz que permanece com a mesma frequência não traz nenhuma informação relevante sobre a natureza do meio material, sendo este espalhamento chamado Rayleigh. Já o feixe com frequência ligeiramente diferente carrega informações úteis da matéria e este espalhamento é chamado Raman [65].

Os espectros Raman são adquiridos ao incidir sobre a amostra um feixe laser na região do visível ou no infravermelho próximo. Obviamente, para não causar problemas com resultados errôneos deve-se escolher a frequência do laser que esteja longe de alguma banda de absorção que a amostra possa apresentar. Nesta condição, podemos considerar que a excitação envolve um estado eletrônico não real do sistema, chamado de estado virtual [65]. O sinal Raman da amostra traz informações da energia de fônon do material. Ao incidir o laser em uma pequena parcela da amostra o laser é espalhado de forma elástica e inelástica. O sinal Raman é retirado do espalhamento inelástico (espalhamento raman) da luz. A frequência do espalhamento Raman pode ser maior (Espalhamento Stokes) e menor (espalhamento anti-

Stokes) esses espalhamentos são oriundos da perturbação que os modos vibracionais do material causa na frequência de oscilação do laser.

2.3.4. Luminescência

A luminescência é, em alguns aspectos, entendida como o processo inverso da absorção. Por exemplo, em um sistema atômico de dois níveis os elétrons deslocam-se para o estado excitado depois da absorção de fótons de frequência bem determinadas. Naturalmente, os elétrons podem retornar ao estado fundamental por emissão espontânea de fótons. Este processo de desexcitação é chamado de luminescência. No entanto, a absorção de fótons é apenas um dos vários mecanismos existentes pelos quais um sistema atômico pode ser excitado. De um modo geral, a luminescência é a emissão de fótons de um sistema que é excitado por alguma forma de energia[39]. A Tabela 1.2 lista os tipos mais importantes de luminescência de acordo com a excitação.

Tabela 3-Tipos de luminescências.

Tipo de Luminescência	Mecanismo de Excitação
<i>Fotoluminescência</i>	<i>Luz</i>
Catodoluminescência	Elétrons
Radioluminescência	Raios-x, $-\alpha$, $-\beta$ ou raios- γ
Termoluminescência	Calor
Eletroluminescência	Campo elétrico ou corrente
Triboluminescência	Energia mecânica
Sonoluminescência	Ondas sonoras em líquidos
Quimioluminescência/Bioluminescência	Reações químicas

Fonte: Adaptado. JAQUE et al (2005, p. 17)[46]

A fotoluminescência é formalmente dividida em duas categorias chamadas de fluorescência e fosforescência e a diferença entre elas depende da natureza do estado excitado.

As taxas de emissão de fluorescência são tipicamente da ordem de 10^8 a 10^3 s^{-1} que correspondem a tempos de vida⁸ de alguns ns a alguns ms. Isso está relacionado com estados excitados do tipo singleto, ou seja, o elétron no orbital excitado está emparelhado (não mudou a orientação) com relação ao segundo elétron no orbital de estado fundamental[46]. Conseqüentemente, o retorno ao estado fundamental é permitido por spin e ocorre rapidamente através da emissão de fótons. Já a fosforescência acontece quando o estado excitado é do tipo tripleto, ou seja, quando o elétron do orbital do estado excitado tem a mesma orientação de spin comparado com o elétron do estado fundamental. Transições para o estado fundamental são então proibidas e as taxas de emissão são lentas (10^3 - 10 s^{-1}), de modo que os tempos de vida são tipicamente de ms a segundos (spin do elétron deve mudar de orientação para emparelhar-se no estado fundamental). Em alguns materiais o efeito fosforescente é visto por tempos longos, por exemplo, alguns interruptores de lâmpadas domésticos, ponteiros de relógios e placas sinalizadoras, e tempo depois a emissão é lentamente sanada até o sistema atingir o estado fundamental.

2.4. Nanocristais de Niobato de Sódio (NaNbO_3)

Nanocristais de niobato de sódio (NaNbO_3) têm atraído muito interesse pela comunidade científica por apresentar excelentes propriedades piezoelétricas[25], antiferroelétricas à temperatura ambiente [67, 68] e fotocatalíticas [69, 70], ópticas não lineares na geração de segundo harmônico[23], etc. Nos últimos anos, nanocristais de niobato de sódio vem sendo utilizados como matrizes hospedeiras de íons terras raras para aplicações fotônicas [6, 11, 13, 25] e principalmente por apresentar baixa energia de fônon [11]. Recentemente Pereira e colaboradores publicaram um trabalho com a matriz de niobato de sódio co-dopada com $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ para aplicação em nanotermometria [71]. Nesse trabalho os autores exploraram a emissão eficiente do Tm^{3+} no azul e sua dependência com a temperatura como sensor térmico com excitação por três fótons.

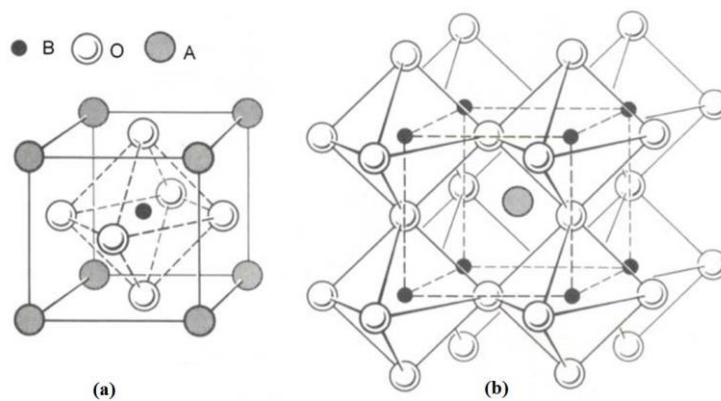
A matriz niobato de sódio é formada pela estrutura *perovskita*, ou seja, apresenta a forma do composto químico ABO_3 [72]. O primeiro mineral deste tipo (titanato de cálcio-

⁸ É o tempo entre a excitação de um átomo até o retorno ao estado fundamental[50].

CaTiO₃) foi descoberto por Count Lev Aleksevich von Perovski que, portanto, em sua homenagem tais estruturas ficaram sendo chamadas de perovskita.

As estruturas perovskita que apresentam maior estabilidade são as cúbicas de face centrada, na qual os vértices da estrutura são ocupados por um íon metálico (A), os centros da face são ocupados pelos átomos de oxigênios e no centro da estrutura (interstício) por outro íon metálico (B), como mostrado na figura 12 [66].

Figura 12-(a) Célula unitária de uma estrutura perovskita, no centro encontra-se o octaedro BO₆ (b) estrutura visualizada com vários octaedros BO₆ nos vértices.



Fonte: Geovana Webler (p.22, 2011) [66].

Estudos de citotoxicidade com nanocristais do tipo KNN (K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃) e LKNN (Li_{0.06}K_{0.47}Na_{0.47}NbO₃) foram realizados por Wen Yu Sheng e colaboradores (2012) [8]. Neste estudo, foram utilizadas células de fibroblastos de ratos em um meio propício de cultura contendo quantidades de KNN e LKNN. Os resultados mostraram baixíssima toxicidade e baixa degradação para KNN. Dessa forma, os nanocristais de Niobato de sódio apresentam potenciais aplicações médicas.

3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo iremos abordar os procedimentos experimentais adotados bem como uma descrição detalhada de cada equipamento de caracterização utilizado.

3.1. Técnicas de Caracterização

3.1.1. Difração de raio-X (XRD)

Para caracterizar a fase cristalina, presença de impurezas e tamanho dos nanocristais das sínteses produzidas, foi utilizada a técnica de difração de raios-X. As análises de difração de raios-X das amostras nanocristalinas de NaNbO_3 dopadas com íons terras-raras foram feitas em um difratômetro *Shimadzu* modelo XRD-6000, equipado com o detector de contagem por cintilação. Este equipamento faz parte da central analítica, situado no Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas. O tubo de radiação foi ajustado para operar em uma tensão de 30 kV e uma corrente de 30 mA. Os difratogramas foram obtidos no intervalo de $15^\circ < 2\theta < 90^\circ$, com passos de $0,02^\circ$, velocidade angular de 0,6 grau/min e constante de tempo de 2 segundos por incremento. As fendas de divergência e espalhamento foram configuradas em 1° e a fenda de entrada em 0.30 mm, sendo a radiação produzida por $\text{Cu K}\alpha$ com comprimento de onda em 1,54060 Å.

Os dados obtidos pelo detector são enviados a um microcomputador equipado com o software PCPDFWIN, versão 2.3, vinculado ao Centro Internacional de Dados de difração, do inglês, *International Centre for Diffraction Data (ICDD)*, em que fornecem um banco de dados de padrões de difração de pó, o chamado Arquivo de difração de pó, ou do inglês, *Powder Diffraction File (PDF)*. Este banco de dados é uma forma prática para obter a estrutura cristalina e os parâmetros da cela unitária cristalina presente na amostra, ou seja, estimar os parâmetros estruturais a, b e c, volume da célula, grupo espacial, índices de Miller (hkl) com suas respectivas distâncias interplanares. Para estimar os tamanhos dos nanocristais com os difratogramas obtidos, é utilizada a equação de Scherrer, com $k=0,9$ em que a largura do pico instrumental foi medida usando o pó de silício padrão.

3.1.2. Microscopia eletrônica de Transmissão (MET)

Os tamanhos das partículas e morfologia foram avaliados usando a microscopia eletrônica de transmissão (MET), Modelo G2 disponibilizado comercialmente por Tecnai™. Estas medidas foram realizadas no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE) em Recife-PE. Foi usada uma voltagem de aceleração de 200 kV. Para as investigações por MET, os pós de NaNbO_3 foram diluídas em uma mistura de água e metanol, e uma gota desta solução foi depositada sobre uma película revestida de carbono, suportada por uma grelha de cobre perfurada de 300 malhas. A partir das imagens MET, foram obtidos histogramas para identificar o diâmetro médio das nanopartículas.

3.1.3. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Para caracterizar as amostras nanocristalinas de NaNbO_3 dopadas e codopadas com Er^{3+} e $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$, respectivamente, também foi utilizada a técnica de espectroscopia no infravermelho, ou FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy). Como as amostras de estudo deste trabalho são sólidas, o experimento é realizado pelo método da pastilha de KBr (Brometo de potássio) e foi usado o equipamento comercial IRPrestige-21 fabricado pela *Shimadzu Corporation*™, alocado na central analítica do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas.

Baseado no interferômetro de Michelson, o equipamento é dotado de uma fonte cerâmica de radiação infravermelha que opera no intervalo de $350\text{ -}7800\text{ cm}^{-1}$, um divisor de feixe à base de KBr e um detector do tipo DLATGS⁹. Para a maioria das moléculas existentes, o espectro eletromagnético correspondente à energia vibracional/translacional entre os estados quânticos é o IR-médio ($200\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$). Dessa forma, o intervalo em número de onda, usado para obter os espectros de transmitância foi $400\text{ à }4000\text{ cm}^{-1}$, que corresponde em comprimentos de onda à $2,5\text{-}25\text{ }\mu\text{m}$, com resolução espectral de $4,0\text{ cm}^{-1}$ e tomada uma média de 20 medidas para cada amostra. Como o KBr é um composto altamente higroscópico, devemos eliminar toda umidade presente no mesmo. Para isso, o composto foi colocado em uma estufa à 80°C durante

⁹ Detector piroelétrico, do inglês: deuterated L-alanine doped triglycene sulphate.

24 horas para dá início às medidas. A preparação da pastilha requer 200mg de KBr com 0,5 mg da amostra nanocristalina de NaNbO_3 dopadas e co-dopadas com Er^{3+} e $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$, respectivamente. A amostra e KBr são misturados com o auxílio de um almofariz octogonal de Ágata com pistilo. Outras quantidades em massa das amostras foram testadas, porém, a que minimizou ruídos e saturações foi a quantidade acima citada. O experimento é mostrado na figura 13.

Figura 13-Equipamento de FT-IR, modelo IRPrestige-21, *Shimadzu Corporation*TM, disponibilizado no Instituto de Química e Biotecnologia da UFAL. Do lado direito é mostrado com detalhes o compartimento onde se coloca a amostra.



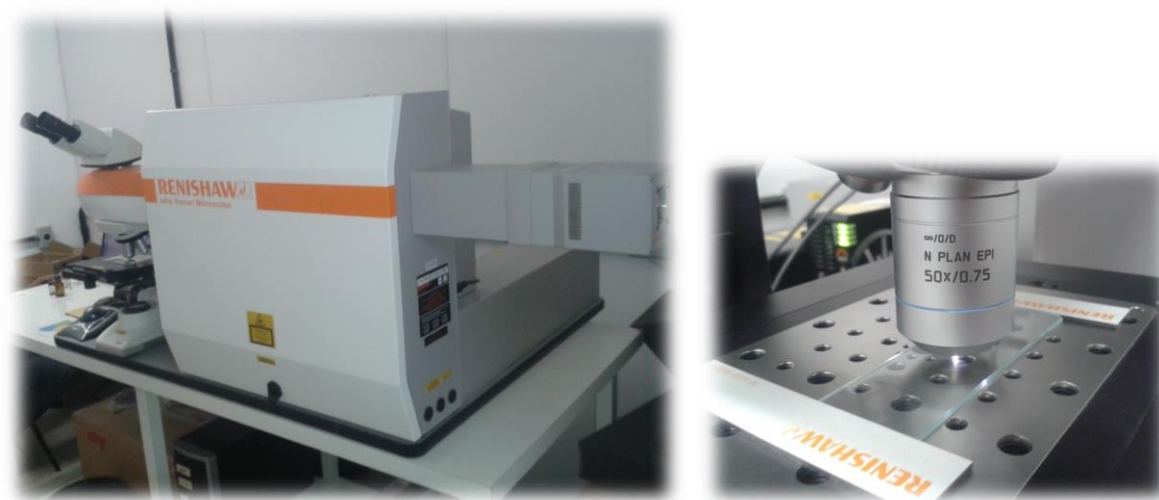
Fonte: Autor, 2015.

3.1.4. Espectroscopia Raman

Os espectros dos nanocristais de niobato de sódio foram obtidos no Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, através do Microscópio confocal Raman inVia, comercialmente disponível pela RENISHAW[®]. Foi escolhido a região entre 150-1000 cm^{-1} em número de ondas para obter os espectros. A fonte de excitação laser RENISHAW[®] modelo HPNIR785 com comprimento de onda em 785 nm e uma grade de difração de 1200 linhas por milímetro foram utilizados. O equipamento é dotado de um microscópio digital LEICA[®] modelo DM2500M, equipado com três lentes objetivas de ampliação (10, 20 e 50x) e posicionamento da amostra automatizado com três graus de liberdade (resolução lateral e axial de 100nm e 1 μm , respectivamente). Antes de realizar as medidas, foi usado uma placa de Silício puro para fins de calibração do equipamento, para a

partir daí, darmos início às medidas. Depois de definirmos todos estes parâmetros, a amostra foi posicionada no porta-amostra e, em seguida, mediante o telescópio, foi escolhida uma área uniforme na amostra para que fosse incidida a luz laser. Os deslocamentos Raman são capturados mediante uma câmera do tipo CCD¹⁰ instalada no equipamento, que está conectada a um microcomputador equipado com o sistema de aquisição de espectros Wire[®] versão 3.0. O equipamento está mostrado na figura 14.

Figura 14-Microscópio confocal Raman inVia utilizado para realizar as medidas. Localizado no Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas.



Fonte: Autor, 2015.

3.1.5. Luminescência

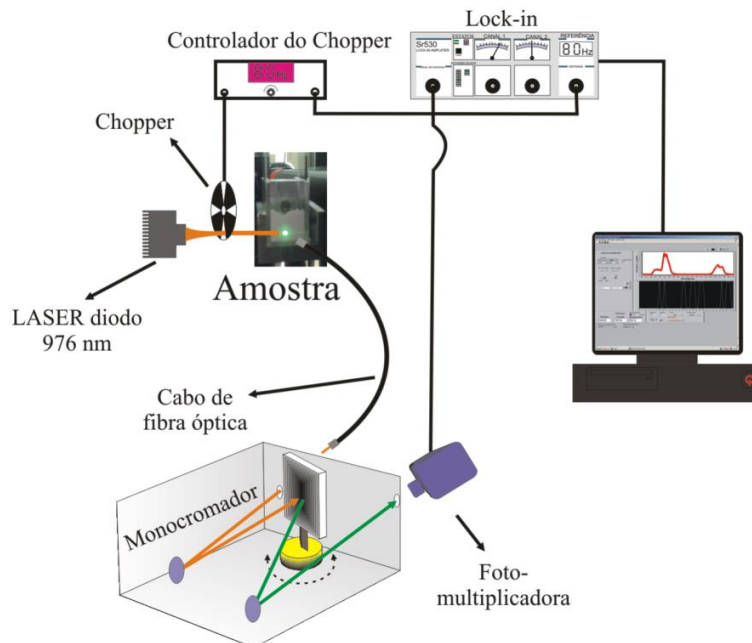
Para obter os espectros de emissão para cada amostra, foi utilizado como fonte de excitação o laser de diodo de modo cw com comprimento de onda em 976 nm, com potência sintonizável (<1W) modelo TCLDM9 montado pela THORLABS[®]. O feixe laser foi focalizado na superfície da amostra, que foi disposta na face polida de uma cubeta de quartzo, através de uma lente objetiva de distância focal de 7,93 mm. Entre a amostra e a lente, foi colocado um chopper SR540 (Stanford Research System) para modular o sinal do laser com frequência

¹⁰ Sigla de origem inglesa, que quer dizer *Charge Coupled Device*

fixada em 80 Hz, conectado a um amplificador “Lock-in” (Stanford modelo SR530) como referência.

Para obter os espectros de emissão, foi utilizado o monocromador de distância focal de 0.67 m modelo 207 produzido por McPHERSON[®] incorporation. Para capturar a emissão da amostra, foi usado um cabo de fibra óptica (quartzo) um detector fotomultiplicador do tipo S-10, cuja curva de resposta está compreendida entre 300 e 800 nm para medidas no visível e um detector do tipo InGaAs (*Indium gallium arsenide*) que opera na região de 0.8 a 1.7 μ m, para as medidas no infravermelho. Os sinais da fotomultiplicadora e/ou do detector InGaAs foram amplificados através do “Lock-in” e foram enviados, via uma comunicação digital GPIB, a um microcomputador Gigabyte com processador Core i5 da intel. A aquisição dos dados foi feita através do programa LABVIEW (National Instruments) controlando simultaneamente o monocromador e o “lock-in” SR530. As medidas de luminescência na região do visível foram feitas sem luminosidade externa, devido à sensibilidade da fotomultiplicadora. O aparato experimental está sendo mostrado na figura 15.

Figura 15-Aparato experimental para as medidas de luminescência.



Fonte: Autor, 2015.

Neste capítulo, foram relatados os procedimentos experimentais adotados para a caracterização dos nanocristais de niobato de sódio. No próximo capítulo vamos discutir os resultados obtidos por cada uma dessas técnicas.

4. Sínteses e caracterização estrutural de nanocristais de niobato de sódio dopados com Er^{3+} e $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

Neste capítulo apresentaremos de forma detalhada a rota de síntese dos nanocristais de niobato de sódio (NaNbO_3) e os resultados bem como a discussão sobre a caracterização estrutural das nanopartículas de NaNbO_3 dopadas com íons terras-raras.

4.1. Síntese de nanopartículas de $\text{NaNbO}_3: \text{Ln}^{3+}$

O método usado para a fabricação das nanopartículas de NaNbO_3 desta dissertação foi proposto por M. P. Pechini em julho de 1967 [73]. Pechini desenvolveu seu método para produção de titanatos, zirconatos e niobatos para quaisquer proporções e combinações através de uma resina intermediária. Segundo o relatório de sua patente, sua invenção está fundamentada na capacidade de certos ácidos hidroxicarboxílicos, como por exemplo, ácido cítrico, formarem quelatos de ácidos polibásicos com cátions metálicos, por exemplo, o Nióbio (Nb). Devido aos compostos usados faz-se necessário lançar mão de um álcool poli-hidroxílico (Etileno glycol) para formar a poliesterificação quando aquecido. Nesta fase, as nanopartículas não apresentam estrutura cristalina, uma vez que a cristalinidade vem através da calcinação. Com a calcinação os cristalitos ganham forma e cristalinidade.

Este método é também conhecido por método de precursor polimérico [74], ou simplesmente, método de Pechini Sol-Gel, é bastante usado pela comunidade científica uma vez que apresenta inúmeras vantagens, dentre elas, baixa temperatura de cristalização e excelente homogeneidade dos íons usados na síntese [10].

A metodologia tomada consiste em reservar aproximadamente 10 ml de água Milli-Q em um béquer com aquecimento e agitação até atingir a temperatura de aproximadamente 60°C . Em seguida foram dissolvidas quantidades estequiométricas de ácido cítrico, oxalato de nióbio e amônio e em seguida, o carbonato de sódio. A cada composto adicionado esperou-se cerca de 10 minutos até que a solução ficasse homogênea. Após obter uma solução homogênea e transparente, foi adicionado os íons terras-raras na forma de nitrato (nitrato de Érbio e/ou nitrato de Itérbio). Após este passo, esperou-se a solução ficar homogênea. Para finalizar a solução, adiciona-se uma quantidade de etileno glicol e espera-se cerca de 30 minutos em agitação e

aquecimento constantes. Após esta última etapa, temos uma solução homogênea e cristalina. A solução foi colocada em um cadinho de porcelana, como mostrado na figura 16. Os reagentes utilizados na síntese encontram-se na tabela 4.

Tabela 4-Reagentes utilizados na síntese.

Reagente	Fórmula	Fornecedor	Pureza
Ácido Cítrico	$C_6H_8O_7$	Sigma-Aldrich	99,5%
Oxalato de Amônio e Nióbio	$C_4H_4NNbO_9 \cdot xH_2O$	Sigma-Aldrich	99,99%
Carbonato de Sódio	Na_2CO_3	Sigma-Aldrich	99,999%
Nitrato penta-hidratado de Érbio (III)	$Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	Sigma-Aldrich	99,9%
Nitrato penta-hidratado de Itérbio (III)	$Yb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	Sigma-Aldrich	99,999%
Etileno Glicol	$C_2H_6O_2$	Sigma-Aldrich	99+%

Fonte: autor da dissertação

Após esta fase, começa-se o processo de formação do gel, e para isso os cadinhos com as soluções foram colocados em uma estufa à 120°C durante 72 horas. Nesta etapa, são eliminados uma parte da composição orgânica presente na solução de forma lenta. Após 72 horas, o composto apresenta aspecto resinoso, e amarelado. Nas figuras 16 (b), 16 (c) e 16 (d) são mostrados os aspectos visuais da formação do gel monitorado a cada 24 horas. Com esta etapa concluída, foi dado início ao processo de evaporação de todos os compostos orgânicos, que consiste em pré-calcinar o gel à 400°C durante 2 horas. Devido a saída de gases tóxicos a partir do forno, esta etapa foi realizada no interior de uma capela de exaustão. Ao final do processo, forma-se um volume carbonizado de cor preta, como mostrado na figura 16 (e). A obtenção das nanopartículas de $NaNbO_3$ se dá mediante a calcinação na temperatura desejada durante 2 horas, por exemplo de 800°C. Esta fase é caracterizada pela transformação do composto carbonizado em um aglomerado de nanopartículas altamente branco, como mostrado na figura 16 (f). Logo em seguida o aglomerado é colocado em um almofariz de Ágata e moído com o auxílio de um pistilo, sendo estocado em um tubo de ensaio tipo eppendorf (figuras 16 (g) e 16 (h)).

A dopagem das nanopartículas $NaNbO_3$ com os íons terras-raras é permitida uma vez que o composto se torna estável com a incorporação de tais íons. O sódio (Na) apresenta número de oxidação (Nox) igual a +1; o oxigênio apresenta Nox = -2; os íons terras-raras são trivalentes,

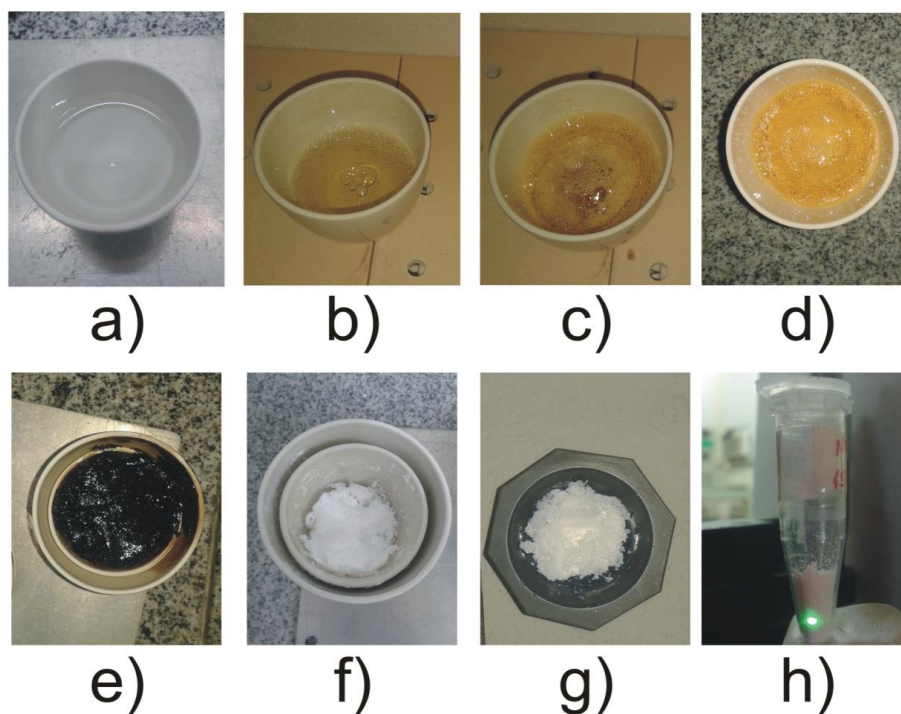
ou seja, o Nox vale -3; para que dessa forma a soma de todos os Nox seja igual a zero. Como o nióbio é um átomo que apresenta Nox variável, ele irá se adequar com o balanceamento geral do Nox do composto, deixando-o estável. No caso de NaNbO_3 , o nióbio deve ter $\text{Nox} = +2$ para o caso dopado, e $\text{Nox} = -1$, para a nanopartícula co-dopada. Nesta dissertação, os íons terras-raras são incorporados à matriz em porcentagem de mol com relação ao sódio (Na). O procedimento é simples, por exemplo, se quisermos adicionar 1% molar de Er^{3+} à matriz, devemos subtrair 1% (0,01) dos 100% do sódio presente, com isso vamos obter 99% de sódio (0,99) e 1% de Érbio (0,01). A equação que rege a dopagem ou co-dopagem é então:



onde x e y representam valores percentuais de mol dos íons terras-raras com relação ao Na.

Foi utilizado 0,1 mol de ácido cítrico e etileno glicol e 0,0004 mol de oxalato de nióbio e amônio para formação da fase polimérica. A tabela 5 mostra os detalhes da composição de cada amostra fabricada nesta dissertação.

Figura 16-Etapas da fabricação das nanopartículas de NaNbO_3 dopadas com íons TR^{3+} . a) solução após misturas dos reagentes à 60°C . b), c) e d), representam o estágio do formação do gel, durante 24, 48 e 72 horas, respectivamente, em um forno à 100°C . e) fase carbonizada, ao sair do forno à 400°C durante duas horas. f) formação dos nanocristais de NaNbO_3 devido à calcinação. g) mistura no almofariz de Ágata para formar o pó nanocristalino. h) estocagem das nanopartícula em um tubo de Eppendorf.



Fonte: Autor, 2015.

Tabela 5-Amostras e suas respectivas composições.

Amostra	Composição
$\text{NaNbO}_3: 1\text{Er}^{3+}$	$\text{Na}_{0,99}\text{Er}_{0,01}\text{NbO}_3$
$\text{NaNbO}_3: 3\text{Er}^{3+}$	$\text{Na}_{0,97}\text{Er}_{0,03}\text{NbO}_3$
$\text{NaNbO}_3: 5\text{Er}^{3+}$	$\text{Na}_{0,95}\text{Er}_{0,05}\text{NbO}_3$
$\text{NaNbO}_3: 7\text{Er}^{3+}$	$\text{Na}_{0,93}\text{Er}_{0,07}\text{NbO}_3$
$\text{NaNbO}_3: 1\text{Er}^{3+}/1\text{Yb}^{3+}$	$\text{Na}_{0,98}\text{Er}_{0,01}\text{Yb}_{0,01}\text{NbO}_3$
$\text{NaNbO}_3: 1\text{Er}^{3+}/2\text{Yb}^{3+}$	$\text{Na}_{0,97}\text{Er}_{0,01}\text{Yb}_{0,02}\text{NbO}_3$
$\text{NaNbO}_3: 1\text{Er}^{3+}/3\text{Yb}^{3+}$	$\text{Na}_{0,96}\text{Er}_{0,01}\text{Yb}_{0,03}\text{NbO}_3$
$\text{NaNbO}_3: 1\text{Er}^{3+}/5\text{Yb}^{3+}$	$\text{Na}_{0,94}\text{Er}_{0,01}\text{Yb}_{0,05}\text{NbO}_3$

Fonte: autor da dissertação

4.2. Caracterização estrutural

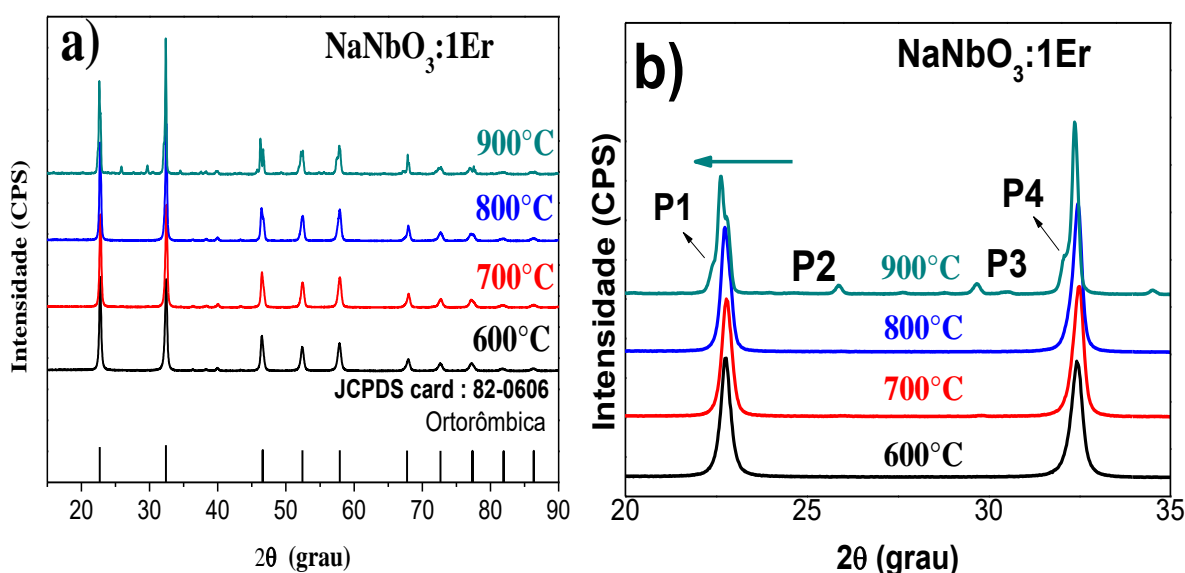
4.2.1. Difractografia de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As figuras 17 e 18 mostram os difratogramas de raio-x obtidos das nanopartículas de NaNbO_3 dopadas com 1mol% de íons Er^{3+} . Através do cruzamento dos dados experimentais e a base de dados cristalográfica *PDF* fornecida pelo equipamento de caracterização (DRX) foi possível identificar que todas as amostras apresentaram fase cristalina única correspondendo à NaNbO_3 compatíveis com o arquivo de difração de pó n° 82-0606[67], grupo espacial $\text{Pmc}2_1$, ortorrômbico, com parâmetros de célula: $a = 5.56 \text{ \AA}$, $b = 7.78 \text{ \AA}$, $c = 5.50 \text{ \AA}$. Na figura 17 (a) é possível ver com clareza o perfeito alinhamento dos picos de difração experimental com o padrão. Isso indica que a estrutura perovskita foi formada.

A mesma fase cristalina do padrão ICDD card: 82-0606 foi identificada para as calcinações em 600, 700 e 800°C, porém, na calcinação de 900°C a fase cristalina apresentou impurezas. Na figura 17 (b) temos um zoom da região de menores ângulos dos difratogramas,

de onde é possível ver que as nanopartículas calcinadas à 900°C apresentam os picos principais deslocados para a esquerda, bem como picos de baixa intensidade sobressalentes, nomeados com P1, P2 (~26°), P3 (~30°), e P4 (~34°), ou seja, esses não apareceram nas amostras com menores tratamentos térmicos. O que está acontecendo é a coexistência de uma segunda fase cristalina, corroborado pela mudança morfológica apresentada na figura 17.

Figura 17-(a) Difratogramas de raios-X de pós nanocristalinos de NaNbO_3 (a) dopados com 1 mol% de íons de Er^{3+} preparados nas temperaturas de 600°C, 700°C, 800°C e 900°C. (b) Amplificação da região de 20-35° evidenciando os picos que surgiram na amostra tratada à 900°C

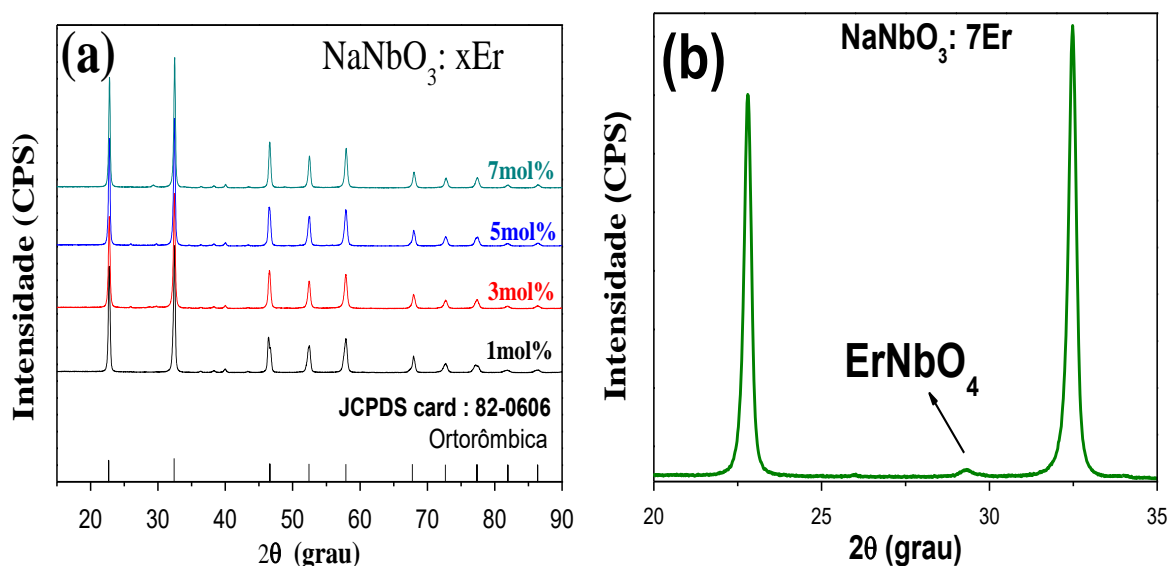


Fonte: Autor, 2015.

A figura 18 (a) apresenta os difratogramas de raio-x para as amostras com diferentes concentrações de íons de Er^{3+} (1, 3, 5 e 7%), onde foi mantida a calcinação em 800°C. Verifica-se que para os três valores mais baixos de concentrações não acontece nenhum efeito na estrutura cristalina da matriz. Porém, para a concentração de 7%, se observou o aparecimento de um pico em torno de 29°. Usando a Figura 18 (b) é possível ver com melhor resolução o pico em torno de 29° na amostra dopada com 7mol% de Er^{3+} , caracterizando impureza na fase cristalina. O aparecimento desta pode ser explicado pela alta concentração de íon de Er^{3+} presente na amostra; e este pico coincide com o pico principal de difração do óxido de Níbio-Érbio (ErNbO_4), padrão JCPDS card: 24-0408. A tendência é que para maiores concentrações de Er^{3+} este pico desenvolva-se cada vez mais [11].

Na tabela 6 apresentamos os dados usados para calcular os tamanhos dos cristalitos a partir da equação de Scherrer. Os valores obtidos dos tamanhos dos cristalitos de cada amostra são mostrados na tabela 6 através da equação de Scherrer que ao aumentar a temperatura de tratamento térmico aumentam-se significativamente os tamanhos dos cristalitos. As amostras submetidas a diferentes concentrações (1 a 7% mol) apresentaram uma pequena variação ao aumentar a concentração, provavelmente relacionado à diferença de raio atômico entre os íons Na^{+1} e Er^{3+} .

Figura 18-Difratogramas de raio-X de pós nanocristalinos de NaNbO_3 com concentrações de íons de Er^{3+} de 1,3,5 e 7% mol e calcinados em 800°C . b) 7% de Er^{3+} calcinada à 800°C , evidenciando o aparecimento de um pequeno pico em 29.32° .



Fonte: Autor, 2015.

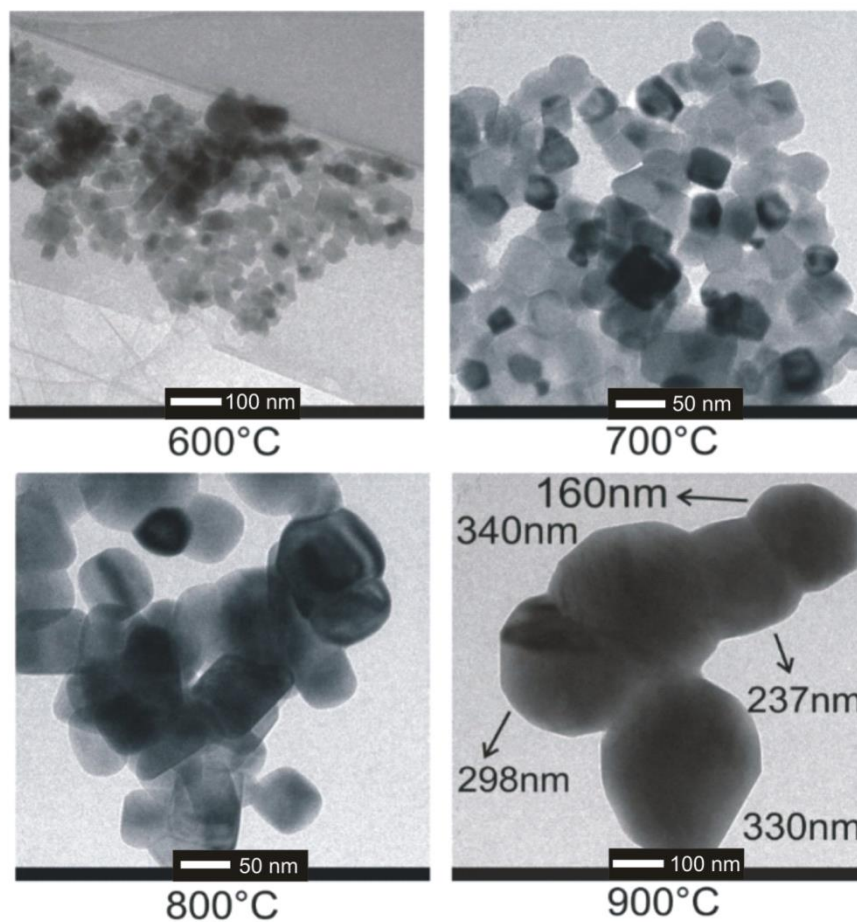
Tabela 6-Valores obtidos dos cálculos dos tamanhos dos cristalitos. Os valores dos ângulos indicados estão associados ao maior pico de difração dos difratogramas mostrados na figura 1.

Amostras	Pico Máx. ($^\circ$)	FWHM ($^\circ$)	(τ) (nm)	D (nm)
$\text{NaNbO}_3: 1\text{Er}^{3+}$ @ 600°	32,44	0,24866	34,3	30
$\text{NaNbO}_3: 1\text{Er}^{3+}$ @ 700°	32,48	0,18392	49,4	45
$\text{NaNbO}_3: 1\text{Er}^{3+}$ @ 800°	32,46	0,16673	56,4	70
$\text{NaNbO}_3: 1\text{Er}^{3+}$ @ 900°	32,36	0,1049	175,9	160-230

Fonte: autor da dissertação.

A figura 19 mostra as imagens obtidas mediante a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das nanopartículas cristalinas NaNbO_3 dopadas com 1mol% de íons de Er^{3+} para diferentes temperaturas de calcinação. A morfologia das nanopartículas tratadas a 600, 700 e 800°C é cuboidal. Entretanto, a amostra tratada a 900°C apresenta uma estrutura poliédrica não identificada.

Figura 19-Imagens obtidas de microscopia eletrônica de transmissão das amostras nanocristalinas NaNbO_3 dopadas com 1% do íon Er^{3+} para cada calcinação. a) 600°C, b) 700°C, c) 800°C, d) 900°C.

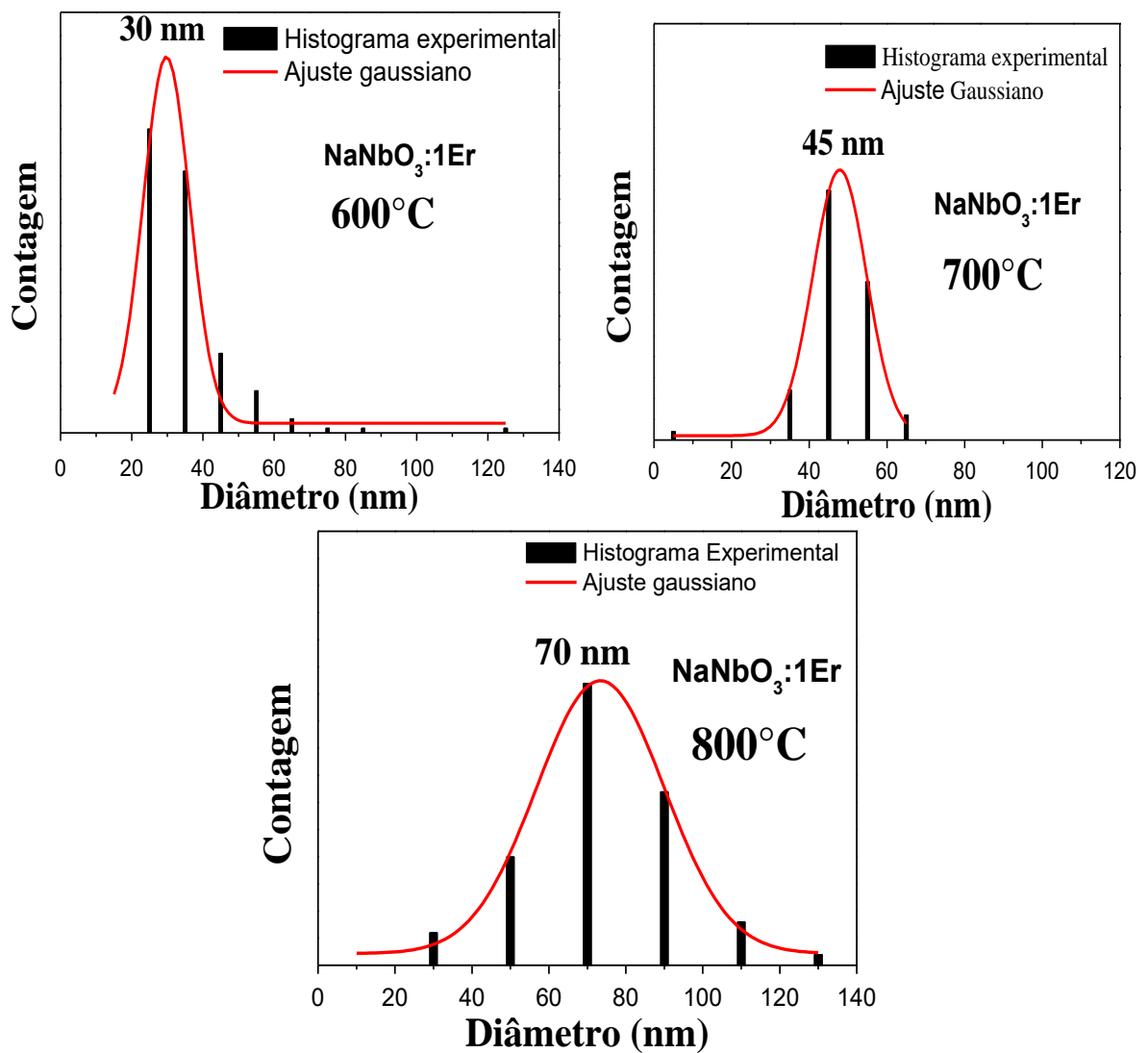


Fonte: Autor, 2015.

Na figura 20 encontram-se os histogramas obtidos a partir das imagens MET dos tamanhos das nanopartículas. Através do ajuste gaussiano dos dados foi possível obter o diâmetro mais provável para cada amostra. Para as calcinações de 600, 700 e 800°C os tamanhos médios calculados foram 30, 45 e 70 nm, respectivamente. Para os tratamentos térmicos de 600 e 800°C foram encontrados tamanhos similares na literatura [10, 12]. Com a

escala da imagem da MET, o diâmetro estimado as nanopartículas calcinada à 900°C é está entre 160-330 nm, como mostra a figura 19. Dessa forma, a calcinação à 900°C é a menos indicada para a fabricação de NaNbO_3 dopadas com Er^{3+} com alta pureza, uma vez que temos mistura de fases cristalinas e tamanho de partícula demasiadamente elevado.

Figura 20-Histogramas da distribuição de diâmetros das amostras nanocristalinas NaNbO_3 dopadas com 1% do íon Er^{3+} , tratadas termicamente com a) 600, b) 700, c) 800°C referentes as Imagens obtidas com a MET.

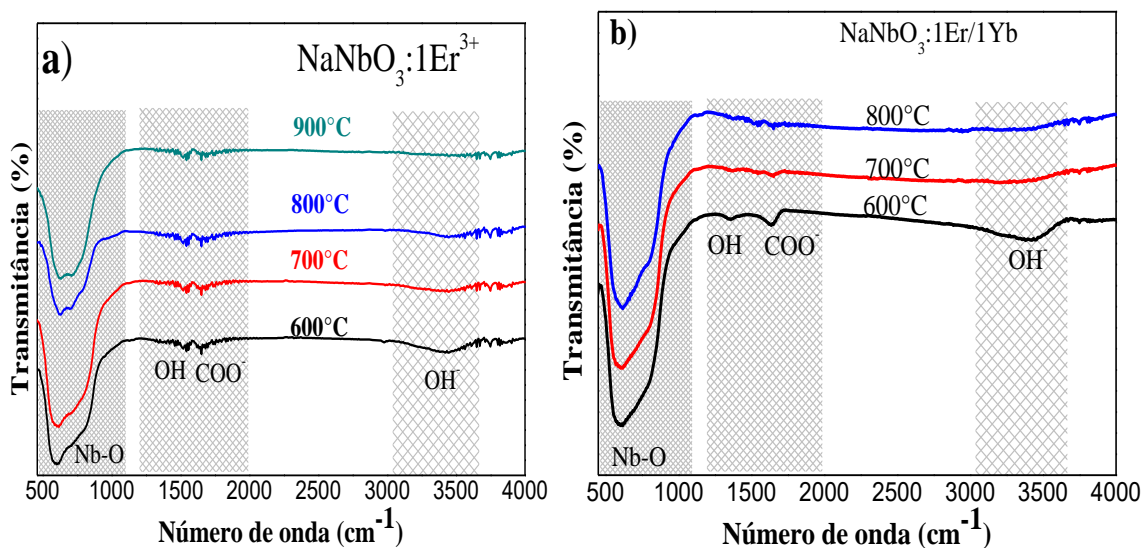


Fonte: Autor, 2015.

4.2.2. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Na figura 21 são mostrados os espectros de transmitância no infravermelho para as amostras nanocristalinas NaNbO_3 (a) dopadas com 1,0 mol% de Er^{3+} e (b) co-dopadas com 1,0 mol% de Er^{3+} e 1,0 mol% de Yb^{3+} , obtidos para cada amostra de tratamento térmico diferente. Como pode ser observado, foram identificadas as vibrações de deformação axial (*stretching*) dos grupos OH em torno de 3400 cm^{-1} , esta banda diminui com o aumento da temperatura de calcinação das amostras. Foram encontradas também as vibrações angulares antissimétricas dos grupos COO^- em $\sim 1628\text{ cm}^{-1}$ e do grupo OH em $\sim 1357\text{ cm}^{-1}$. Possivelmente por causa do ácido cítrico e etileno glicol usado na síntese [10]. Para todas as amostras foi identificado uma banda forte centrada em $\sim 607\text{ cm}^{-1}$ referente à ligação Nb-O, característico do octaedro NbO_6 [10, 22]. Os estiramentos O-H e COO^- são encontrados com maior quantidade na amostra calcinada a 600°C , e isto tem uma consequência direta nos resultados de luminescência, uma vez que estes apresentam energia de fônon maior do que a energia de fônon intrínseca da matriz, promovendo o aumento da taxa de relaxação multifônon, e consequentemente, diminuindo a eficiência de CAE [16, 35, 75]. Vale ressaltar que com duas vibrações do estiramento O-H a emissão em 1550 nm é afetada, uma vez que a mesma é mais que 6000 cm^{-1} .

Figura 21-Espectros de FTIR dos nano cristais NaNbO_3 . a) dopados com 1,0mol% de Er^{3+} b) co-dopados com 1,0mol% de Er^{3+} e 11,0mol% de Yb^{3+} , calcinadas em diferentes temperaturas, como indicado nas figuras.

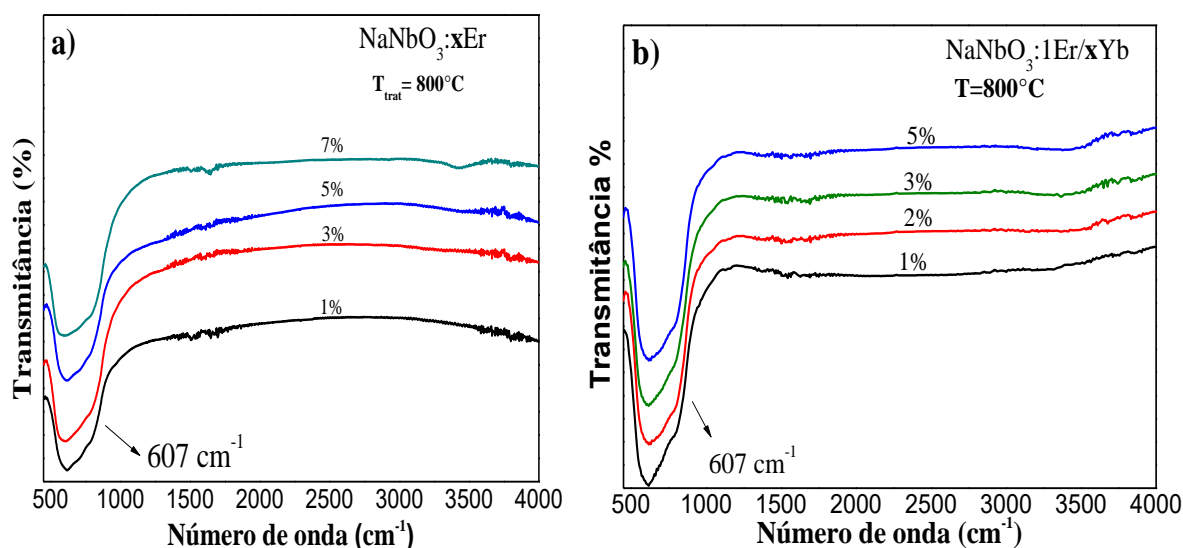


Fonte: Autor, 2015.

Na figura 22 são mostrados os espectros de FTIR das amostras nanocristalinas de NaNbO_3 a) dopada, com diferentes concentrações de íons de Er^{3+} e b) co-dopadas, também com

1,0mol% de Er^{3+} e diferentes concentrações do íon de Yb^{3+} . Essas amostras foram submetidas à calcinação de 800°C . Verifica-se que os espectros FTIR das nanopartículas de NaNbO_3 com diferentes concentrações de íons terras-raras são idênticos, isso mostra que os modos vibracionais das nanopartículas não mudam com a concentração. A banda referente aos modos vibracionais do octaedro NbO_6 ($\sim 607\text{ cm}^{-1}$) foi identificada com sucesso para todas as amostras. As bandas referentes ao estiramento OH e grupamento orgânico COO^- para este grupo de amostras praticamente não foram identificadas.

Figura 22-Espectros de FTIR dos nanocristais de NaNbO_3 (a) dopados com [1, 3, 5 e 7mol%] de Er^{3+} e (b) co-dopados com 1mol% de Er^{3+} e [1, 2, 3 e 5mol%] Yb^{3+} . Todas as amostras foram calcinadas à 800°C durante 3 horas.



5. Fonte: Autor, 2015.

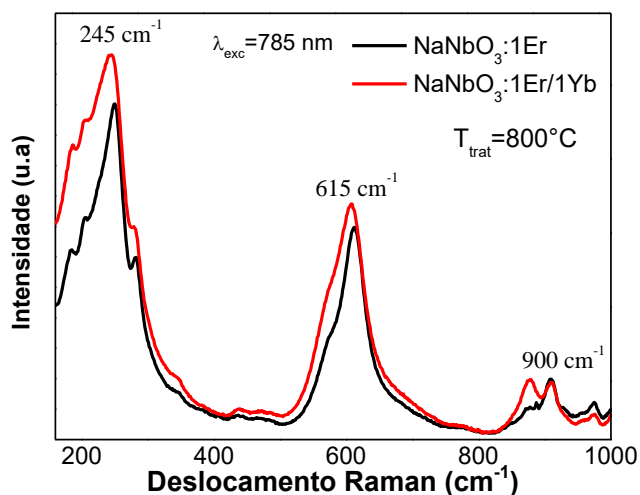
5.1.1. Espectroscopia Raman

A figura 23 mostra um espectro de deslocamento Raman típico das nanopartículas NaNbO_3 dopada com 1,0 mol% de Er^{3+} calcinada à 800°C . O espectro obtido consiste de três bandas principais: uma banda muito ampla composta por vários picos, sendo que o pico máximo atingido está centrado em torno de $\sim 245\text{ cm}^{-1}$, a segunda atingindo um pico máximo estreito em torno de $\sim 615\text{ cm}^{-1}$ e a terceira banda (mais fraca das três), em torno de $\sim 900\text{ cm}^{-1}$.

Os modos vibracionais encontrados são originados dos modos internos de vibração do octaedro NbO_6 e da transição da rede com os íons de Na [76]. A banda ampla, no intervalo de 150 a 300 cm^{-1} é associada ao modo de vibração de flexão angular do octaedro NbO_6 [77]. A banda em torno de $\sim 615\text{ cm}^{-1}$ é associada ao modo de vibração axial da ligação Nb-O [78]. A

banda ampla e fraca em torno de $\sim 900\text{ cm}^{-1}$, é atribuída à combinação dos modos de vibração axial e angular do octaedro NbO_6 [10, 77, 78]. As características do espectro Raman das amostras de niobato de sódio obtidas nesta dissertação apresentam similaridade com os resultados obtidos por Shaozheng Ji e colaboradores [22] quando estudaram a matriz NaNbO_3 preparada pelo método hidrotérmico.

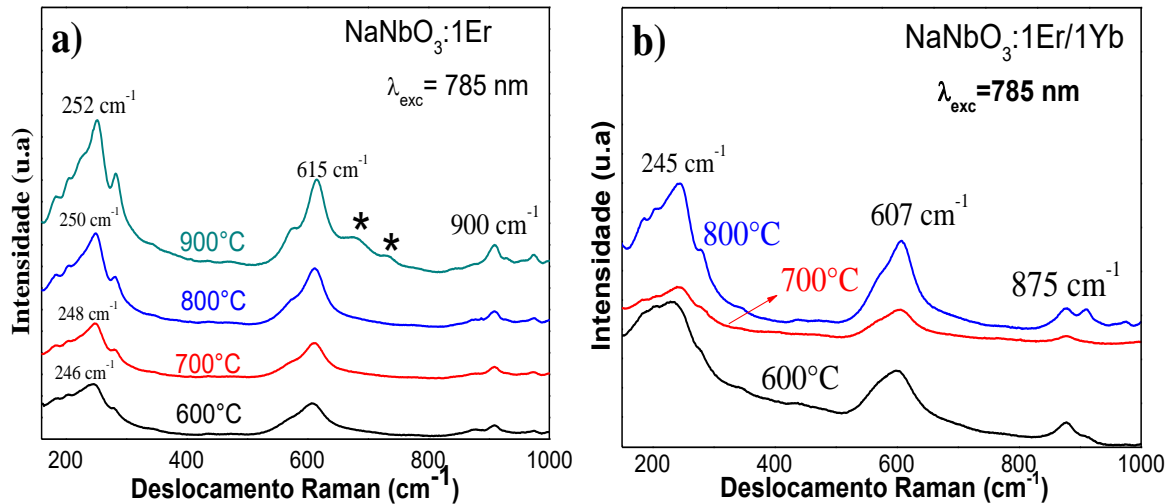
Figura 23-Espectros Raman das nanopartículas de NaNbO_3 calcinada em 800°C .



Fonte: Autor, 2015.

Na figura 24 encontramos os resultados da influência das calcinações nos espectros Raman da matriz NaNbO_3 dopada e co-dopada com íons TR^{3+} . De 600°C à 800°C , as três bandas principais são similares, indicando que não há mudança na estrutura da matriz para estas calcinações. Porém, há uma diferença notória no que diz respeito à banda relacionada à ligação Nb-O (615 cm^{-1}). Tal diferença é indicada por asteriscos em picos secundários que surgem nesta banda, como visto na figura 24 (a). Esta mudança deve estar relacionada com a presença de uma segunda fase cristalina presente nesta amostra.

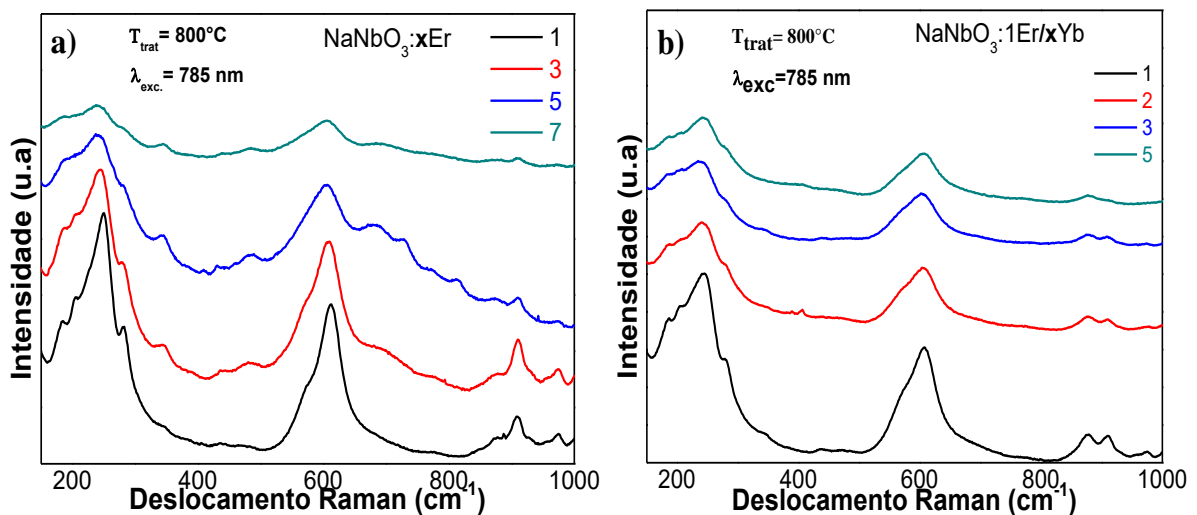
Figura 24-Espectros Raman das nanopartículas de NaNbO_3 (a) dopada com 1,0 mol% de Er^{3+} e tratadas termicamente em 600 , 700 , 800 e 900°C ; (b) co-dopada com 1,0 mol% de Er^{3+} e 1,0 mol% de Yb^{3+} , calcinadas em 600 , 700 e 800°C .



Fonte: Autor, 2015.

Na figura 25 são mostrados os espectros Raman das nanopartículas NaNbO_3 calcinadas a 800°C para diferentes concentrações de íons terras-raras. Os espectros são muito similares entre si, indicando que não há rearranjo estrutural ocorrendo ao variar as concentrações dos íons terras-raras. Observou-se também que ao aumentar a concentração dos íons terras raras a intensidade de cada modo vibracional diminui. Isso provavelmente deve ser explicado pelo fato da troca de íons de Sódio (Na), cuja massa atômica no seu estado neutro é $22,989\text{u}$, por íons terras-raras com pesos atômicos maiores ($\text{Er} = 167,259\text{u}$ e $\text{Yb} = 173,054\text{u}$), de modo que os modos vibracionais da matriz sejam atenuados.

Figura 25-Espectros Raman das nanopartículas de NaNbO_3 tratadas a 800°C . (a) representa os espectros Raman das amostras dopadas com as concentrações de 1, 2, 3 e 5 mol% de Er^{3+} . (b) representa os espectros Raman das amostras co-dopadas com 1,0 mol% de Er^{3+} e 1, 3, 5 e 7 mol% de Yb^{3+} .



Fonte: Autor, 2015.

5.2. Conclusões do capítulo.

As amostras de niobato de sódio (NaNbO_3) foram sintetizadas com sucesso pelo método de pechini. Toda a rota da síntese foi mapeada e registrada em fotografias. Após as calcinações as amostras foram trituradas resultando em um pó branco e macio [10]. A partir dos resultados da caracterização estrutural, o método pechini resultou em uma baixa quantidade de impurezas residuais presentes nos nanocristais de NaNbO_3 , uma fase cristalina única para diferentes temperaturas de calcinação, indicando a excelente qualidade das nanopartículas produzidas.

Os padrões de raio-x das nanopartículas de NaNbO_3 calcinadas em 600, 700 e 800°C dopada com diferentes concentrações de Er^{3+} indicaram que as mesmas apresentam fase cristalina única ortorrômbica, grupo espacial $\text{Pmc}2_1$ (*PDF* nº 82-0606), com parâmetros de célula $a = 5,56 \text{ \AA}$, $b = 7,78 \text{ \AA}$ e $c = 5,50 \text{ \AA}$. A amostra calcinada a 900°C apresentou uma segunda fase cristalina não identifica. Também foi identificado que a amostra calcinada a 800°C dopada com 7 mol% de íons de Er^{3+} apresentou uma segunda fase cristalina atribuída ao monoclinico do óxido de nióbio e érbio (ErNbO_4) com grupo espacial I_2 (*PDF* nº 24-0408).

Através da equação de Scherrer foi constatado que o tamanho do cristalito aumenta de acordo com o aumento da temperatura de calcinação. Para as nanopartículas dopadas com Er^{3+} calcinadas com 600, 700, 800 e 900°C os tamanhos dos cristalitos foram $\sim 34,3$, $\sim 49,4$, $\sim 56,4$ e $\sim 175,9$ nm, respectivamente.

A Microscopia eletrônica de transmissão (MET) identificou morfologia cuboidal para as nanopartículas calcinadas em 600, 700 e 800°C, enquanto a amostra feita a 900°C apresentou morfologia poliedral não identificada. Os diâmetros estimados através dos histogramas das imagens de MET para as nanopartículas foram calculados e obtivemos os seguintes valores: 30, 45 e 70 nm, para as calcinações de 600, 700 e 800°C, respectivamente. Para a amostra calcinada em 900°C o tamanho médio das nanopartículas passou dos 300 nm (fora do padrão).

As medidas de FT-IR e Espectroscopia Raman indicaram a presença dos modos vibracionais do octaedro NbO_6 (607 cm^{-1}) para todas as amostras estudadas. Ambos os experimentos indicaram que a estrutura molecular das nanopartículas não sofreu mudança com as calcinações em 600, 700 e 800°C. Também foram observados que os modos vibracionais dos grupos OH e COO^- (impurezas) diminuem à medida que a calcinação aumenta e que para

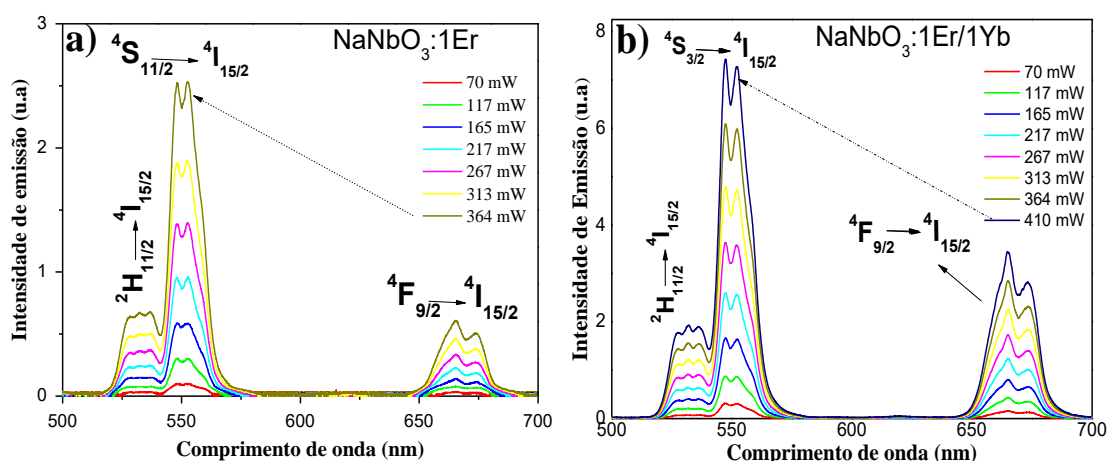
os tratamentos em 800 e 900°C tais estiramentos são praticamente extintos. Além disso, foi constatado que as bandas de todos os modos vibracionais sofreram diminuição com o aumento da concentração dos íons terras-raras.

6. Caracterização Espectroscópica de nanocristais de niobato de sódio dopados com Er^{3+} e $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

6.1. Conversão Ascendente de Energia (CAE)

A figura 26 apresenta os espectros de luminescência típico das nanopartículas cristalinas NaNbO_3 tratadas em 800°C sob excitação em 976 nm, para diferentes valores de potências. Na figura 26 (a) temos os espectros de emissão de uma amostra dopada com 1,0 mol% (com relação ao Na) de íons de Er^{3+} . Na figura 26 (b) são apresentados os espectros de emissão das nanopartículas co-dopadas com 1,0 mol% de Er^{3+} e 1,0 mol% de Yb^{3+} . Para todas as amostras, os espectros no visível mostraram três principais bandas de emissão: no verde em 528 e 544 nm e no vermelho em 665 nm, as quais correspondem às transições eletrônicas do Er^{3+} entre os níveis $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ e $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, respectivamente.

Figura 26-Espectro de emissão da matriz nanocristalina NaNbO_3 a) dopada com 1% do íon Er^{3+} . b) co-dopada com 1% Er^{3+} - 1% Yb^{3+} . Todas tratadas à 800°C.

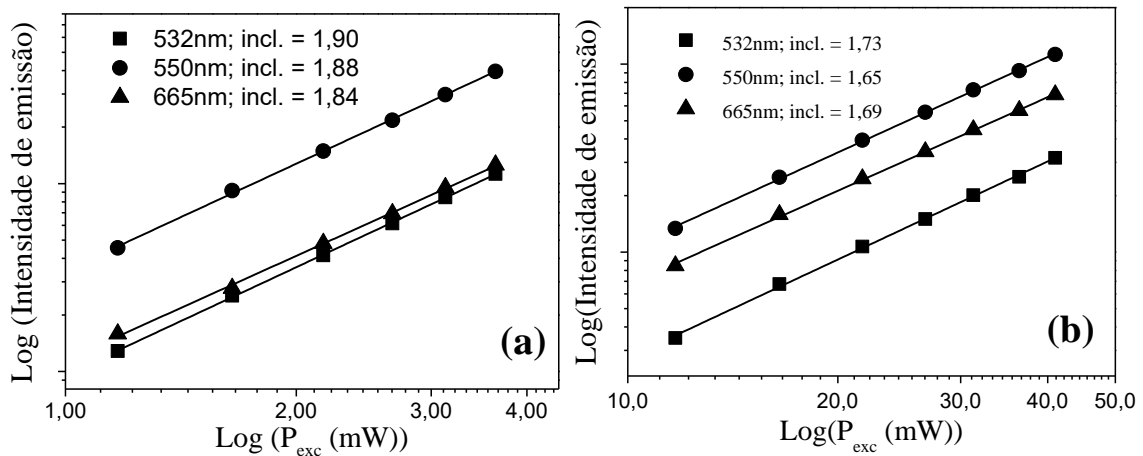


Fonte: Autor, 2015.

Variamos a potência de excitação de 19 a 410 mW para cada amostra, como mostrado ainda na Figura 26, foi calculada a área abaixo de cada banda de emissão e feito o gráfico com a potência de excitação, como mostra a Figura 27 (a) e (b) em escalas Log-Log. Como foi explicado no embasamento teórico dessa dissertação, a intensidade de emissão não saturada é

proporcional a intensidade de excitação através da relação $I_{CAE} \propto (P_{exc})^n$, onde n é o número de fótons da excitação envolvidos para gerar um fóton no processo de CAE. Dessa forma, o gráfico Log-Log da área integrada (intensidade) versus a potência de excitação apresentará uma relação linear, cujo coeficiente angular é numericamente igual ao número de fótons envolvidos. A figura 27 mostra tais gráficos Log-Log, referentes às bandas de emissão do Er^{3+} mostradas na figura 26. Para todas as bandas de emissão foram obtidos coeficientes angulares entre 1,65 e 1,90, caracterizando de fato que as emissões são provenientes de dois fótons de excitação.

Figura 27-Log-Log da intensidade de emissão integrada versus a potência de excitação referente às bandas de emissão dos espectros da figura 26. a) $NaNbO_3$ dopada com 1,0 mol% de Er^{3+} e b) $NaNbO_3$ co-dopada com 1,0 mol% de Er^{3+} e 1,0 mol% de Yb^{3+} , ambas tratadas à $800^\circ C$.



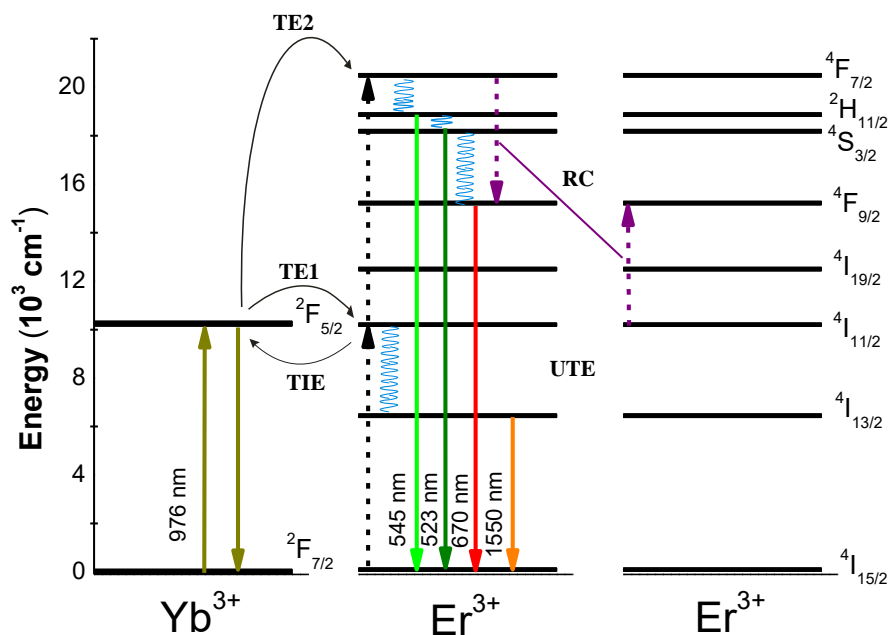
Fonte: Autor, 2015.

Calculado o número de fótons envolvidos para cada emissão, podemos obter os possíveis mecanismos envolvidos na geração das emissões por CAE. A figura 28 mostra um diagrama simplificado dos níveis de energia do Er^{3+} e do Yb^{3+} , e de forma bem ilustrativa são mostrados os possíveis mecanismos para se obter CAE nestes sistemas.

Para o sistema dopado, ou seja, contendo apenas uma espécie de íon (Érbio), um fóton de comprimento de onda de 976 nm é absorvido, promovendo os íons de Er^{3+} para um nível intermediário ($^4I_{11/2}$). Neste nível, o íon pode decair diretamente para o estado fundamental, ou seja, emitindo praticamente a mesma energia absorvida. Também pode sofrer relaxação por multifônons para o nível $^4I_{13/2}$ e então decair para o estado fundamental (down-conversion) emitindo em $\sim 1550\text{nm}$.

Para dar origem às emissões do espectro visível, o íon de Er^{3+} , que absorveu um fóton em 976nm, ou seja, com o nível $^4\text{I}_{11/2}$ populado, pode absorver sequencialmente¹¹ outro fóton em 976 nm e assim ser promovido por ESA ao nível energético $^4\text{F}_{7/2}$ (ESA1). A partir deste nível, por decaimentos por multifônons os níveis emissores são populados e se obtém as emissões das transições $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ e $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ no verde, e $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ no vermelho. Na condição em que os íons estão próximos, ou seja, para altas concentrações de íons, ocorrem com mais facilidade processos de transferência de energia, tais como, Relaxação Cruzada (RC) e Migração de Energia (ME) [52], os quais podem favorecer ou desfavorecer a geração de luz por CAE. A RC acontece quando um íon é excitado pela fonte de bombeio e esta energia é parcialmente transferida para um íon vizinho, sendo que o resultado desta é deixar os íons participantes com níveis intermediários excitados. Já na ME, o que ocorre é a transferência de energia para íons vizinhos (aceitadores), ou seja, a relaxação de um íon se deve a total ou parcial transferência de energia para outro íon, sendo que no processo final haverá sempre um único íon excitado [27, 79].

Figura 28-Diagrama de níveis de energia do Er^{3+} e $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ sob excitação em 976 nm. São mostrados os mecanismos envolvidos na geração de CAE tais como, Transferência de Energia direto do $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$, $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ (RC e ME e UTE-*Upconversion* por transferência de energia); e decaimentos por multifônons (em azul).



Fonte: Autor, 2015.

¹¹ Também conhecido como absorção de estado excitado, ou da língua inglesa *Excited state absorption* (ESA)

Também na figura 28 é ilustrado o caso em que temos Er^{3+} e Yb^{3+} presentes na matriz. A seção de choque dos íons envolvidos no processo de CAE define qual íon absorve mais em uma dada radiação. Para o Yb^{3+} , o pico da seção de choque de absorção é da ordem de 10^{-20} cm^2 , sendo considerada grande comparada com as de outros íons terras-raras e ela também é bastante larga [16]. Dessa forma, a absorção direta dos fótons do laser é maior para o Yb^{3+} que para o Er^{3+} . Adicionalmente, a transferência de energia do Yb^{3+} para vários outros íons terras-raras é muito eficiente, sendo geralmente maior que a excitação direta desses outros íons [27, 35]. Uma vez tendo essas informações, não podemos negligenciar a possibilidade de gerar CAE por excitação direta do Er^{3+} quando na presença do Yb^{3+} . Todavia, predomina-se a transferência de energia $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ por causa da seção de choque de absorção do Yb^{3+} . Essa transferência de energia pode ser entendida acompanhando os passos seguintes.

Passo 1: ao incidir luz de comprimento de onda de ~ 976 nm na amostra, íons de Yb^{3+} são promovidos ao nível $^2\text{F}_{5/2}$.

Passo 2: a energia do estado excitado do Yb^{3+} é transferida (TE1) para um íon de Er^{3+} (aceitador) que está no estado fundamental, promovendo-o para o nível $^4\text{I}_{11/2}$, pois os níveis $^2\text{F}_{5/2}$ (Yb) e $^4\text{I}_{11/2}$ (Er) são aproximadamente ressonantes com seus respectivos estados fundamentais.

Passo 3: Este mesmo íon de Yb^{3+} ou outro próximo, pode absorver um outro fóton da excitação externa e transferir (TE2) sua energia para o íon de Er^{3+} que foi excitado para o nível $^4\text{I}_{11/2}$ no passo 2, sendo promovido para o estado $^4\text{F}_{7/2}$.

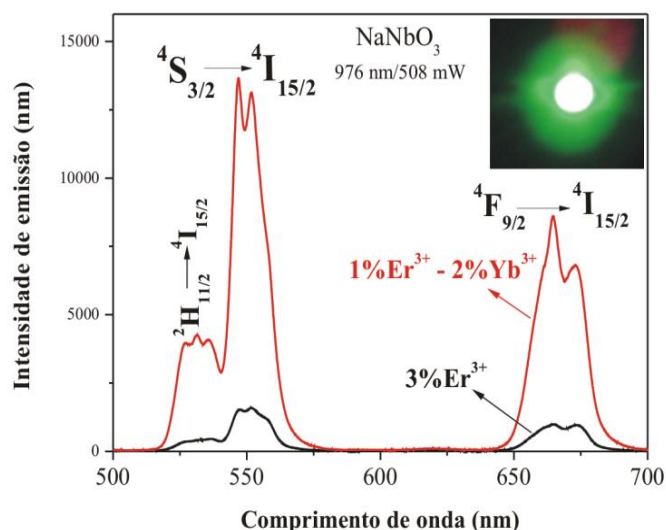
Passo 4: Do nível $^4\text{I}_{11/2}$ ocorre decaimento para o nível $^4\text{I}_{13/2}$, a partir do qual é gerada a emissão em ~ 1550 nm. No entanto, estando o nível $^4\text{I}_{13/2}$ populado, é possível o Er^{3+} receber a TE de um outro fóton do Yb^{3+} e ser promovido desse nível $^4\text{I}_{13/2}$ para o $^4\text{F}_{9/2}$ diretamente, essa é a TE indicada por TE2.

Passo 5: Do nível $^4\text{F}_{7/2}$ ocorre decaimento por multifônons para os níveis $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$ e $^4\text{F}_{9/2}$, de onde são geradas as emissões radiativas em 530, 550 e 670 nm, respectivamente.

A figura 29 mostra dois espectros de emissão à temperatura ambiente das nanopartículas de NaNbO_3 . O espectro em preto é da amostra dopada com 3 mol% de Er^{3+} e o vermelho da amostra co-dopada com 1 mol% Er^{3+} e 2 mol% Yb^{3+} , ambas tratadas à 800°C . A potência de excitação para os dois espectros foi mantida em 508 mW e comprimento de onda

de excitação em 976 nm. Para fazer a comparação foi necessário manter de forma rigorosa a configuração experimental, bem como a posição da cubeta contendo as nanopartículas. As emissões apresentadas na figura 29 deixam claro o excelente efeito da incorporação do íon Yb^{3+} nas emissões do Er^{3+} . Esta configuração de íons dopantes acarretou em um ganho de 9x na intensidade de emissão. O detalhe no gráfico é a fotografia real da emissão, obtida usando uma câmera digital equipada com um filtro *hot mirror*.

Figura 29-Espectros de emissão das nanopartículas de NaNbO_3 dopadas com 3,0 mol% de Er^{3+} e co-dopadas com 1,0 mol% de Er^{3+} junto com 2,0 mol% de Yb^{3+} . A potência de excitação usada foi de 508 mW e comprimento de onda de 976 nm. Amostras calcinadas à 800°C.



Fonte: Autor, 2015.

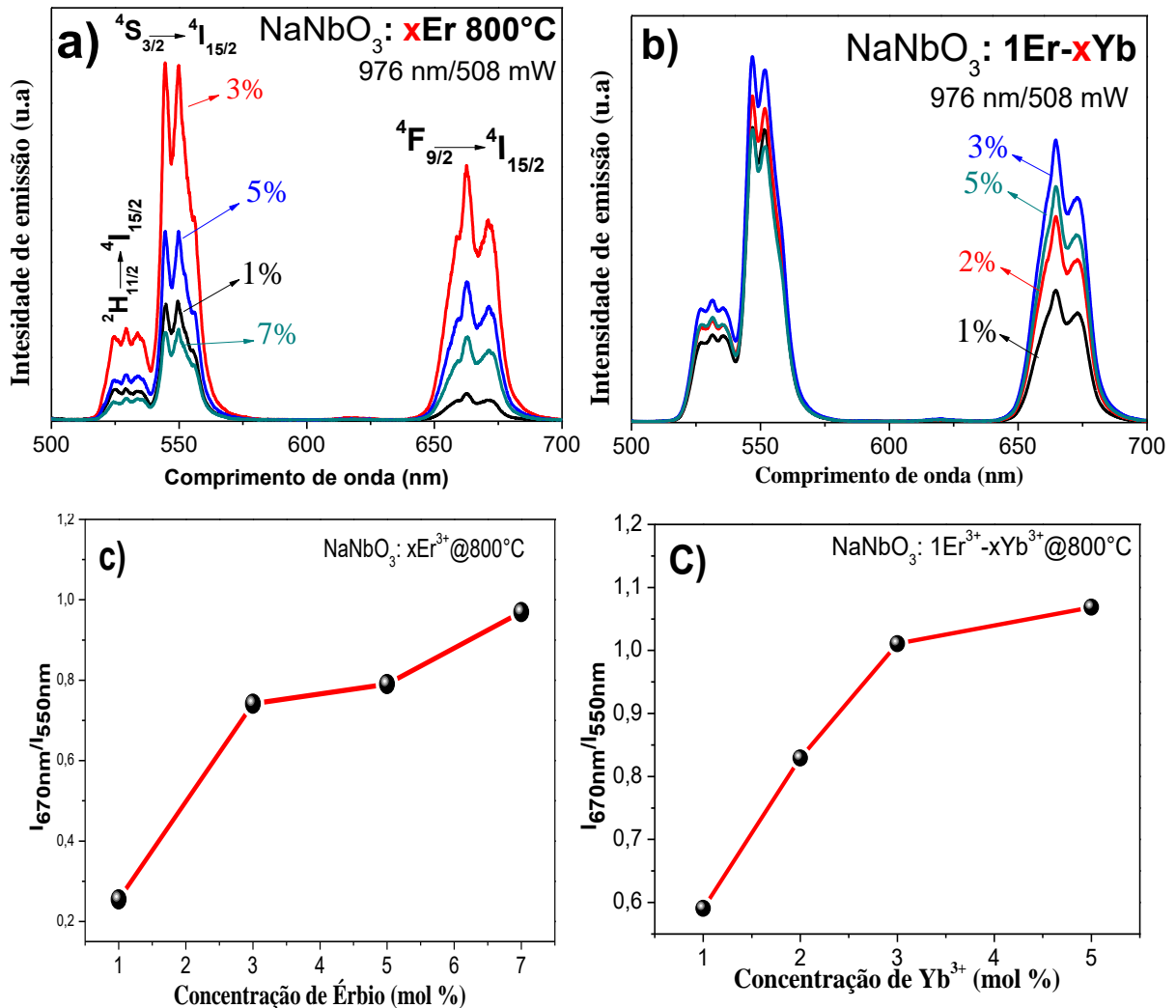
Em geral, a literatura mostra que sistemas co-dopados são mais eficientes que sistemas com um único íon, uma vez que a transferência de energia é um mecanismo mais eficiente que a absorção direta de fótons de excitação, promovendo maiores intensidades de emissão [10, 27, 35, 80-83]. É importante ressaltar que foi possível ver, com potências menores que 20 mW e a olho nu, a emissão das nanopartículas co-dopadas.

6.1.1. Influência da concentração de íons terras-raras na CAE de nanocristais de $\text{NaNbO}_3:\text{Er}^{3+}$ e $\text{NaNbO}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$.

A luminescência das nanopartículas de $\text{NaNbO}_3:\text{Er}^{3+}$ foi analisada mediante quatro concentrações distintas de íons de Er^{3+} (1, 3, 5 e 7 mol%, todas calcinadas à 800°C. Os espectros de emissão das nanopartículas dopadas com Er^{3+} são mostrados na figura 30 (a). Foi observado que ao aumentar a concentração de 1 mol% para 3 mol% de Er^{3+} aumentamos a

emissão para todas as bandas. Este aumento é justificado pelo aumento do número de centros ópticos presentes na matriz hospedeira. Quando a concentração foi acima de 5% foi observado uma redução drástica na emissão. As figuras 30 (c) mostra a razão de intensidade entre as linhas espectrais vermelha/verde (I_{670}/I_{550}), nesta análise, identificamos que a razão é crescente com a concentração, sustentando o surgimento da relaxação cruzada no sistema.

Figura 30-Espectros de emissão em temperatura ambiente na região do visível (CAE) das nanopartículas NaNbO_3 a) variando a concentração de Er^{3+} de 1 a 7 mol% e b) fixada a concentração do Er^{3+} em 1 mol% e variando a concentração de Yb^{3+} . c) e d) representam a razão de intensidade das bandas vermelha/verde em função da temperatura.



Fonte: Autor, 2015.

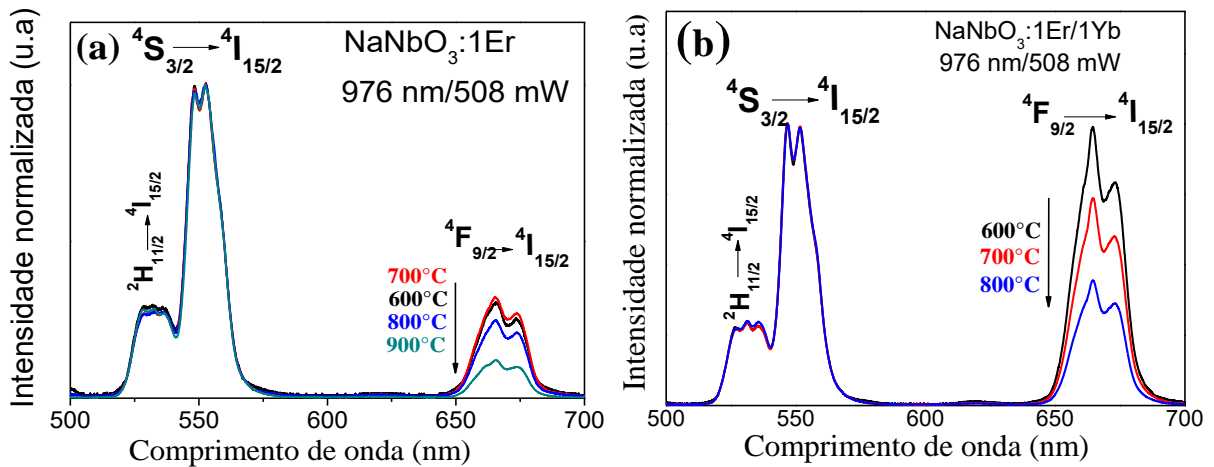
Com relação às amostras cuja concentração de Yb^{3+} é variada, foi constatado que a intensidade de emissão de cada banda de emissão aumenta com a concentração no intervalo de 1,0 - 3,0 mol% de Yb^{3+} , como se observa na figura 30 b). Porém, com a concentração de 5 mol% de Yb^{3+} a intensidade de emissão diminui. Essa observação pode ser explicada pelo fato

de que para concentrações baixas de Yb^{3+} temos somente transferência de energia do $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$. Ao aumentar a concentração, mais íons de Yb^{3+} participam da transferência de energia e isso faz com que mais íons de Er^{3+} sejam excitados, fazendo com que a emissão aumente. Entretanto, se a concentração de Yb^{3+} se torna alta, o processo pode ser ineficiente, com presença de migração de energia entre íons de Yb^{3+} , bem como transferência de energia reversa do Er^{3+} para o Yb^{3+} , uma vez que os níveis ${}^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+})$ e ${}^4\text{I}_{11/2}(\text{Er}^{3+})$ apresentam valor de energia similar [84-89].

6.1.2. Influência da calcinação das nanopartículas NaNbO_3 na CAE.

Outra abordagem desta dissertação foi investigar a influência da calcinação das nanopartículas na CAE. Na figura 31 são mostrados os espectros de emissão normalizados das nanopartículas NaNbO_3 dopadas e co-dopadas, calcinadas em 600, 700, 800 e 900°C. Para esses espectros, foi usado um laser de excitação com comprimento de onda de 976nm e potência de 508 mW. Os resultados mostram que a razão entre as bandas de emissão verde/vermelho aumenta com a calcinação, ou seja, a banda verde é favorecida ao passo que a temperatura de calcinação aumenta. Observou-se que as nanopartículas tratadas à 900°C apresentaram a maior razão entre as bandas de emissão verde/vermelho. É entendido que para temperaturas de calcinação mais elevadas há um melhoramento na cristalinidade, fazendo com que reduza os efeitos de recombinação não-radiativa, sítios de supressão de radiação (*quenching*) e os defeitos de superfície [90]. É importante ressaltar que as medidas de FTIR para esta amostra indica que praticamente não existe modos vibracionais do composto OH, grande vilão de supressão de fluorescência. Outra causa por trás deste aumento da emissão verde pode estar relacionado com a coexistência de duas fases cristalinas obtido pela DRX, de modo que a mistura das fases implica em um rearranjo dos íons terras-raras, de forma a favorecer a emissão. Na literatura encontra-se trabalhos com nanopartículas com coexistência de duas fases cristalinas bem definidas para o melhoramento de emissão em aplicações fotônicas [4].

Figura 31-Espectros de emissão das nanopartículas NaNbO_3 para diferentes temperaturas de tratamento térmico. Foi usado laser de 976 nm e potência de 508 mW à temperatura ambiente. a) Dopada com 1% de Er^{3+} . b) Co-dopada com 1% Er^{3+} -1% Yb^{3+} .



Fonte: Autor, 2015.

6.2. Conversão Descendente de Energia (CDE)

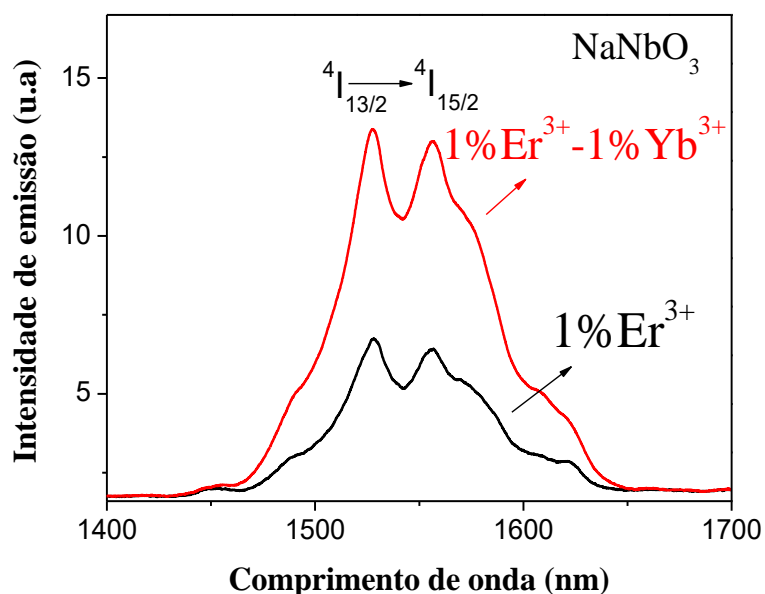
Uma das emissões mais importantes do Er^{3+} é a banda centrada em ~ 1550 nm. Essa é de grande interesse para a indústria de telecomunicações e várias outras áreas tecnológicas [42, 79]. O motivo para tanto interesse é baseado na total sincronia do amplificador óptico com o comprimento de onda que transporta informações pelas redes de fibra óptica. Os amplificadores ópticos usados na rede de telecomunicação operam em 1550 nm e os cabos de fibra óptica apresentam a menor atenuação possível do sinal neste comprimento de onda, ou seja, um sinal com comprimento de onda em 1550 nm se propagando nessa fibra não sofrerá os efeitos da dispersão e, portanto, o sinal é transmitido por longas distâncias sem perdas significativas. Os resultados apresentados terão a mesma abordagem da região visível, ou seja, iremos investigar também a influência de diferentes concentrações e calcinações e apresentar uma amostra melhorada.

Na figura 33 é apresentado os espectros de emissão a temperatura ambiente das nanopartículas NaNbO₃ dopadas com 1mol% de Er^{3+} (em preto) e co-dopada com 1mol% de Er^{3+} e 1mol% de Yb^{3+} (em vermelho), calcinadas com 800°C. A excitação foi com um laser cw em 976 nm e potência de 70 mW. Esta emissão ocorre a partir da transição entre os níveis $^4I_{13/2}$ e $^4I_{15/2}$. Como discutido no início deste capítulo, a emissão em torno de 1550 nm é originada pela conversão descendente de energia, em que temos um fóton mais energético (976 nm) sendo absorvido pelas nanopartículas e tendo como emissão um fóton menos energético (1550 nm) com absorção de fônons pela matriz na transição $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$.

Na figura 28 são apresentados os possíveis mecanismos para se obter esta emissão, onde também mostra-se um possível processo de relaxação cruzada favorecendo a população

do nível emissor $^4I_{13/2}$ e, portanto, um aumento dessa emissão em 1550 nm com a concentração de íons de Er^{3+} é esperado. No entanto, migração de energia é muito provável deste nível, o que geralmente leva a perdas ou redução da emissão. Todavia, é digno ressaltar que esta emissão é muito intensa, pois para baixa potência de excitação (70 mW) as nanopartículas $NaNbO_3$ co-dopadas com Yb^{3+}/Er^{3+} apresentaram excelente emissão, e isso quer dizer que a matriz de niobato de sódio é uma boa hospedeira para o Er^{3+} , permitindo que o nível de energia $^4I_{13/2}$ seja bastante populado.

Figura 32-Espectros de emissão na região do infravermelho das nanopartículas cristalinas de $NaNbO_3$ dopadas com 1mol% de Er^{3+} co-dopadas com 1mol% de Er^{3+} e 1mol% de Yb^{3+} calcinação de 800°C. Espectro obtido à temperatura ambiente, com comprimento de onda e potência de excitação de 976 nm e 70 mW, respectivamente.



Fonte: Autor, 2015.

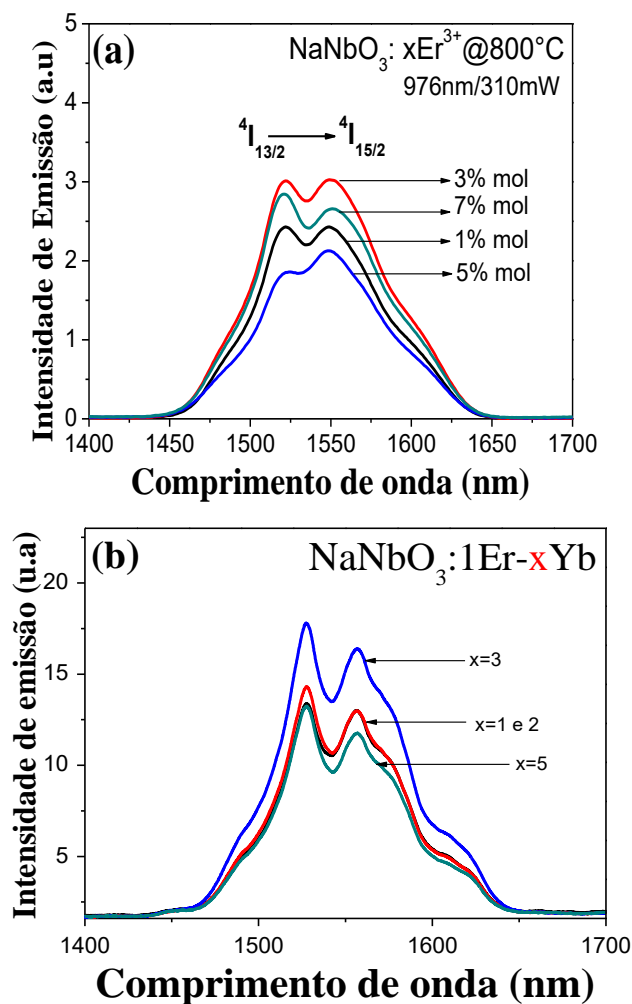
Observa-se que a amostra co-dopada apresenta maior emissão devido ao efeito sensibilizador eficiente do Yb^{3+} na transferência de energia para o Er^{3+} . Este resultado está de acordo com o trabalho de K. Upendra Kumar e colaboradores (2012) [10], cujo artigo apresenta os tempos de vida do nível $^4I_{13/2}$ para o sistema dopado e co-dopado, sendo este último maior.

Na figura 33 são apresentados os espectros de emissão no infravermelho das nanopartículas de $NaNbO_3$ para as diferentes concentrações de íons TR^{3+} . Esta banda de emissão apresentou aumento 1 e 3 mol % de Er^{3+} , da mesma forma que para a CAE, a emissão da amostra com 5 mol % sofreu um decréscimo, sendo esta a menor comparada com as demais.

Com a concentração de 7%, a intensidade de emissão não cresceu consideravelmente como visto na CAE, ficando entre as intensidades de emissão das amostras com 1 e 3 mol %.

Dessa forma, fica subtendido que aconteceu um favorecimento para a CAE nesta concentração. A possível causa deste fato foi explicado anteriormente e mostrado na figura 28.

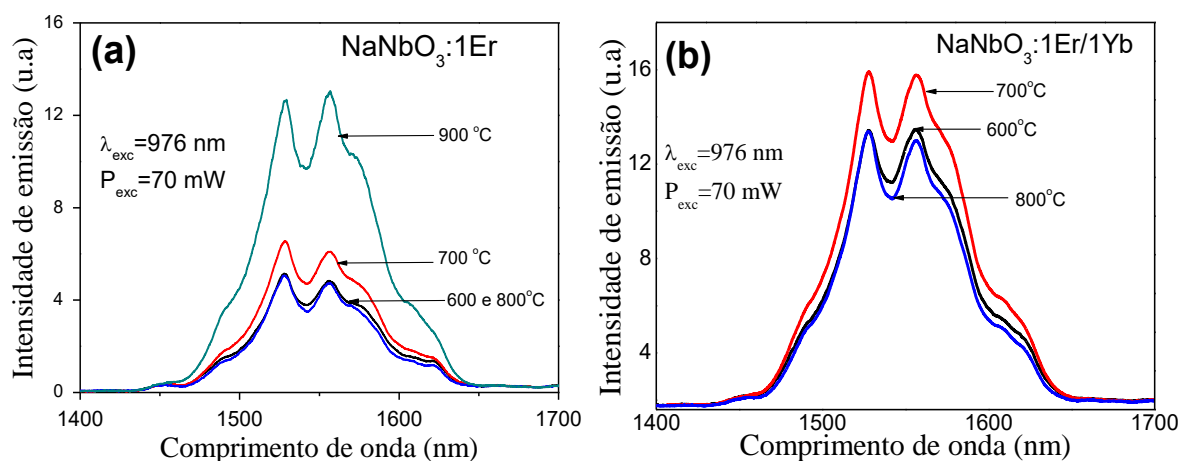
Figura 33-Espectros de emissão à temperatura ambiente na região do infravermelho das nanopartículas cristalinas NaNbO_3 (a) dopadas com 1, 3, 5, 7 mol% de Er^{3+} e b) co-dopada com 1 mol% de Er^{3+} e 1, 2, 3 e 5 mol% de Yb^{3+} . Foram usados nesses espectros 976 nm e 70mW como comprimento de onda e potência de excitação, respectivamente.



Fonte: Autor, 2015.

Também foram obtidos os espectros de emissão na região do infravermelho das nanopartículas de NaNbO_3 para diferentes temperaturas de calcinações, e esses são visualizados na figura 34.

Figura 34-Espectros de emissão na região do infravermelho das nanopartículas NaNbO_3 (a) dopada com 1% de Er^{3+} e (b) co-dopada com 1% Er^{3+} -1% Yb^{3+} , para diferentes temperaturas de sínteses. Foram usados nesses espectros 976 nm e 70mW como comprimento de onda e potência de excitação, respectivamente.



Fonte: Autor, 2015.

Observa-se que as calcinações de 600 a 800°C não acarretaram em mudanças significativas para a emissão em 1550 nm. Entretanto, a amostra calcinada a 900°C apresentou um ganho de aproximadamente 3 vezes com relação à amostra tratada a 600°C. O que pode estar relacionado com este aumento da intensidade é a ausência do radical OH, como foi identificado pelo resultado de FTIR.

6.3. Conclusões do capítulo

Neste capítulo investigamos os efeitos da variação da temperatura de calcinação e das concentrações de íons dopantes nas propriedades espectroscópicas de emissão de nanocristais de niobato de sódio dopados com Er³⁺ e Yb³⁺/Er³⁺. Foi observado que as nanopartículas dopadas e co-dopadas respectivamente com Er³⁺ e Er³⁺/Yb³⁺ apresentam conversão ascendente e descendente de energia com excitação em 976 nm e que tais emissões são muito eficientes, pois são observadas a “olho nu” com níveis de potência de excitação baixíssimos, menor que 10 mW. Foram detectadas emissões por CAE na região do verde, exatamente em 530 nm e 550 nm, e do vermelho em 657 nm, e por CDE no infravermelho próximo em 1550 nm. As emissões por CAE das nanopartículas co-dopadas são muito mais eficientes que das nanopartículas mono-dopadas com Er³⁺. Uma comparação direta das amostras NaNbO₃:1Er/2Yb (1mol% de Er³⁺ e 2mol% de Yb³⁺) e NaNbO₃:3Er (3mol% de Er³⁺) apontou um aumento de nove vezes para a co-dopada. Para as amostras mono-dopadas com Er³⁺, o principal mecanismo para geração de CAE é absorção de estado excitado (ESA), onde foi constatado dois fótons participando do processo. As amostras co-dopadas com Er³⁺/Yb³⁺ tiveram como principal mecanismo para

promover a CAE a transferência de energia $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$. Em relação a emissão em 1550 nm, os principais mecanismos são: para a amostra mono-dopada - absorção do estado fundamental seguida por decaimento multifonônico para o nível emissor e relaxação cruzada (RC) a partir de níveis superiores excitados; co-dopadas – transferência de energia do Yb^{3+} para o Er^{3+} seguido por decaimentos por multifônons e RC a partir de níveis superiores.

Os efeitos de diferentes concentrações de íons terras-raras nas CAE e CDE foram identificados. Para as amostras dopadas com Er^{3+} , as emissões aumentam de forma global para concentrações de Er^{3+} até 3 mol%, reduzindo na concentração de 5mol% e 7mol%. Tal comportamento foi explicado como uma competição entre a RC (que favorece as emissões no vermelho e no infravermelho) e a migração de energia, que reduzem tais mencionadas emissões.

No caso das amostras co-dopadas, a concentração de íons de Yb^{3+} variaram enquanto a de Er^{3+} foi fixada em 1mol%. Neste caso foi identificado o aumento das emissões fluorescentes ao aumentar a concentração de Yb^{3+} de 1 até 3mol% sendo estas observações válidas para ambas as CAE e CDE. Com a concentração de 5,0 mol% identificou-se diminuição nas bandas de emissão, explicado pela alta concentração de Yb^{3+} acarretando em migrações de energias e o possível surgimento de transferência de energia reversa $\text{Yb}^{3+} \leftarrow \text{Er}^{3+}$ (energy back transfer). Dessa forma, a combinação de concentrações que mais favorece a emissão dos nanocristais de NaNbO_3 é a co-dopagem 5mol% de Er^{3+} e 3mol% de Yb^{3+} .

Identificamos uma forte dependência das emissões por CAE e CDE com a temperatura de calcinação dos nanocristais. A banda do verde é mais favorecida com a temperatura de calcinação. Isso foi explicado observando que o radical OH é eliminado a medida que a temperatura de calcinação aumenta. Em todas as temperaturas usadas as emissões observadas foram favorecidas. No entanto, para 800 e principalmente 900 °C, fases cristalinas adicionais foram identificadas e, portanto, não sendo em princípio as mais indicadas. Também, os resultados de FT-IR para esta temperatura de calcinação (900 °C) apontaram nenhuma presença de radicais de OH na amostra e isto deve ser a causa da excelente emissão desta amostra comparada as demais.

7. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Nesta dissertação foi realizado um estudo sistemático de nanocristais de Niobato de Sódio (NaNbO_3) dopados e co-dopados com íons terras-raras, desde a fabricação às caracterizações estrutural e óptica. A estrutural abordou as análises de raio-x (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e Microscopia Raman. A investigação óptica foi mediante medidas de luminescência, sendo estudadas a Conversão Ascendente de Energia (CAE) e a Conversão Descendente de Energia (CDE). A síntese foi realizada pelo método de Pechini, em que conseguimos obter com sucesso as nanopartículas de NaNbO_3 para diferentes temperaturas de calcinação e concentrações de íons terras-raras Er^{3+} e Yb^{3+} .

Os padrões de raio-x das nanopartículas de NaNbO_3 calcinadas em 600, 700 e 800°C dopadas com diferentes concentrações de Er^{3+} indicaram que as mesmas apresentam fase cristalina única ortorrômbica, grupo espacial $\text{Pmc}2_1$ (*PDF* nº 82-0606), com parâmetros de célula: $a = 5,56 \text{ \AA}$, $b = 7,78 \text{ \AA}$ e $c = 5,50 \text{ \AA}$. Os resultados também mostraram que durante a calcinação das nanopartículas contendo 1mol% de Er^{3+} a 900°C, ocorreu a formação de uma segunda fase cristalina não identificada. Já na amostra dopada com 7mol% de Er^{3+} calcinada a 800°C, foi detectado, com o difratograma de raio-x, o surgimento do sistema cristalino monoclinico óxido de nióbio e érbio (ErNbO_4), grupo espacial I_2 (*PDF* nº 24-0408). Também foi constatado que o tamanho do cristalito aumenta de acordo com o aumento da temperatura de calcinação. Para as nanopartículas dopadas com Er^{3+} calcinadas em 600, 700, 800 e 900°C os tamanhos dos cristalitos foram ~ 32, ~ 47, ~ 54 e ~168 nm, respectivamente.

A partir das imagens de MET foi identificada morfologia cuboidal para as nanopartículas calcinadas em 600, 700 e 800°C, enquanto a amostra feita a 900°C apresentou morfologia poliedral não identificada. Os diâmetros estimados usando os histogramas das imagens de MET para as nanopartículas foram calculados e os seguintes valores foram obtidos: 30, 45 e 70 nm, para as calcinações em 600, 700 e 800°C, respectivamente. Para a amostra calcinada a 900°C o tamanho de uma nanopartícula passou dos 300 nm.

As medidas de FT-IR e Espectroscopia Raman indicaram a presença dos modos vibracionais do octaedro NbO_6 (607 cm^{-1}) para todas as amostras estudadas. Ambos os

experimentos indicaram que a estrutura molecular das nanopartículas não sofreu mudança com as calcinações de 600, 700 e 800°C. Entretanto, a espectroscopia Raman indicou que a banda do modo de vibração do octaedro NbO₆ se desdobrou em picos secundários quando calcinada a 900°C. Observou-se mediante as medidas de FT-IR que os modos vibracionais dos grupos OH⁻ e anti-simétrico COO⁻ diminuem à medida que a calcinação aumenta. Para as amostras sintetizadas em 800 e 900°C tais compostos praticamente não existem. O efeito dos íons terras-raras na matriz NaNbO₃ foi identificado através da espectroscopia Raman, da qual constatou-se que as bandas de cada modo de vibração sofreram diminuição com o aumento da concentração de íons terras-raras. Dessa forma, os procedimentos apresentados nesta dissertação foram capazes de produzir nanocristais NaNbO₃ com controle de impurezas residuais, obtenção de uma fase única cristalina indicando a excelente qualidade das nanopartículas produzidas.

As nanopartículas dopadas e co-dopadas com Er³⁺ e Er³⁺/Yb³⁺ apresentaram conversão ascendente e descendente de energia com excitação em 976 nm. Foram observadas emissões por CAE eficiente na região do verde (530 nm e 550 nm) e do vermelho (657 nm), e por CDE no infravermelho próximo (1550 nm). A emissão de CAE das nanopartículas co-dopadas mostrou ser muito maior do que a emissão das nanopartículas mono-dopadas. Uma comparação direta das amostras NaNbO₃:1%Er³⁺/2%Yb³⁺ e NaNbO₃:3%Er³⁺ apontou um aumento de nove vezes na emissão para a co-dopada. Para as amostras dopadas com Er³⁺, o principal mecanismo responsável pela geração de CAE é a absorção de estado excitado (ESA) sendo constatado dois fótons participando do processo. As amostras co-dopadas com Er³⁺/Yb³⁺ tiveram a transferência de energia Yb³⁺ → Er³⁺ como principal mecanismo para promover a CAE. Em relação a emissão em 1550 nm, seu principal processo é absorção do estado fundamental seguida por decaimento multifônons para o nível emissor e relaxação cruzada a partir de níveis superiores excitados.

Os efeitos da concentração de íons terras-raras na CAE e CDE foram identificados. Para as amostras dopadas com Er³⁺, a emissão fluorescente aumentou para concentrações de Er³⁺ até 3 mol%, reduzindo na concentração de 5 e 7 mol%. Tal comportamento foi explicado como uma competição entre a relaxação cruzada e *up conversion* por transferência de energia, provocando o *quenching* da luminescência.

No caso das amostras co-dopadas, os íons de Yb³⁺ variaram e a concentração de Er³⁺ foi fixada em 1mol%. Neste caso foi observado um aumento da emissão fluorescente ao aumentar a concentração de Yb³⁺ de 1 até 3mol% sendo estas observações válidas para a CAE

e para a CDE. Com a concentração de 5,0 mol% foi notado uma diminuição nas bandas de emissão e explicado pela alta concentração de Yb^{3+} acarretando em migrações de energias e o surgimento de transferência de energia reversa ($\text{Yb}^{3+} \leftarrow \text{Er}^{3+}$).

Identificamos uma forte dependência das emissões por CAE e CDE com a calcinação dos nanocristais, sendo a banda do verde a mais favorecida com o aumento da temperatura de calcinação. Isso foi explicado pela eliminação de radicais de OH quando se eleva a temperatura de calcinação. Todas as bandas de emissão observadas (verde, vermelho e infravermelho) apresentaram um aumento e maior emissão para calcinação em 900°C. De fato, os resultados FT-IR para amostras tratadas nesta temperatura de calcinação apontaram ausência de radicais OH, e é muito provável que isto seja a causa da excelente emissão desta amostra comparada às demais. Uma outra explicação para essa emissão maior é o crescimento demasiado do nanocristal, o que favorece menor espalhamento e maior penetração da luz de excitação e, portanto, maior emissão. Além disso, essas amostras tratadas termicamente a 900°C apresentaram uma segunda fase cristalina não identificada e mudanças no padrão do espectro Raman. Portanto, mesmo apresentando maior emissão, para um melhor controle das propriedades estruturais e melhor emissão, nossos resultados apontam que a calcinação em 800°C é a melhor.

Com base nessas conclusões, podemos dizer que nossos objetivos nessa dissertação foram alcançados. Entretanto, há muito ainda para ser feito nesses materiais/matriz. Por exemplo, estudos voltados a aplicações direta são de grande importância, uma vez que a literatura ainda se encontra escassa quando se fala, por exemplo, em aplicações em sistemas biológicos e outros.

Nosso trabalho identificou mudanças estruturais significativas quando a matriz $\text{NaNbO}_3:\text{Er}^{3+}$ é calcinada a 900°C, por exemplo, o surgimento de uma segunda fase cristalina ainda não identificada. Portanto, é muito importante dar continuidade com estudos que descrevam de forma completa o efeito da calcinação em altas temperaturas (> 900°C). Uma motivação para este estudo é a excelente emissão obtida comparada as amostras obtidas com temperaturas de calcinações inferiores.

Os resultados apresentados nesta dissertação apresentam potenciais aplicações em mostradores luminescentes bem como em células solares devido às excelentes características das nanopartículas de NaNbO_3 do ponto de vista estrutural e luminescente. Em relação à

aplicações biológicas, já é sabido que as nanopartículas de niobato de sódio apresentam baixa toxicidade e, dessa forma, são promissoras para estudos *in vivo* como por exemplo, ativadores de tecido muscular ajudando na recuperação [7]. Entretanto, nanopartículas de NaNbO_3 dopadas com íons terras-raras ainda não foram exatamente exploradas para aplicações biológicas (*in vivo*). Por isso, é de grande relevância científica dar continuidade em estudos com nanocristais de NaNbO_3 dopados com íons terras-raras com foco em aplicações, principalmente no ramo da medicina.

REFERÊNCIAS

1. Richards, A.z.D., *Nano-Optics and Near-Field Optical Microscopy*. 1 ed. 2009.
2. Heer, R.H.B.A.A.Z.W.A.d., *Carbon Nanotubes: the Route Toward Applications*. Science, 2002. **297**.
3. Mody, V.V., et al., *Introduction to metallic nanoparticles*. J Pharm Bioallied Sci, 2010. **2**(4): p. 282-9.
4. Sun, H.Q., et al., *A new red-emitting material $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3:Eu^{3+}$ for white LEDs*. Materials Research Bulletin, 2015. **64**: p. 134-138.
5. Kumar, K.U., et al., *Two Photon Thermal Sensing in Er^{3+}/Yb^{3+} Co-Doped Nanocrystalline $NaNbO_3$* . Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2013. **13**(10): p. 6841-6845.
6. Rocha, U., et al., *Neodymium-Doped LaF_3 Nanoparticles for Fluorescence Bioimaging in the Second Biological Window*. Small, 2014. **10**(6): p. 1141-1154.
7. Yu, S.W., et al., *Cytotoxicity and degradation behavior of potassium sodium niobate piezoelectric ceramics*. Ceramics International, 2012. **38**(4): p. 2845-2850.
8. Wang, D., et al., *808 nm driven Nd^{3+} -sensitized upconversion nanostructures for photodynamic therapy and simultaneous fluorescence imaging*. Nanoscale, 2015. **7**(1): p. 190-197.
9. Patra, A., et al., *Fluorescence upconversion properties of Er^{3+} -doped TiO_2 and $BaTiO_3$ nanocrystallites*. Chemistry of Materials, 2003. **15**(19): p. 3650-3655.
10. Kumar, K.U., et al., *Synthesis, Structural Properties and Upconversion Emission of Er^{3+} and Er^{3+}/Yb^{3+} Doped Nanocrystalline $NaNbO_3$* . Science of Advanced Materials, 2012. **4**(5-6): p. 584-590.
11. Kumar, K.U., et al., *Multicolor Upconversion Emission and Color Tunability in $Tm^{3+}/Er^{3+}/Yb^{3+}$ Tr-Doped $NaNbO_3$ Nanocrystals*. Materials Express, 2012. **2**(4): p. 294-302.
12. Pin, S.P., Fabio; Kumar, Kagola Upendra; and S.G. Enzo, Paolo; Cannas, Carla; Musinu, Anna; Mariotto, Gino; Bettinelli, Marco; Speghini, Adolfo, *Structural investigation and luminescence of nanocrystalline lanthanide doped $NaNbO_3$ and $Na(0.5)K(0.5)NbO(3)$* . Journal of Solid State Chemistry, 2012. **196**: p. 1-10.
13. Zhang, Q.W., et al., *$(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3:Eu^{3+}/Bi^{3+}$: a novel, highly efficient, red light-emitting material with superior water resistance behavior*. Rsc Advances, 2015. **5**(6): p. 4707-4715.
14. Barrera, E.W., et al., *Emission properties of hydrothermal Yb^{3+} , Er^{3+} and Yb^{3+} , Tm^{3+} -codoped Lu_2O_3 nanorods: upconversion, cathodoluminescence and assessment of waveguide behavior*. Nanotechnology, 2011. **22**(7).
15. Teixeira, G.F., et al., *Photoluminescence in $NaNbO_3$ particles and films*. Materials Letters, 2015. **139**: p. 443-446.
16. Dong, H., L.D. Sun, and C.H. Yan, *Energy transfer in lanthanide upconversion studies for extended optical applications*. Chem Soc Rev, 2015. **44**(6): p. 1608-34.
17. Zhang, Y.Y., et al., *Excitation power controlled luminescence switching in Yb^{3+} - Tm^{3+} co-doped hexagonal $NaYF_4$ nanorods*. Optics Communications, 2009. **282**(14): p. 2857-2860.
18. Li, L., et al., *Multiphoton Upconversion Emission Switching in Tm, Yb Codoped Nanocrystalline Ytria*. Optoelectronic Devices and Integration Iii, 2010. **7847**.
19. Hu, H., et al., *Hydrothermal synthesis of hexagonal lanthanide-doped LaF_3 nanoplates with bright upconversion luminescence*. Nanotechnology, 2008. **19**(37): p. 375702.

20. Muthurajan, H., et al., *Novel hydroxide precursors to prepare NaNbO₃ and KNbO₃*. Ceramics International, 2008. **34**(3): p. 671-673.
21. Rubio-Marcos, F., J.J. Romero, and J.F. Fernandez, *Effect of the temperature on the synthesis of (K,Na)NbO₃-modified nanoparticles by a solid state reaction route*. Journal of Nanoparticle Research, 2010. **12**(7): p. 2495-2502.
22. Ji, S.Z., et al., *Synthesis, structure, and piezoelectric properties of ferroelectric and antiferroelectric NaNbO₃ nanostructures*. Crystengcomm, 2014. **16**(32): p. 7598-7604.
23. Rodriguez, E.M., et al., *Non-linear niobate nanocrystals for two-photon imaging*. Optical Materials, 2011. **33**(3): p. 258-266.
24. Kumar, K.U., et al., *Three- and two-photon upconversion luminescence switching in Tm³⁺/Yb³⁺-codoped sodium niobate nanophosphor*. Journal of Nanophotonics, 2014. **8**.
25. Cheng, L.Q., et al., *Piezoelectricity of lead-free (K, Na)NbO₃ nanoscale single crystals*. Journal of Materials Chemistry C, 2014. **2**(43): p. 9091-9098.
26. Jung, J.H., et al., *Lead-free NaNbO₃ nanowires for a high output piezoelectric nanogenerator*. ACS Nano, 2011. **5**(12): p. 10041-6.
27. Santos, P.V.d., *Efeitos Térmicos Sobre Conversão Ascendente de Energia em Vidros Especiais Dopados Com Íons Terras-Raras*, in Instituto de Física. 2003, UFAL: Alagoas.
28. Eliseeva, S.V. and J.C.G. Bunzli, *Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences*. Chemical Society Reviews, 2010. **39**(1): p. 189-227.
29. Jacinto, C., *Caracterização termo-óptica de materiais lasers usando a técnica de lente térmica*. 2006, IFSC/USP: São Carlos. p. 2006.
30. Hufner, S., *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*. Academic Press, New York, 1978.
31. Kramer, K.W., H.U. Gudel, and R.N. Schwartz, *Infrared-to-visible upconversion in LaCl₃:1%Er³⁺: Energy-level and line-strength calculations*. Physical Review B, 1997. **56**(21): p. 13830-13840.
32. Luthi, S.R., et al., *Electronic energy-level structure, correlation crystal-field effects, and f-f transition intensities of Er³⁺ in Cs₃Lu₂Cl₉*. Physical Review B, 1998. **57**(24): p. 15229-15241.
33. Gruber, J.B., et al., *Energy-Levels and Correlation Crystal-Field Effects in Er³⁺-Doped Garnets*. Physical Review B, 1993. **48**(21): p. 15561-15573.
34. Dieke, G.H. and H.M. Crosswhite, *The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths*. Applied Optics, 1963. **2**(7): p. 675-686.
35. Silva, W.F.d., *Controle Óptico e Térmico das Propriedades Ópticas e Mecânicas de Materiais Fotônicos*, in Instituto de Física. 2011, UFAL: Alagoas.
36. Sakurai, J.J., *Mecânica Quântica Moderna*, ed. 2. 2013, Porto Alegre.
37. Judd, B.R., *Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions*. Physical Review, 1962. **127**(3): p. 750-&.
38. Ofelt, G.S., *Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions*. Journal of Chemical Physics, 1962. **37**(3): p. 511-&.
39. Hollas, J.M., *Modern Spectroscopy*, ed. 4. 2004, England: John Wiley & Sons Ltd.
40. Ruan Yong-feng, L.B.-l., Li Wen-run; Wan Liang-feng, *Spectra, Energy-Levels and up-Conversion Effect of Erbium Ions in Linbo₃ Crystals*. Acta Physica Sinica-Overseas Edition, 1995. **4**(1): p. 24-32.
41. Barbosa, A.J., et al., *1.5 μ m emission and infrared-to-visible frequency upconversion in Er³⁺/Yb³⁺-doped phosphoniobate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006. **352**(32-35): p. 3636-3641.

42. Manzani, D., et al., *1.5 μ m and visible up-conversion emissions in Er³⁺/Yb³⁺ co-doped tellurite glasses and optical fibers for photonic applications*. Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(32): p. 16540-16545.
43. Lei, G., et al., *Spectroscopic evaluation of Yb³⁺-doped glasses for optical refrigeration*. Ieee Journal of Quantum Electronics, 1998. **34**(10): p. 1839-1845.
44. Forster, T., **Zwischenmolekulare Energiewanderung Und Fluoreszenz*. Annalen Der Physik, 1948. **2**(1-2): p. 55-75.
45. Dexter, D.L., *A Theory of Sensitized Luminescence in Solids*. Journal of Chemical Physics, 1953. **21**(5): p. 836-850.
46. García-Solé, J., L.E. Bausá, and D. Jaque, *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. 2005, West Sussex: Jonh Wiley.
47. Wang, G.N., et al., *Intense upconversion luminescence and effect of local environment for Tm³⁺/Yb³⁺ co-doped novel TeO₂-BiCl₃ glass system*. Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2006. **64**(2): p. 349-354.
48. Auzel, F. and Y.H. Chen, *Multiphonon Side-Band Excitation in Rare-Earth-Doped Fibers and Background Loss Limits*. Journal of Luminescence, 1994. **60-1**: p. 101-103.
49. Donega, C.D., et al., *Luminescence and non-radiative processes in lanthanide squarate hydrates*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1996. **57**(11): p. 1727-1734.
50. Pfau, C., et al., *Multiphonon relaxation in rare-earth doped fluorozirconate-based glasses containing BaCl₂ nanocrystals*. J Phys Condens Matter, 2014. **26**(2): p. 025406.
51. Dai, S.X., et al., *Concentration quenching in erbium-doped tellurite glasses*. Journal of Luminescence, 2006. **117**(1): p. 39-45.
52. Santos, W.Q., *Investigações de perdas por down-conversion e upconversion em materiais laser dopados com Nd³⁺ usando a técnica de lente térmica*, in *Instituto de Física*. 2011, UFAL: Maceió.
53. Bloembergen, N., *Solid State Infrared Quantum Counters*. Physical Review Letters, 1959. **2**(3): p. 84-85.
54. Auzel, F., *Upconversion Processes in Coupled Ion Systems*. Journal of Luminescence, 1990. **45**(1-6): p. 341-345.
55. Scheps, R., *Upconversion laser Processes*. Prog. Quant. Electr., 1996. **20**(4): p. 271-358.
56. Lavin, V., et al., *Infrared-to-visible photon avalanche upconversion dynamics in Ho³⁺-doped fluorozirconate glasses at room temperature*. Optical Materials, 2005. **27**(11): p. 1754-1761.
57. Kaiser, W. and C.G.B. Garrett, *2-Photon Excitation in CaF₂ - Eu²⁺*. Physical Review Letters, 1961. **7**(6): p. 229-&.
58. Miyakawa, T. and D.L. Dexter, *Cooperative and Stepwise Excitation of Luminescence - Trivalent Rare-Earth Ions in Yb³⁺-Sensitized Crystals*. Physical Review B, 1970. **1**(1): p. 70-&.
59. Zhang, F., *Photon Upconversion Nanomaterials*, ed. 1. 2015, Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag.
60. Richards, B.S., *Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: Down-conversion*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2006. **90**(9): p. 1189-1207.
61. Joubert, M.F., *Photon avalanche upconversion in rare earth laser materials*. Optical Materials, 1999. **11**(2-3): p. 181-203.
62. C. Kittel, *Introducion to Solid State Physics, 8th ed. (Wiley, New York 2005)*.

63. Patterson, A.L., *The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination*. Physical Review, 1939. **56**: p. 978-982.
64. Vickers, S.J.S.Q.A.R.R.J.K.C.M., *Use of wide-angle X-ray diffraction to measure shape and size of dispersed colloidal particles*. Journal of Colloid and Interface Science, 2009. **338**(1): p. 105-110.
65. Nieman, D.A.S.F.J.H.T.A., *Princípios de análise instrumental*, ed. 6. 2002: Bookman.
66. Webler, G.D., *Influência de Impurezas Sobre a Luminescência de Nanofósforos de Titanato de Bário Dopados com Érbio*
in *Instituto de Física*. 2011, UFAL: Maceió.
67. Struchkov, V.A.S.M.Y.A.R.S.V.L.O.E.F.V.G.S.Y.T., *Crystal structure of the electric-field induced ferroelectric phase of NaNbO₃*. Ferroelectrics, 1993. **141**(1): p. 307-311.
68. Xu, Y.H., et al., *Antiferroelectricity induced by electric field in NaNbO₃-based lead-free ceramics*. Applied Physics Letters, 2014. **104**(5).
69. Katsumata, K., et al., *Effect of surface microstructures on photo-induced hydrophilicity of NaNbO₃ thin films by sol-gel process*. Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials, 2010. **173**(1-3): p. 267-270.
70. Chen, S.F., et al., *Fabrication, characterization and mechanism of a novel Z-scheme photocatalyst NaNbO₃/WO₃ with enhanced photocatalytic activity*. Dalton Transactions, 2013. **42**(30): p. 10759-10768.
71. Jacinto, A.F.P.K.U.K.W.F.S.W.Q.S.D.J.C., *Yb³⁺/Tm³⁺ co-doped NaNbO₃ nanocrystals as three-photon-excited luminescent nanothermometers*. Sensors and Actuators B, 2015. **213**: p. 65-71.
72. Fernandes, J.D.G., et al., *Low-temperature synthesis of single-phase crystalline LaNiO₃ perovskite via Pechini method*. Materials Letters, 2002. **53**(1-2): p. 122-125.
73. Pechini, M.P., *Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and To Form A Capacitor*. 1967.
74. Mera, J., et al., *La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ Nanoparticles Synthesized via the (Pechini) Polymeric Precursor Method*. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 2013. **26**(7): p. 2553-2556.
75. Deng, T.L., S.R. Yan, and J.G. Hu, *Effect of Calcination Temperature on Up-Conversion Photoluminescence of the GdAlO₃: Er³⁺, Yb³⁺ Phosphor*. Ecs Journal of Solid State Science and Technology, 2015. **4**(3): p. R48-R53.
76. Ross, S.D., *The vibrational spectra of lithium niobate, barium sodium niobate and barium sodium tantalate*. J. Phys. C: Solid St. Phys., 1970. **3**: p. 1785-1790.
77. C. Pithan; Y. Shiratori; J. Dornseiffe; F.-H.H.A.M., and R. Waser, *Microemulsion mediated synthesis of nanocrystalline (K_xNa_{1-x})NbO₃ powders*. J. Cryst. Growth, 2005. **280**: p. 191-200.
78. Cheng, Z.X., et al., *Low-temperature synthesis of NaNbO₃ nanopowders and their thin films from a novel carbon-free precursor*. Journal of the American Ceramic Society, 2006. **89**(4): p. 1188-1192.
79. Babu, P., et al., *1.55 μm emission and upconversion properties of Er³⁺-doped oxyfluorotellurite glasses*. Chemical Physics Letters, 2007. **445**(4-6): p. 162-166.
80. Du, P., et al., *Upconversion emission in Er-doped and Er/Yb-codoped ferroelectric Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ and its temperature sensing application*. Journal of Applied Physics, 2014. **116**(1).
81. Goncalves, M.C., et al., *Photoluminescence in Er³⁺/Yb³⁺-doped silica-titania inverse opal structures*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2010. **55**(1): p. 52-58.

82. Li, S.F., et al., *Rate equation model analysis on the infrared and upconversion emission of Er/Yb co-doped borate-silicate glass*. Journal of Rare Earths, 2010. **28**(2): p. 237-242.
83. Orignac, X., et al., *Sol-gel silica/titania-on-silicon Er/Yb-doped waveguides for optical amplification at 1.5 μ m*. Optical Materials, 1999. **12**(1): p. 1-18.
84. Dwivedi, Y., A. Rai, and S.B. Rai, *Energy transfer in Er:Eu:Yb co-doped tellurite glasses: Yb as enhancer and quencher*. Journal of Luminescence, 2009. **129**(6): p. 629-633.
85. Barbosa-Garcia, O., et al., *Energy back-transfer and other nonradiative energy-transfer processes in Yb³⁺,Er³⁺: Y3Al5O12*. Journal of the Electrochemical Society, 2002. **149**(2): p. J31-J34.
86. Hamelin, N., et al., *Energy backtransfer and infrared photoresponse in erbium-doped silicon p-n diodes*. Journal of Applied Physics, 2000. **88**(9): p. 5381-5387.
87. Hinjosa, S., et al., *Energy back transfer, migration and energy transfer (Yb-to-Er and Er-to-Yb) processes in Yb,Er : YAG*. Journal of Luminescence, 2003. **102**: p. 694-698.
88. Tonooka, K., et al., *Effect of Back-Transfer on the Energy-Transfer in Tb(3+)-Doped Glasses*. Journal of Luminescence, 1994. **62**(2): p. 69-76.
89. Vega-Duran, J.T., et al., *Effects of energy back transfer on the luminescence of Yb and Er ions in YAG*. Applied Physics Letters, 2000. **76**(15): p. 2032-2034.
90. Li, F., et al., *Luminescent properties of sol-gel processed red-emitting phosphor Ca_{0.6}Sr_{0.4-1.5x0.5y}Mo_{0.4}W_{0.6}O₄: Eu_xLi_y*. Luminescence, 2014. **2014**: p. 1-5.