

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

JANAINA MARIA DA SILVA CHAVES

FORMA SIMPLES E INTELIGENTE DE SINTONIZAÇÃO DE COR USANDO
NANOCRISTAIS CO-DOPADOS COM ÍONS TERRAS-RARAS

Maceió-AL

Maior/2018

JANAINA MARIA DA SILVA CHAVES

FORMA SIMPLES E INTELIGENTE DE SINTONIZAÇÃO DE COR USANDO
NANOCRISTAIS CO-DOPADOS COM ÍONS TERRAS-RARAS

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

ORIENTADOR: Prof. Dr. Carlos Jacinto da Silva.

Maceió-AL
Maio/2018

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central

Bibliotecário Responsável: Janis Christine Angelina Cavalcante

C512f Chaves, Janaina Maria da Silva.
Forma simples e inteligente de sintonização de cor usando nanocristais co-
opados com íons terras-raras / Janaina Maria Da silva Chaves. – 2018.
84 f. : il. color. grafs., tabs.

Orientador: Carlos Jacinto da Silva.
Dissertação (Mestrado Profissional em Física) – Universidade Federal de
Alagoas. Instituto de Física. Programa de Pós Graduação de Mestrado Nacional
Profissional em Ensino de Física, 2017.

Bibliografia: f. 72-84.

1. Sintonização de cor. 2. Conversão ascendente de energia. 3. Transferência
de energia. 4. Nanofotônica. I. Título.

CDU: 535.65



PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

***“Forma simples e inteligente de sintonização de cor
usando nanocristais co-dopados com íons terras-raras”***

por

Janaina Maria da Silva Chaves

A Banca Examinadora composta pelos professores Carlos Jacinto da Silva (orientador e presidente da banca), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Paulo Cesar de Oliveira, da Universidade Federal da Paraíba e Ueslen Rocha Silva, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas consideram a **candidata aprovada com grau “B”**.

Maceió, 16 de maio de 2018

Prof. Dr. Carlos Jacinto da Silva

Prof. Dr. Paulo Cesar de Oliveira

Prof. Dr. Ueslen Rocha Silva

Agradecimentos

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

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

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

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

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

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

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

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

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

E à CAPES pelo apoio financeiro.

Resumo

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

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

Abstract

The efficient and inexpensive generation of white light in the last decades has aroused a great scientific and technological interest due to its diverse applications, such as solid-state lighting, smart displays, etc, and one of the most cost-effective ways is from solid-state phosphors doped with rare-earth ions (REs) excited by infrared light and preferably by a single source (color). In this perspective, crystalline matrices are efficient alternatives due to the high resistance to optical damages, low phonon energy, chemical durability and thermal stability in comparison with glassy matrices. To produce white light is necessary to combine the three primary colors: red, green and blue (RGB). RGB emissions can be controlled by varying the concentrations of rare earth ions, pumping power and others. In this work, LaF₃ nanoparticles co-doped with the rare earth ions Ho³⁺, Tm³⁺ and Yb³⁺ and CaF₂ co-doped with Er³⁺ and Yb³⁺ were produced by the co-precipitation method and the upconversion (UC) emissions were investigated under near infrared excitation at 980 nm. In all measurements, Yb³⁺ was used as a sensitizer because it has a strong absorption at around 980 nm, being necessary to obtain visible UC emission, since Tm³⁺ and Ho³⁺ do not present corresponding energy levels to absorption of this pumping source. Color tuning was obtained from mixing nanopowders doped with REs, for which samples of LaF₃:Yb³⁺/X³⁺ (X = Tm³⁺ and Ho³⁺) and CaF₂:Yb³⁺/Er³⁺ were used. Through the variation of the amount of powder of each sample in the mixture, it was possible to observe the color tuning generated in the CIE-1931 chromaticity diagram in a direct and efficient way. The results obtained in this work open up many possibilities of applications for efficient and inexpensive light generation (through the use of materials without wastage and in time consumption).

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

Lista de Figuras

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Figura 1.10: Absorção Simultânea de fótons.

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

Figura 1.12: CAE por sensibilização cooperativa.

Figura 1.13: Luminescência cooperativa.

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

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

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

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

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

Figura 2.6: Célula unitária hexagonal do cristal CaF_2 .

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

Figura 2.8- Sistema detector utilizado para estudo de luminescência.

Figura 3.1: Espectros de emissão por CAE para nanocristais de LaF₃ co-dopados com (0,5, 1, 2, 3 e 4) mol% de Tm³⁺ e 10 mol% de Yb³⁺. Amostras tratadas termicamente em 500 °C por 3h.

Figura 3.2: Diagrama simplificado de níveis de energia para íons de Tm³⁺ e Yb³⁺ mostrando os vários possíveis processos envolvidos para geração de luz visível por CAE.

Figura 3.3: Diagrama de cores dos nanocristais de LaF₃ co-dopados com (1) 0,5, (2) 1,0, (3) 2,0, (4) 3,0 e (5) 4,0 mol% de Tm³⁺ e 10 mol% de Yb³⁺.

Figura 3.4: Espectros de emissão por CAE para nanocristais de LaF₃ co-dopados com (0,5, 1, 2, 3 e 4) mol% de Ho³⁺ e 10 mol% de Yb³⁺. Amostras tratadas termicamente a 500 °C.

Figura 3.5: Diagrama simplificado de níveis de energia para íons de Ho³⁺ e Yb³⁺ mostrando os vários possíveis processos envolvidos para geração de luz visível por CAE.

Figura 3.6: Diagrama de cores para os nanocristais de LaF₃ co-dopados com (0,5, 1, 2, 3 e 4) mol% de Ho³⁺ e 10 mol% de Yb³⁺ tratados termicamente a 500 °C.

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

Figura 3.8: Diagrama simplificado de níveis de energia para íons de Er³⁺ e Yb³⁺ esquematizando a transferência de energia do Yb³⁺ para o Er³⁺.

Figura 3.9: Diagrama de cores das nanopartículas de CaF₂ co-dopadas com Er³⁺ nas concentrações de 0,5, 1, 2, 4 e 6 mol% e 10 mol% de Yb³⁺, tratadas termicamente a 500°C.

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

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

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

Figura 4.4: Diagrama de cores CIE-1931 da “simulação” de misturas de nanopartículas de A = LaF₃:10Yb³⁺/0,5Tm³⁺, B = LaF₃: 10Yb³⁺/2Ho³⁺ e C = CaF₂:10Yb³⁺/1Er³⁺, onde as proporções foram (A:B:C): 1 = (100:0:0), 2 = (0:100:0), 3 = (0:0:100), 4 = (64:36:0), 5 = (0:45:55), 6 = (64:0:36) e 7 = (51:24:25).

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

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

Figura 4.7: Espectro de emissão das nanopartículas de B = $\text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/2\text{Ho}^{3+}$ (amostra 1 da tabela 4.4), $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}/1\text{Er}^{3+}$ (amostra 3) e da mistura dos pós dessas nanopartículas (amostra 2) na proporção (B:C)=(64:36).

Figura 4.8: Espectro de emissão da mistura de pós das nanopartículas de A = $\text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/0,5\text{Tm}^{3+}$, B = $\text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/2\text{Ho}^{3+}$ e C = $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}/1\text{Er}^{3+}$ na proporção de (A:B:C) = (51:24:25).

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

Lista de Tabelas

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

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

Tabela 2.2- Reagentes utilizados na síntese das nanopartículas de LaF_3 co-dopadas com Yb^{3+}/Ho^{3+} e Yb^{3+}/Tm^{3+} com suas respectivas composições e massas molares.

Tabela 2.3- Reagentes utilizados na síntese das nanopartículas de CaF_2 co-dopadas com Yb^{3+}/Er^{3+} e Yb^{3+}/Tm^{3+} com suas respectivas composições e massas molares.

Tabela 4.1: Quantidade de pó utilizada das nanopartículas de $LaF_3:10Yb^{3+}/1Ho^{3+}$ e $LaF_3:10Yb^{3+}/1Tm^{3+}$ em miligramas para se obter a sintonização de cores.

Tabela 4.2: Proporções utilizadas em cada coordenada de cor requerida.

Tabela 4.3: Quantidade de pós utilizados das nanopartículas de $LaF_3:10Yb^{3+}/0,5 Tm^{3+}$ e $LaF_3:10Yb^{3+}/2Ho^{3+}$ em miligramas para se obter a sintonização de cores.

Tabela 4.4: Quantidade de pó utilizada das nanopartículas de $LaF_3:10Yb^{3+}/1Tm^{3+}$ e $LaF_3:10Yb^{3+}/1Er^{3+}$ em miligramas para se obter a sintonização de cores.

Tabela 4.5: Quantidade de pós utilizados das nanopartículas de $LaF_3:10\%Yb^{3+}/1Ho^{3+}$ e $CaF_2:10Yb^{3+}/1Er^{3+}$ em miligramas para se obter a sintonização de cores.

Sumário

PREFÁCIO DA DISSERTAÇÃO	13
CAPÍTULO 1	14
CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS	14
1. GERAÇÃO DE LUZ BRANCA	14
1.1 Evolução das fontes de iluminação	14
1.2 Iluminação por fontes de estado solido: Diodos emissores de luz (LEDs)	15
1.3 Estudo da cor	17
1.3.1 Medida de cor	17
1.4 Íons lantanídeos	20
1.4.1 História dos íons lantanídeos	20
1.4.2 Propriedades dos íons terras raras	20
1.5 Processos de transferência de energia: Conversão ascendente de Energia	27
1.5.1 Processos de Conversão Ascendente envolvendo um único íon	28
1.5.2 Processos de CAE ressonantes envolvendo mais de um íon	30
CAPÍTULO 2	33
2. MATERIAIS E MÉTODOS	33
2.1 Propriedades dos íons Yb^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+} e Ho^{3+}	33
2.1.2 Íon Túlio: Tm^{3+}	35
2.1.3 Íon Érbio: Er^{3+}	36
2.1.4 Íon Hólmio: Ho^{3+}	36
2.2 Matriz de fluoreto de lantânio (LaF_3)	37
2.3 Matriz de fluoreto de cálcio (CaF_2)	39
2.4 Síntese de nanocristais de LaF_3 e CaF_2 co-dopados com íons TR^{3+}	41

2.4.1 Síntese de nanopartículas de $\text{LaF}_3: \text{Ln}^{3+}$	41
2.4.2 Síntese de nanopartículas de $\text{CaF}_2: \text{Ln}^{3+}$	42
2.5 Espectroscopia de luminescência das amostras cristalinas	43
CAPÍTULO 3	45
3. SINTONIA DE COR COM CRISTAIS DE LaF_3 E CaF_2 CO-DOPADOS COM $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ E $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$	45
3.1 Luminescência de nanocristais de LaF_3 dopados com $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	45
3.2 Luminescência de nanocristais de Fluoreto de Cálcio (CaF_2) co-dopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	51
3.3 Conclusões do capítulo	54
CAPÍTULO 4	56
4. FORMA SIMPLES E INTELIGENTE DE GERAÇÃO DE COR USANDO NANOCRISTAIS CO-DOPADOS COM ÍONS TERRAS-RARAS	56
4.1 Testes preliminares de sintonização de cor via misturas de nanocristais de $\text{LaF}_3: \text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ e $\text{LaF}_3: \text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$	56
4.2. Sintonização de cor via controle da proporção das emissões de nanocristais de $\text{LaF}_3: \text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, $\text{LaF}_3: \text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ e $\text{CaF}_2: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$	60
4.3 Sintonização de cor via mistura de nanocristais de $\text{LaF}_3: \text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, $\text{LaF}_3: \text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ e $\text{CaF}_2: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$	62
4.3 Diagramas CIE-1931 de cores	65
4.4 Conclusões do capítulo	68
CAPÍTULO 5	69
CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS	69

PREFÁCIO DA DISSERTAÇÃO

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

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

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

CAPÍTULO 1

CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

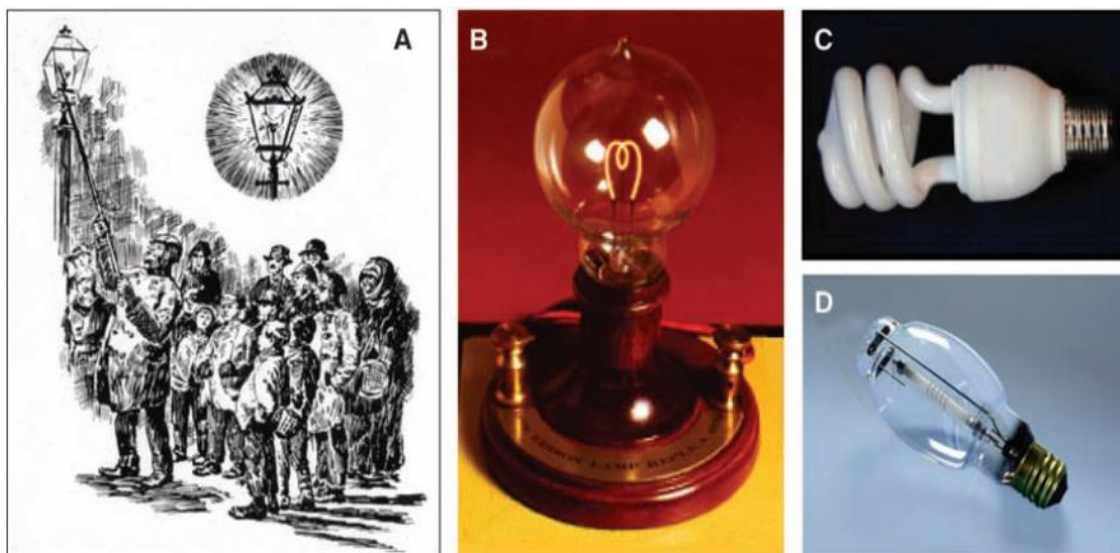
1. Geração de luz branca

1.1 *Evolução das fontes de iluminação*

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

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

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



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

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

Nos últimos anos os LEDs, como fonte de iluminação de estado solido, têm atraído muita atenção devido ao seu número crescente de aplicações e à sua variedade de vantagens em relação a iluminação fluorescente, incandescentes e convencionais usadas [14], as quais utilizam, por exemplo, metais pesados como mercúrio, radiação ultravioleta, enquanto o LED se baseia em elétrons movimentando-se em um material semicondutor [15-17].

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

As vantagens em utilizar LEDs variam desde economia a benefícios ambientais, incluindo um custo de manutenção reduzido, maior vida útil, baixo consumo de energia elétrica, alta eficiência energética, pois praticamente não há liberação de calor, visto que quase toda energia requerida é gasta na emissão de luz, a sua produção não requer emissões de gases de efeito estufa CO₂ e não provoca poluição de mercúrio ou qualquer outro tipo de elemento que causam danos a natureza, sendo ideais para aplicações onde a radiação ultravioleta é indesejada, pois não emite esse tipo de radiação e possuem resistência a vibrações e impactos porque utilizam tecnologia de estado sólido, não precisando de filamentos, vidros, etc.

É perceptível, que a lâmpada LED é a melhor escolha para quem busca ambiente com iluminação de qualidade, economia à longo prazo e atitudes sustentáveis [18-20]. Segundo algumas pesquisas já realizadas, a iluminação via sistemas de estado sólido pode reduzir o consumo de energia necessário para iluminação à metade, que atualmente é 22% do total consumido. Em países que a eletricidade é produzida a partir de queima de combustíveis fósseis, essa economia significa uma redução significativa na emissão de CO₂ que, em excesso na atmosfera, é responsável pelo efeito estufa, ou seja, essa diminuição de desperdício de energia traz benefícios evidentes ao meio ambiente [11]. Além de tudo isso, os LEDs também oferecem controle sobre as características da luz emitida, como: distribuição espacial, temperatura de cor, distribuição espectral de potência e polarização. Assim essas fontes de luz de estado sólido podem se ajustar a ambientes e condições específicas, que é uma característica que poderia resultar em enormes benefícios em automóveis, iluminação, comunicação, transporte, imagem, agricultura e medicina [11, 13].

1.3 *Estudo da cor*

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

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

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

1.3.1 **Medida de cor**

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

A intensidade espectral $S(\lambda)$ de um material deve ser analisada pelas intensidades $x'(\lambda)$, $y'(\lambda)$ e $z'(\lambda)$ que correspondem as distribuições espectrais, em que $S(\lambda)$ é a distribuição

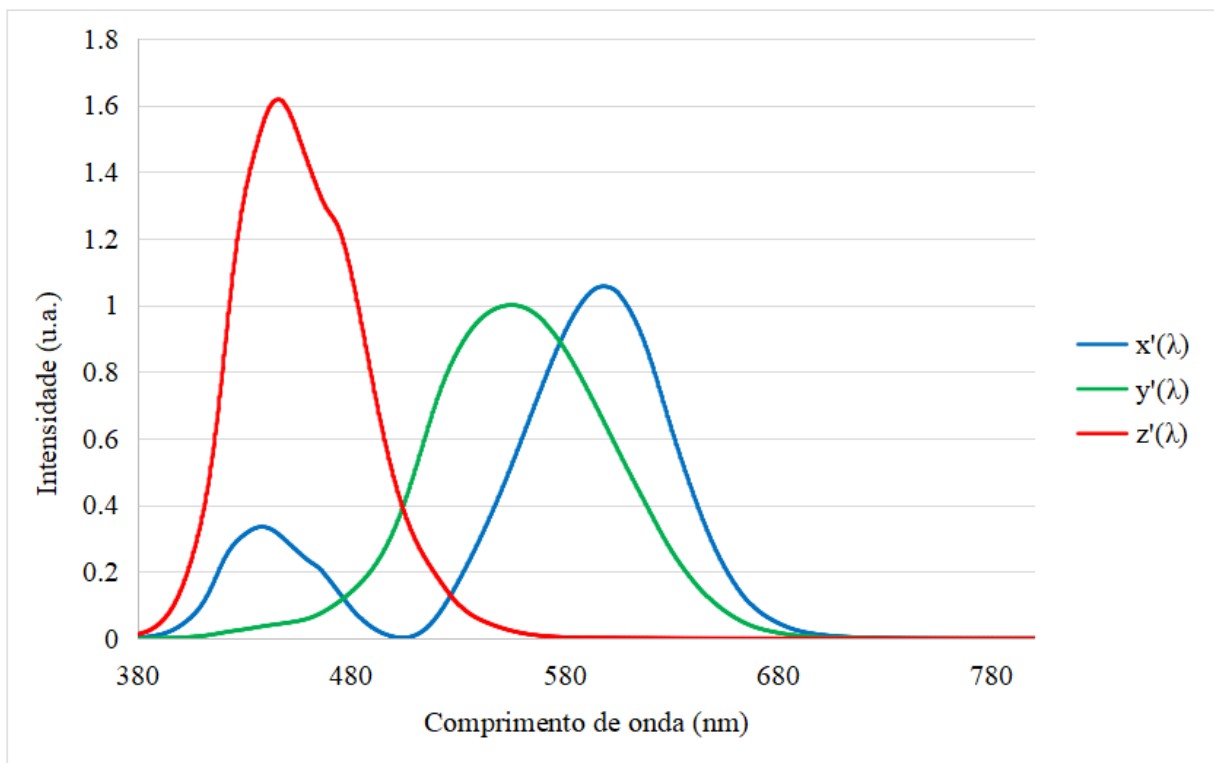
normalizada que determina a cor e o brilho percebidos pelo olho humano ao longo do comprimento de onda λ , na região do visível (380-700 nm) [21].

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

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

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

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



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

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

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

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

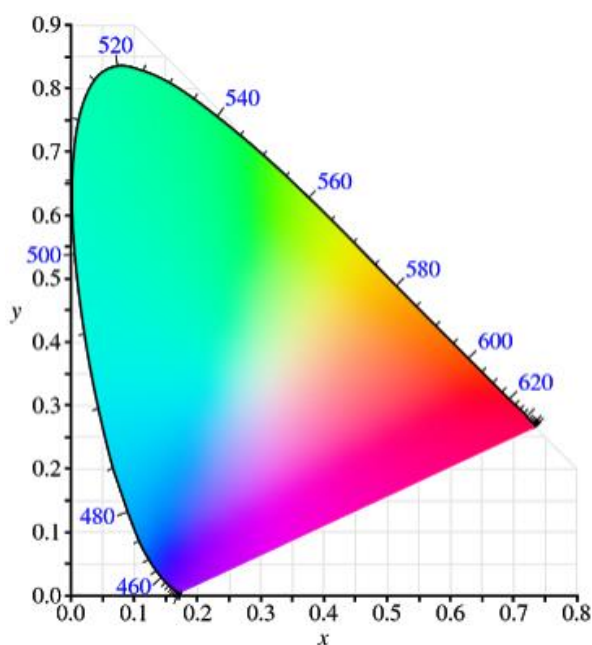
$$z = \frac{z'}{x'+y'+z'} \quad (1.6)$$

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

$$x + y + z = 1 \quad (1.7)$$

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

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



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

1.4 Íons lantanídeos

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

1.4.1 História dos íons lantanídeos

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

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

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

1.4.2 Propriedades dos íons terras raras

O nome TRs, de acordo com a classificação da IUPAC, é empregado para determinar o conjunto de dezessete elementos químicos da tabela periódica, sendo 15 elementos da série dos

lantânios de números atômicos que vão do 57 ao 71 (La ao Lu), além de incluir dois elementos do grupo IIIB, o escândio (Sc), de número atômico 21, e o ítrio (Y) de número atômico 39 (figura 1.4) [27, 28].

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

A tabela periódica é apresentada com as seguintes legendas:

- Metais alcalinos (laranja)
- Metais Alcalinos-terrosos (amarelo)
- Metais de transição (verde escuro)
- Lantanídeos (laranja claro)
- Actinídeos (laranja claro)
- Metais representativos (verde claro)
- Semi-metals (verde claro)
- Não-metals (verde claro)
- Halogênios (verde claro)
- Gases nobres (azul claro)

Legenda de estados físicos:

- C Sólido
- Hg Líquido
- H Gasoso
- Rf Desconhecido

Fonte: <https://img.elo7.com.br> [29]

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

Os lantanídeos apresentam semelhanças nas suas propriedades física e química devido à sua configuração eletrônica, pois possuem a camada eletrônica 4f incompleta, o que torna seus espectros “complexos”, pois as transições entre bandas possibilitam a geração de espectros com diversas linhas adicionais. Os elementos da série dos lantanídeos contêm dois elétrons na camada 6s que são removidos facilmente e um número crescente de elétrons na camada 4f. Esta regra é quebrada pelos TRs Lantânio, Gadolínio, Lutécio e Cério que contêm um elétron na camada 5d e, percebe-se que os íons TRs apresentam, externamente à camada 4f, a mesma configuração eletrônica dada por: $5s^2 5p^6 6s^2$, exceto os íons lantânio, gadolínio, lutécio e cério que possuem a camada $5s^2 5p^6 6s^2 5d$. A ionização trivalente é obtida quando removem-se dois

elétrons da camada 6s e mais um da camada 4f ou dois elétrons da camada 6s e mais um da camada 5d para os íons de La, Ce, Ga e Lu [31].

Tabela 1.1: Configurações eletrônicas dos íons TR³⁺.

Elemento	Número Atômico (Z)	Configuração Neutra	Configuração TR³⁺	Raio Iônico (Å)
Lantânio	57	[Xe] 5d ¹ 6s ²	f ⁰	1,15
Cério	58	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	f ¹	1,02
Praseodímio	59	[Xe] 4f ³ 6s ²	f ²	1,00
Neodímio	60	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	f ³	0,99
Promécio	61	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	f ⁴	0,98
Samário	62	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	f ⁵	0,97
Európio	63	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	f ⁶	0,97
Gadolínio	64	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	f ⁷	0,97
Térbio	65	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	f ⁸	1,00
Disprósio	66	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	f ⁹	0,99
Hólmio	67	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	f ¹⁰	0,97
Érbio	68	[Xe] 4f ¹² 6s ²	f ¹¹	0,96
Tulio	69	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	f ¹²	0,95
Itérbio	70	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	f ¹³	0,94
Lutécio	71	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	f ¹⁴	0,93

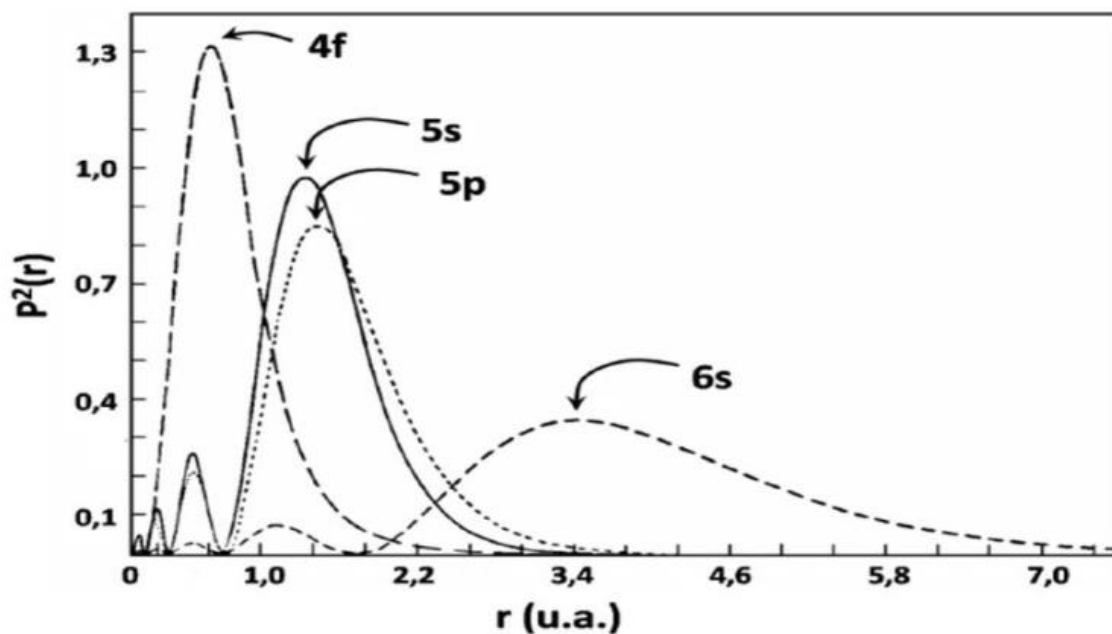
Fonte: Tasso [24].

A tabela 1.1 mostra a configuração eletrônica da série dos lantanídeos. Nota-se que com o aumento dos elétrons na subcamada 4fⁿ o raio iônico diminui, sendo isso chamado de contração lantanídea. Este fenômeno ocorre a medida que se acrescentam elétrons na camada 4fⁿ a carga nuclear efetiva também aumenta, aumentando assim a atração entre eles e consequentemente provocando diminuição no raio iônico [32, 33].

Dentre dos estados de oxidação bivalentes (2+), trivalente (3+) e tetravalente (4+), o mais característico para os íons TRs na matéria condensada é o trivalente (3+) (TR³⁺). É nessa configuração que os TRs são empregados em instrumentos ópticos, pois possuem importantes características que os diferem de outros íons opticamente ativos: eles dispõem de alta solubilidade e uma série de linhas de absorção e emissão extremamente estreitas desde o infravermelho até a região do ultravioleta [34]. Os elétrons mais externos não são os que ocupam a camada 4f e eles são os encarregados pelas características ópticas – Absorção e

emissão óptica. Os elétrons da camada 5s e 5p por terem uma maior extensão fazem a blindagem eletrostática da subcamada 4f de forma que os níveis de energia sofrem pouca influência do meio exterior, como, por exemplo, vibrações ou variações do campo cristalino da rede. Na figura 1.5 mostramos a distribuição dos elétrons do íon Gd^{3+} em função do raio iônico r . Dessa maneira, o íon trivalente se comporta como íon isolado considerando somente as interações entre os próprios elétrons da subcamada 4f [26, 30, 35]. Isso explica as propriedades dos lantanídeos de terem seus espectros de energia quase independente do hospedeiro. Sendo assim, independentemente do tipo do material, seja ele sólido ou líquido, os íons lantanídeos, em princípio, se comportam mais ou menos como íons livres e a estrutura discreta dos níveis de energia é afetada somente um pouco pelos átomos vizinhos [36].

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



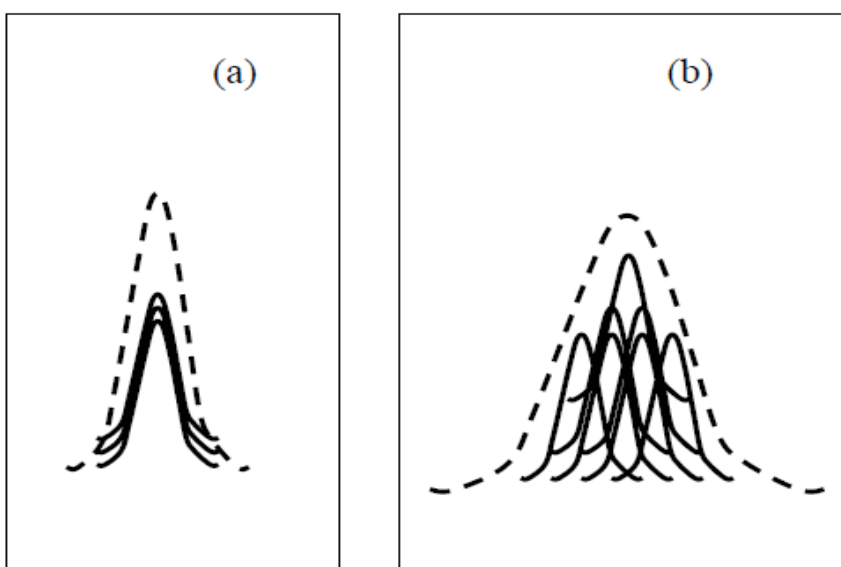
Fonte: Retirado da Ref. [37].

As transições dos íons TRs no seu estado trivalente (TR^{3+}) são basicamente de natureza dipolo elétrico. As transições intraconfiguracionais f^n , ou seja, do tipo $f-f$, são proibidas pela Regra de Laporte por não envolverem troca de paridade. B. Judd [26] e G. Ofelt [38] em trabalhos separados, provaram que as transições dos íons TRs são resultantes de uma mistura de estados, como por exemplo, a transição $f-d$. Recorde que os números quânticos secundários s e d são pares e p e f são ímpares, de forma que as transições intraconfiguracionais podem ser permitidas com a presença de perturbações externas. Este conceito é conhecido como transição

de dipolo elétrico forçado ou como teoria de Judd-Ofelt e as transições podem ser explicadas tanto qualitativamente quanto quantitativamente [39].

O comportamento de muitos átomos, como eles interagem entre si e com a vizinhança, pode ser representado pela largura de linha da intensidade da transição, como apresentado na figura 1.6. Íons TRs em redes amorfas (vítrea) possuem largura de linha maior do que em redes cristalinas, pois dispõem de vizinhanças distintas, ou melhor, cada íon sente a perturbação produzida pelo campo da vizinhança de maneira distinta um do outro (ver Figura 1.6) [36, 39].

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



Fonte: Retirado da Ref. [39].

Dieke e Crosswhite estudaram a influência do campo cristalino de algumas matrizes nos níveis de energia dos íons Ln, e a partir desses estudos criaram os diagramas dos níveis $4f^n$ destes íons levando em consideração a interação entre os momentos angulares orbitais e de spin de cada elétron opticamente ativo. Na Figura 1.7 apresentamos esses diagramas de níveis de energia para vários íons TRs em sua forma trivalente quando inseridos no cristal LaCl_3 . Os níveis de energia dos íons TRs são explicados observando apenas interações entre elétrons da mesma camada $4f^n$, ou seja, é relevante enfatizar que a estrutura dos TRs não se altera consideravelmente em redes hospedeiras distintas [36].

Na maioria das vezes os níveis de energia dos íons TRs são definidos somente por interações da camada $4f^n$, mas existem várias outras interações, que também podem ser chamadas de desdobramento de níveis, e são responsáveis pela produção dos níveis de energia de forma que a soma dessas interações é o causador do hamiltoniano para um íon livre em uma matriz hospedeira. O hamiltoniano do sistema íon-matriz hospedeira pode ser escrito então como [40]:

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

em que N é o número de elétrons na camada $4f^n$; Z^* é a carga blindada (efetiva) do núcleo desconsiderando as camadas eletrônicas fechadas; r_i é a distância entre o núcleo e o elétron i ; r_{ij} é a distância entre dois elétrons i e j , \vec{S}_i é o momento angular de spin do i -ésimo elétron, \vec{L}_i é o momento angular orbital do i -ésimo elétron, Φ_i é o potencial do campo cristalino e $\zeta(r_i)$ é a função de acoplamento spin-órbita [40, 41], dada por:

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

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

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

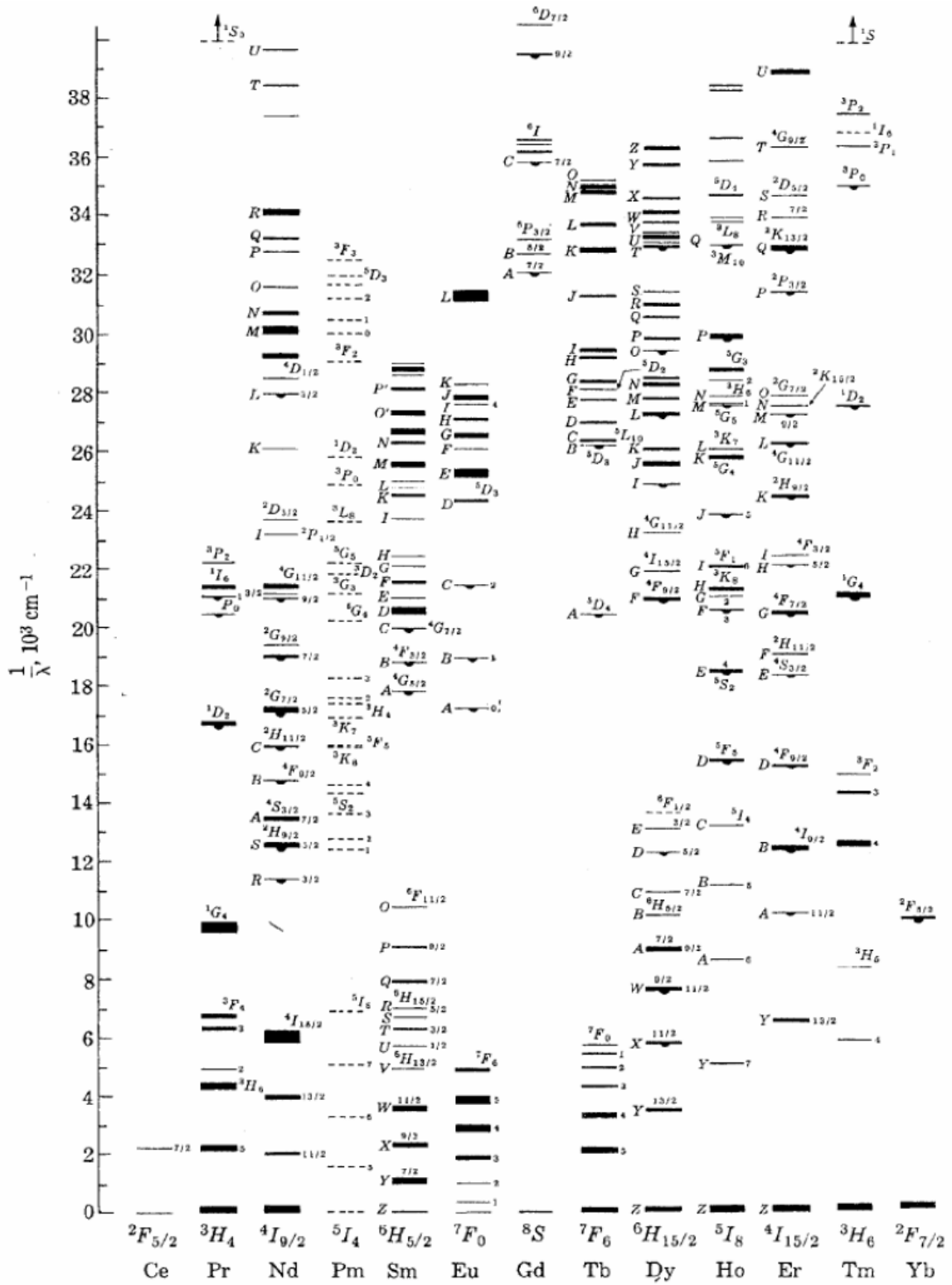
H_0 = Energia do campo central, devido à interação entre os elétrons e o núcleo do íon (Hartree) - Figura 1.8.

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

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

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

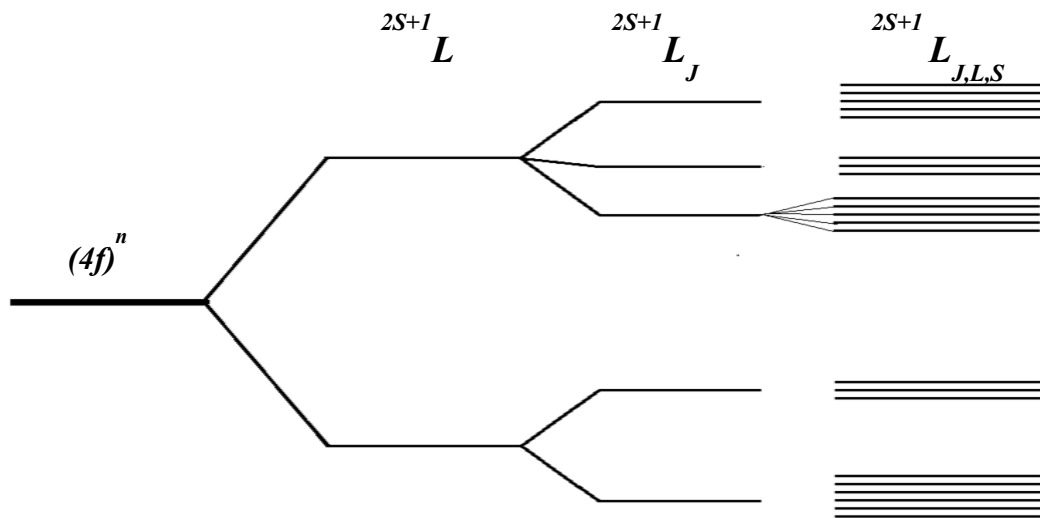
Figura 1.7: Diagramas de níveis de energia obtidos por Diexe e Crosswhite para alguns íons TR em sua forma trivalente em um cristal de LaCl₃.



Fonte: Retirado da Ref. [36]

A perturbação gerada pela matriz no elemento dopante cria um campo elétrico (E), levando a uma degenerescência parcial dos níveis J em um multipletto resultando em $g=2J+1$, conhecido como subníveis Stark. A energia de interação do campo elétrico com o momento de dipolo do átomo é bem menor que a energia do íon isolado, podendo ser definida como uma perturbação de segunda ordem, já que o efeito do campo elétrico em primeira ordem é nulo, para calcular os níveis de energia. (figura 1.8). [37, 42]

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



FONTE: TASSO [24].

1.5 Processos de transferência de energia: Conversão ascendente de Energia

O processo de conversão ascendente de energia (CAE) foi observado experimentalmente, pela primeira vez, em meados dos anos 60 por François Auzel e desde então tem sido amplamente investigado e muito explorado com intuito de desenvolvimento de alguns dispositivos ópticos eficazes, tais como, detectores, sensores de temperatura e lasers de estado sólido compactos [43-46].

CAE, ou Upconversion refere-se aos processos não-lineares de geração de luminescência, em que a energia de excitação é menor que a de emissão, ou seja, o comprimento

de onda de excitação é maior que o de emissão $\lambda_{emis} < \lambda_{exc}$, sendo denominada emissão anti-Stokes. Nesse processo, são necessários que dois ou mais fótons sejam absorvidos por um mesmo íon para se obter a emissão de um único fóton com maior energia. Geralmente as fontes de excitação usadas na geração de CAE operam na região do infravermelho [43-48]. Diversos processos não lineares de excitação podem dar origem a CAE, sendo eles observados em uma única espécie de íons, a partir da absorção sequencial de dois ou mais fótons pelos estados excitados, conhecido como absorção de estado excitado (AEE), ou em um sistema contendo mais de uma espécie de íon, a partir da transferência de energia (TE) entre estes envolvendo dois ou mais fótons. Esses processos podem ou não ser ressonantes. Caso seja não ressonante, é preciso envolver fônons da rede para manter o sistema de interação radiação-matéria sob equilíbrio [9, 49].

1.5.1 Processos de Conversão Ascendente envolvendo um único íon

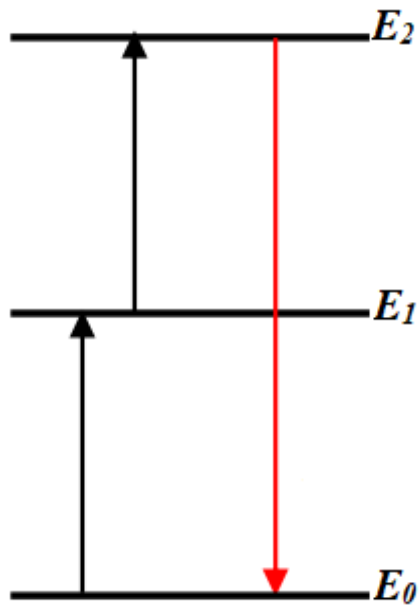
1.5.1.1 Excitação por dois fótons

O mecanismo de excitação por dois fótons, também conhecido por AEE, é um processo em que uma única espécie de íon é excitado pela absorção sequencial de dois ou mais fótons da fonte de bombeio. Nesse mecanismo, um íon no estado fundamental E_0 é excitado e passa a popular um estado intermediário de energia E_1 , que tem um tempo de vida relativamente longo, e por absorção de um segundo fóton, o íon, é promovido para um estado de maior energia E_2 e em seguida decai para o estado fundamental ou um intermediário emitindo uma fluorescência anti-Stokes [12, 50, 51]. Isso é ilustrado na figura 1.9.

1.5.1.2 Absorção Simultânea de fótons

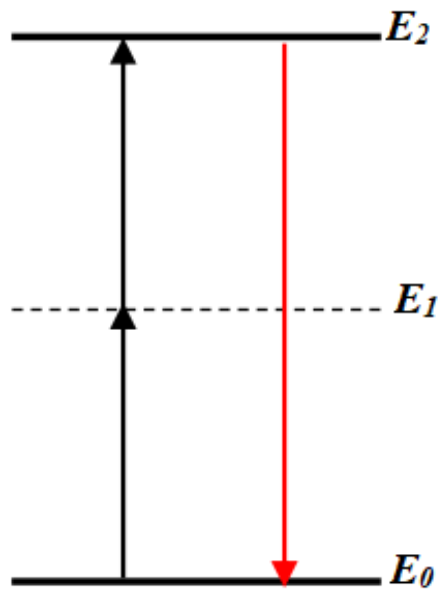
A absorção simultânea de dois fótons sem a participação de estados intermediários é um processo no qual um íon se encontra em seu estado fundamental E_0 e absorve simultaneamente dois fótons, levando-o ao estado excitado E_2 , e assim emitindo um fóton para o estado fundamental E_0 ou um estado intermediário, como demonstrado na figura 1.10. Na CAE por absorção simultânea de dois fótons, um fóton não é suficiente para excitar um íon [52].

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



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 1.10: Absorção Simultânea de fótons.



Fonte: autora.

1.5.2 Processos de CAE ressonantes envolvendo mais de um íon

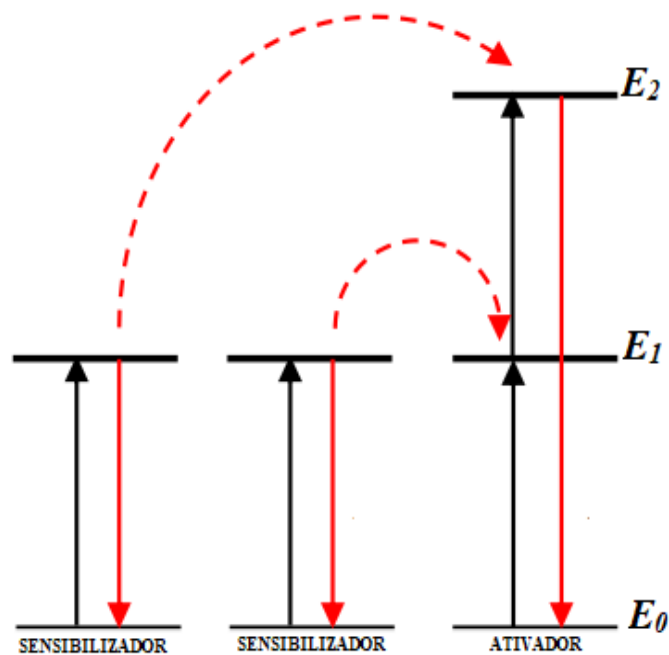
1.5.2.1 Transferência de energia por adição de fótons- APTE

No processo APTE (do francês *Addition de Photons par Transferts d' Energie*), também conhecido como ETU (do inglês *Energy Transfer upconversion*), acontece quando duas ou mais transições consecutivas de dois íons (doador ou sensibilizador) levam um terceiro íon (aceitador ou ativador) para o estado excitado E_2 passando por um estado intermediário E_1 . Enquanto este íon é promovido para o estado mais excitado E_2 , e os doadores voltam para seus estados fundamentais E_0 . Nesse processo não é obrigatoriamente necessário a TE simultânea dos doadores (figura 1.11) [52].

1.5.2.2 CAE por sensibilização cooperativa

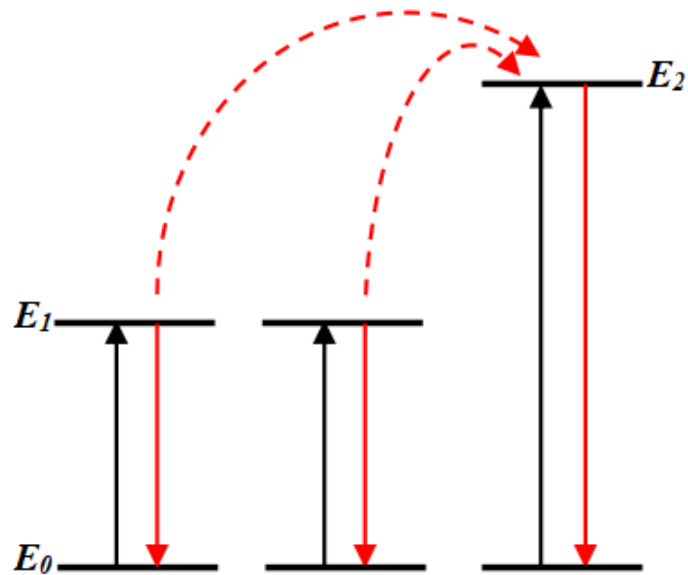
Nesse processo dois íons (doadores) se juntam em energia para excitar um aceitador com a soma dessas energias dos sensibilizadores, de onde esse pode relaxar para seu estado fundamental com emissão de um fóton, como mostrado na figura 1.12.

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



Fonte: autora.

Figura 1.12: CAE por sensibilização cooperativa.

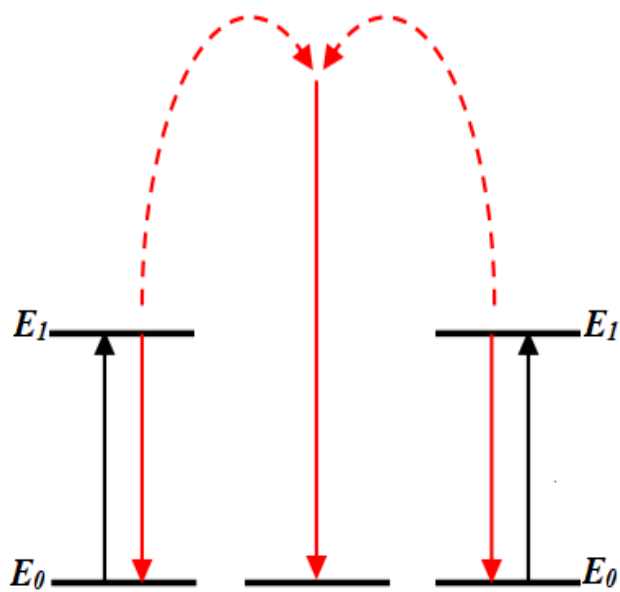


Fonte: autora.

1.5.2.3 Luminescência cooperativa

CAE por luminescência cooperativa é um processo decorrente da interação Colombiana entre dois íons, e sua eficiência depende da distância entre eles e conseqüentemente da sua concentração. Nesse processo dois íons em seus estados excitados E_1 , interagem e decaem simultaneamente para o seus respectivos estados fundamental emitindo assim um único fóton com energia igual a soma desses dois [47]. Esse processo pode ocorrer com íons iguais ou diferentes, como é observado na figura 1.13.

Figura 1.13: Luminescência cooperativa.



Fonte: Elaborada pela autora.

CAPÍTULO 2

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo feito nesta dissertação refere-se à geração de radiação equivalente as cores primárias (azul, verde e vermelho) e luz branca pelo processo de CAE, utilizando amostras das matrizes cristalinas de LaF_3 (Fluoreto de lantânio) co-dopados com $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e CaF_2 (Fluoreto de Cálcio) co-dopado com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. O método de síntese das amostras desse trabalho foi o de co-precipitação, proposto por Rao e Bakare em 1973 [53]. Esse método é classificado na categoria de via húmida, que são processos baseados em suspensões coloidais, durante a qual vários parâmetros podem ser ajustados incluindo a temperatura, tempo de reação, concentração, valor de pH, entre outros, e assim, apresentam um melhor controle da pureza de fase, na homogeneidade química, tamanho e morfologia dos produtos finais, isso quando comparado com a categoria de métodos secos. Além dessas observações, o método de co-precipitação fornece as seguintes vantagens: baixo custo, maior controle da homogeneidade e morfologia dos materiais adquiridos e tem se apresentado apto para obtenção de fluoretos [53-55].

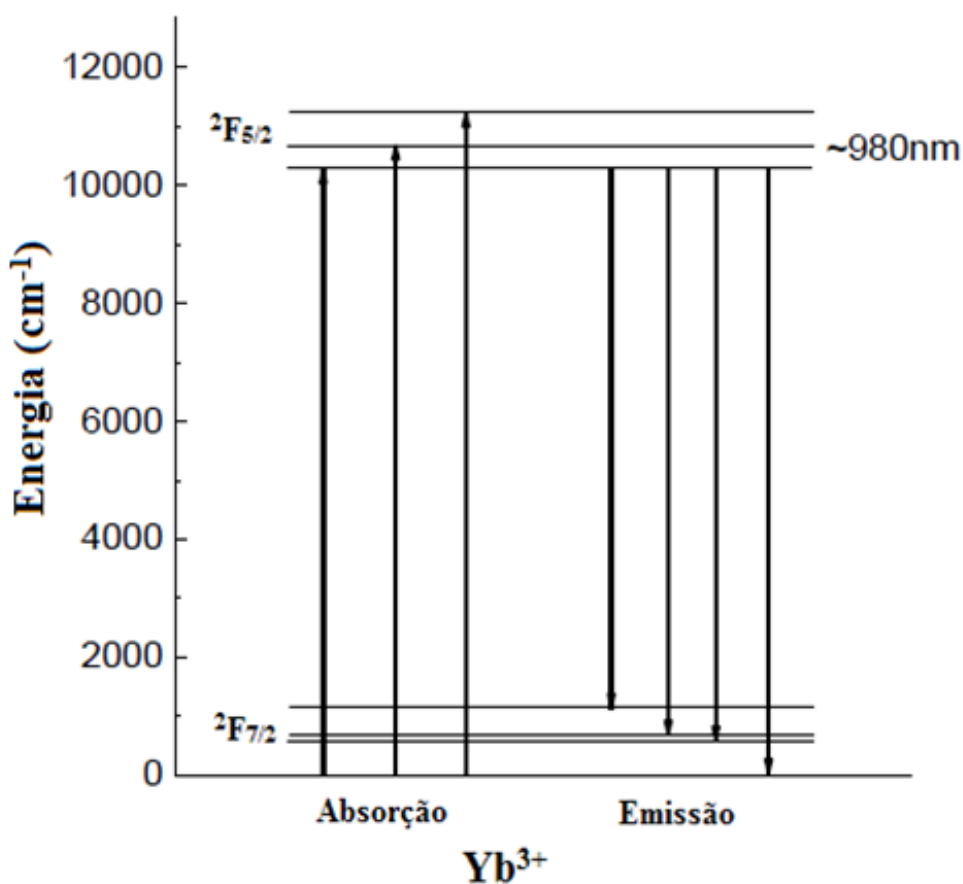
2.1 Propriedades dos íons Yb^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+} e Ho^{3+}

2.1.1 Íon Yb^{3+}

O Yb^{3+} é o íon TR de número atômico 70 e configuração eletrônica $[\text{Xe}]6s^24f^{14}$. Em sua forma iônica mais estável, que é a trivalente, possui 13 elétrons na camada $4f$, apresentando a configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^{13}$. A estrutura de níveis de energia do Yb^{3+} é a mais simples dentre os elementos TRs, pois apresenta apenas dois estados eletrônico, o fundamental $^2F_{7/2}$ e o excitado $^2F_{5/2}$, figura 2.1 [43]. Este íon geralmente apresenta outra característica importante que o tempo de vida longo do estado excitado, da ordem de centenas de microssegundos a vários milissegundos, o que permite um eficiente armazenamento de energia [56].

O Yb^{3+} é o íon TR mais utilizado como sensibilizador para obtenção de luminescência via CAE em sistemas co-dopados com TRs [44, 57], pois possui uma seção de choque de absorção larga e intensa em torno de 980nm, da ordem de 10^{-20} cm^2 , de forma que é facilmente excitado por lasers de diodo comerciais e que são economicamente viáveis. Nesse trabalho é possível observar a CAE em sistemas co-dopados com $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$.

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



Fonte: Tasso (2015) [24].

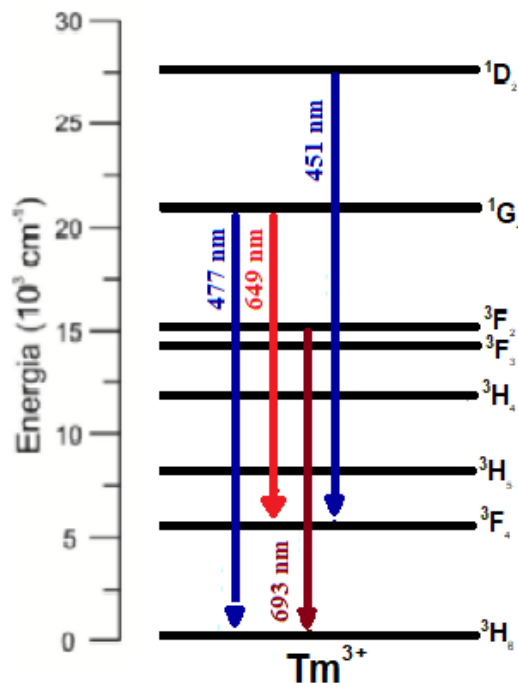
Na figura 2.1, observa-se o desdobramento do nível excitado do Yb^{3+} em três subníveis Stark e em quatro no caso do nível fundamental. Devido à presença de apenas esse estado excitado, esse íon não apresenta AEE e essa característica juntamente com seções de choque de absorção e emissão intensas, o torna ideal como sensibilizador de energia para vários outros íons [40, 58]. Devido também a essas características desse íon, nos últimos anos ele tem sido

considerado um dos principais para uso em sistemas laser de alta potência [59-65]. Em geral esse tipo de laser apresenta uma baixa geração de calor e eficiência quântica acima de 90%. Por causa dessas propriedades citadas acima, o Yb^{3+} tem sido motivo de pesquisa para várias aplicações tais como em lasers de pulsos ultra-curtos, lasers sintonizáveis, lasers de alta potência excitados por diodos, refrigeração óptica, entre outras [66-68].

2.1.2 Íon Túlio: Tm^{3+}

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

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



Fonte: Elaborada pela autora.

Na figura 2.2 apresentamos o diagrama simplificado de níveis de energia e as possíveis transições do íon Túlio em sua forma trivalente (Tm^{3+}). Essas transições são referentes as emissões no visível, que são devidas às transições ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$, ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{F}_4$, que geram luz no azul

e ${}^1G_4 \rightarrow {}^3F_4$ que geram luz no vermelho. Geralmente observa-se também uma emissão no infravermelho em 800nm, devido à transição ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ [69-72].

Com o avanço da ciência, o túlio passou a ser mais empregado e investigado devido às possibilidades de aplicações em campos como sensoriamento químico, telecomunicações, displays, gravação óptica de dados, *laser* de estado sólido no visível e fibras dopadas com Tm^{3+} que emitem em 2,3 μ m e que são aplicadas em procedimentos cirúrgicos [68-70, 73-75]. Tais aplicações passaram a ser observadas a medida que os métodos de produção dos materiais, de obtenção dos reagentes e as técnicas de caracterização foram evoluindo.

2.1.3 Íon Érbio: Er^{3+}

O érbio (Er^{3+}) é o íon TR de número atômico $Z=68$ e configuração eletrônica $[Xe]4f^{12}6s^2$. A sua forma iônica mais estável é a trivalente (Er^{3+}), apresentando configuração eletrônica $[Xe]4f^{11}$ a qual tem bandas de absorção que vão desde o ultravioleta até o infravermelho, e possui como principais transições ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (em 980) e ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (em 800).

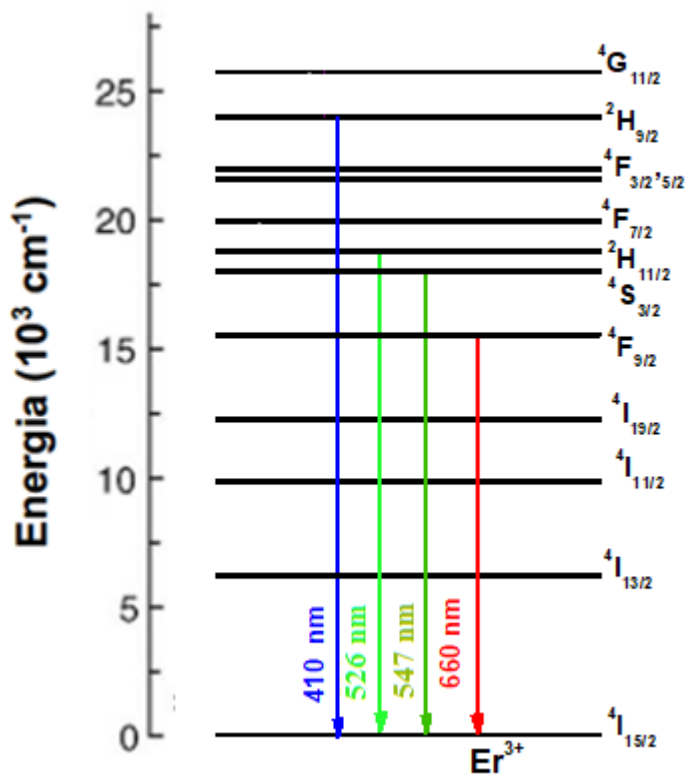
O érbio é um dos íons TRs que apresenta maior eficiência de emissão por CAE [46, 73, 75]. Esse íon apresenta três principais bandas de emissão por CAE, sendo duas delas no verde em torno de 525 e 545nm originadas respectivamente das transições ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, uma banda de emissão no vermelho em torno de 660 nm, originada da transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ [46, 69, 76], e uma banda de emissão no azul em torno de 410 nm da transição ${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, sendo todas essas transições de grande interesse para o desenvolvimento de dispositivos fotônicos. Os processos de CAE não são observados sempre, pois eles dependem da matriz usada (janela de transmissão no visível) da potência, e do comprimento de onda do *laser* de bombeamento.

2.1.4 Íon Hólmio: Ho^{3+}

O hólmio é um dos elementos do grupo dos lantanídeos, possui número atômico $Z=67$ e configuração eletrônica $[Xe] 4f^{11} 6s^2$, e no seu estado de oxidação ele perde três elétrons ficando com a configuração eletrônica $[Xe] 4f^{10}$.

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

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



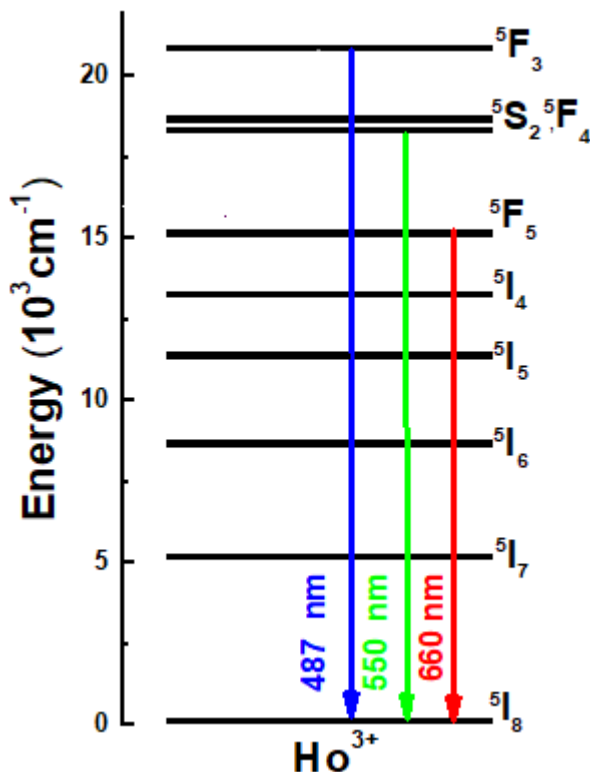
Fonte: Elaborada pela autora.

2.2 Matriz de fluoreto de lantânio (LaF_3)

Estudos amplos de hospedeiros a base de fluoretos cristalinos, dopados ou co-dopados com TRs (LaF_3 , EuF_3 , NaYF_4 , CeF_3 , NaYF_4 , SrF_2 , YF_3 , etc), têm sido desenvolvidos principalmente devido às suas características ópticas e térmicas. Uma das mais importantes é a baixa energia de fônons, $<500 \text{ cm}^{-1}$, o que minimiza os decaimentos não-radiativos por multifônons. Essas matrizes são também ótimos hospedeiros de íons TRs, suportando altíssimas concentrações, e apresentando uma boa transparência óptica, dentro da região do ultravioleta,

visível, infravermelho próximo e infravermelho médio [77]. Emissões e absorções nas regiões referidas acima são muito usadas em áreas como biociência, medicina, tecnologia, meio ambiente, entre outras [78-80].

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



Fonte: Elaborado pela autora.

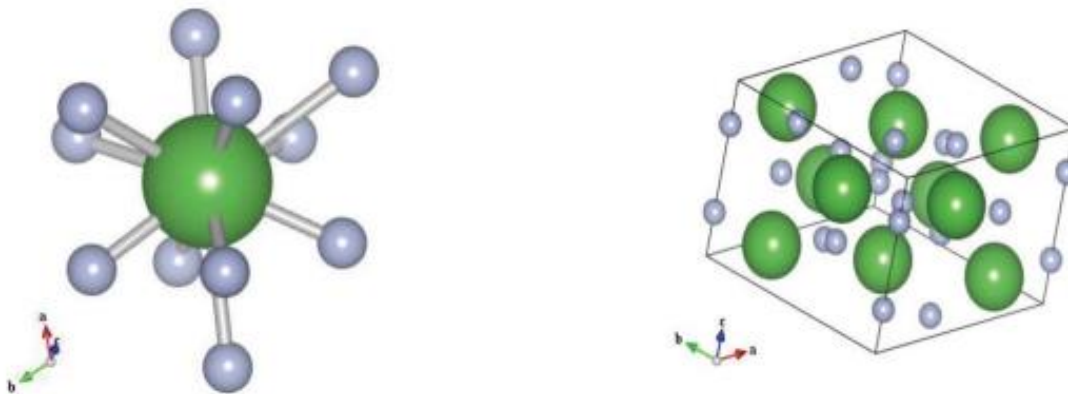
É possível observar que a escolha da matriz é de fundamental importância para as propriedades do material, já que é nela que o íon dopante é alojado. Portanto, esta deve possuir qualidades que propiciem o seu uso sob várias condições que não alterem suas propriedades.

O fluoreto de lantânio LaF_3 , tem sido bastante estudado em suas diferentes formas como, cristais *bulk* e mais recente na forma de nanopartículas (NPs) ou nanocristais (NCs) [81-83]. O principal interesse na matriz LaF_3 vem de sua energia de fônon abaixo ($\sim 400 \text{ cm}^{-1}$), o que minimiza a probabilidade de transições não radiativas e o decaimento por multifônons, resultando, portanto, em emissões mais eficientes dos TRs. Essa matriz também apresenta alto limiar de dano óptico, possibilitando o uso de altas potências de bombeamento. Ela é também

quimicamente inerte, de forma que pode ser preparada em atmosfera aberta. Também apresenta luminescência eficiente em uma ampla região do espectro quando dopado com íons TRs, incluindo o infravermelho, possuindo pouca absorção da radiação de bombeio. Várias dessas características foram investigadas em 1996, em um artigo por M. J. Weber [84].

A matriz LaF_3 apresenta uma estrutura cristalina trigonal e fase hexagonal pura, também chamada de tysonite ($P\bar{3}c1$). Na figura 2.5 pode ser observada a estrutura do LaF_3 , onde cada íon La^{3+} está rodeado por 11 íons de F, e esses mesmos íons La^{3+} são situados no sitio de simetria C_2 [85-88].

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



Fonte: Zhang (2009) [85].

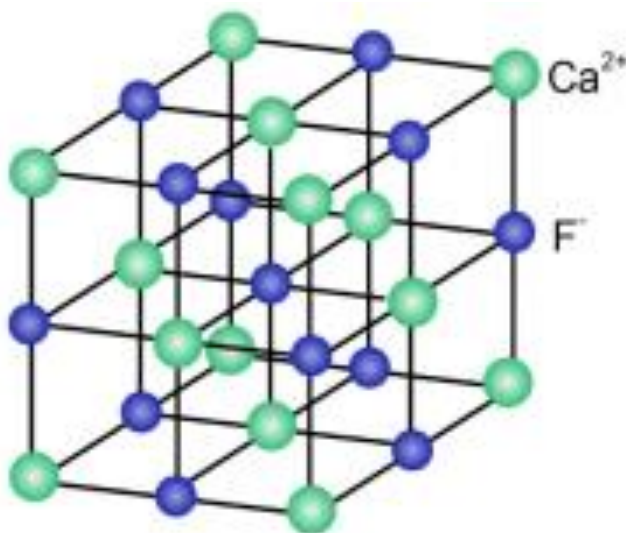
2.3 Matriz de fluoreto de cálcio (CaF_2)

O CaF_2 existe em excesso na natureza sendo conhecido há centenas de anos e recentemente vem sendo muito utilizado como matriz luminescente por possuir propriedades ópticas singulares. O CaF_2 encontra-se como mineral em sua forma natural, que é conhecido como fluorita [89]. As NPs de CaF_2 nos últimos anos foram aplicadas em análises de diagnóstico [90], imagens ópticas [91, 92], rotulagem celular [93] administração de drogas [94] e terapia tumoral [95, 96].

Diferente de outros fósforos que contêm TRs como LaF_3 , YF_3 , NaYF_4 , NaGdF_4 e NaLuF_4 , a matriz de CaF_2 é mais acessível, pois é abundante na terra. O cristal CaF_2 apresenta estrutura cúbica com uma rede de face centrada [grupo espacial: $Fm\bar{3}m$ (225)] e um parâmetro

de rede de $a = 5,4355 \text{ \AA}$ (JCPDS 772096), no qual os íons de F^- estão localizados nos centros dos octantes e os de Ca^{2+} estão localizados nos vértices (Figura 2.6) [89].

Figura 2.6: Célula unitária hexagonal do cristal CaF_2 .



Fonte: Zhanjun Li (2016) [89].

A banda de absorção fundamental de CaF_2 situa-se no UV de vácuo em aproximadamente 12 eV, o que faz dele uma matriz transparente na região ultravioleta visível-Infravermelho, e conseqüentemente uma matriz excelente no estudo de propriedades ópticas de íons luminescentes [97-103]. Essa matriz também é um ótimo hospedeiro para íons lantanídeos, devido à semelhança de tamanho do raio do íon Ca^{2+} com os dos lantanídeos, como apresentado na tabela 2.1. Isso faz com que ele ofereça propriedades luminescentes enriquecidas para várias aplicações, dentre elas diagnóstico e terapia de câncer [104]. O CaF_2 é uma matriz muito atraente, pois apresenta propriedades luminescentes via CAE facilmente [105-107]; ela é uma matriz quimicamente estável e possui uma constante de produto de baixa solubilidade, $K_{sp} = 3,9 \times 10^{-11}$, o que particularmente favorece o crescimento de nanocristal [89].

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

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

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

Fonte: Zhanjun Li (2016) [89].

2.4 Síntese de nanocristais de LaF₃ e CaF₂ co-dopados com íons TR³⁺

2.4.1 Síntese de nanopartículas de LaF₃: Ln³⁺

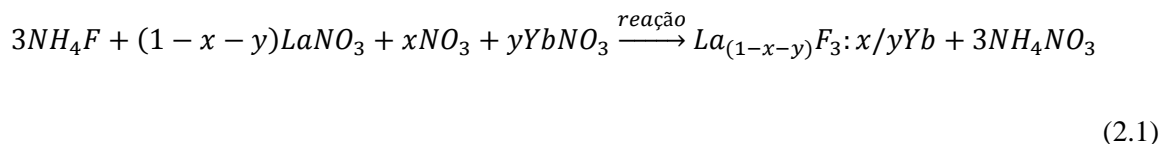
A produção das NPs de LaF₃ foi realizada através do método de co-precipitação de química úmida, para o qual foram realizados os cálculos estequiométricos, antes de começar o preparo das amostras, para a identificação das proporções/quantidades de reagentes e produtos envolvidos na reação química. Todos os materiais utilizados nas sínteses das NPs de LaF₃ dopadas com íons TRs foram adquiridos da empresa Sigma Aldrich com grau de pureza de no mínimo 99,99%, como mostra a tabela 2.2, onde apresentamos os reagentes utilizados.

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

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

Fonte: Elaborada pela autora.

Neste trabalho foram produzidas NPs de LaF₃ co-dopadas com Ho³⁺/ Yb³⁺ e Tm³⁺/ Yb³⁺ variando as concentrações dos íons de Ho³⁺ e Tm³⁺ mantendo fixa a concentração do Yb³⁺ em 10mol%. No processo de dopagem destas amostras, íons de La são substituídos por íons de TRs³⁺ (TRs = Yb, Er e Ho), de acordo com a equação (2.1), onde y referem-se à concentração de Yb³⁺ e x as concentrações de Ho³⁺ ou Tm³⁺:



Para o processo de síntese, foi colocado inicialmente em um balão de 250mL, 40 mL de água Milli-Q, sob agitação contínua e aquecimento de 75°C e em seguida acrescentado os reagentes da matriz (La(NO₃)₃.6H₂O) e dos dopantes (Yb(NO₃)₃.5H₂O, Tm(NO₃)₃.5H₂O e Ho(NO₃)₃.5H₂O). Em paralelo uma solução contendo o reagente de Fluoreto de Amônia (NH₄F) foi preparada e então inserida na solução principal gota a gota e mantida sob uma agitação contínua e temperatura de 75 °C durante 2 horas. A solução foi, então, esfriada até a temperatura ambiente e em seguida centrifugada primeiramente a 9.000 rpm durante 10 min por 2 vezes; em seguida a 10.000 rpm durante 12 min; e por último a 11.000 rpm durante 15 minutos. Em seguida as amostras foram secas durante 48 horas a uma temperatura de 60 °C, sendo recolhidas posteriormente e maceradas até virarem um pó fino. Por último, um tratamento térmico foi realizado em 500 °C por 3 h.

2.4.2 Síntese de nanopartículas de CaF₂: Ln³⁺

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

A síntese das amostras de CaF₂ co-dopadas com Er³⁺/ Yb³⁺ foi realizada de forma análoga a das amostras de LaF₃, com a exceção do uso do CaCl₂ como reagente da matriz e do YbCl₃ e ErCl₃ como dopantes.

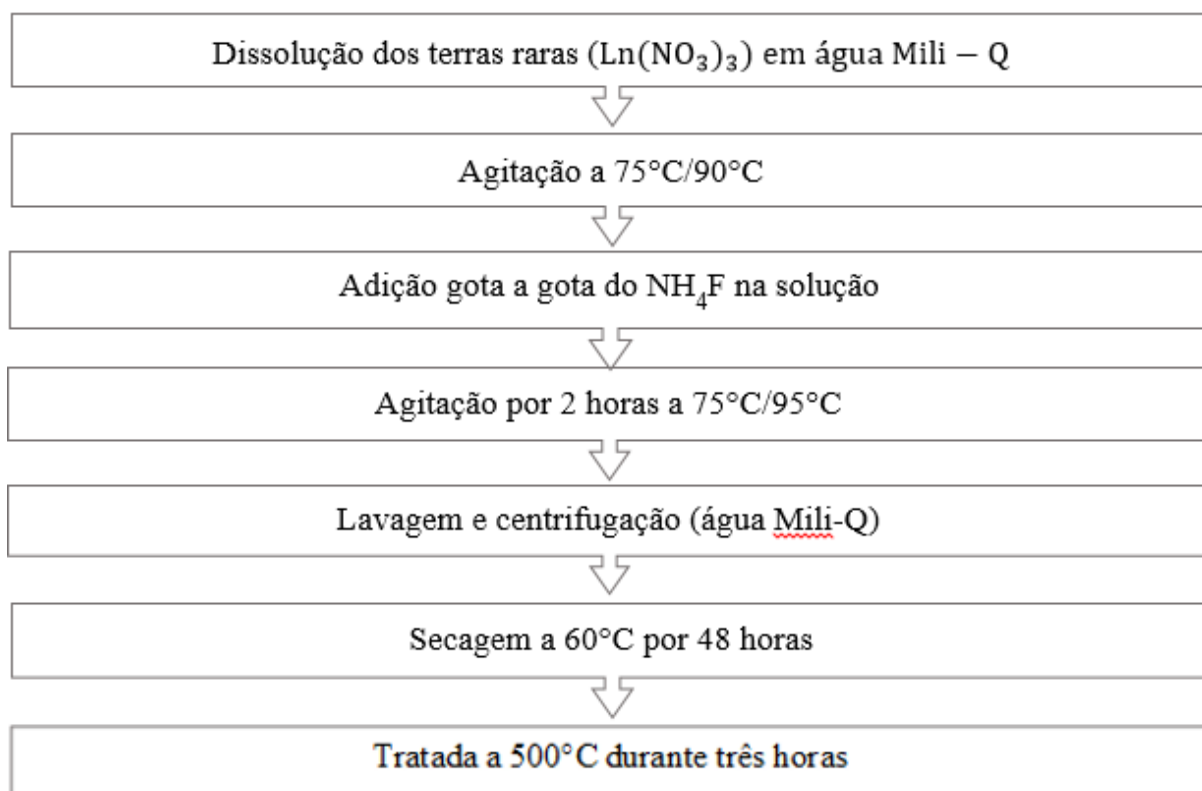
A metodologia aplicada para a produção de todas as amostras utilizadas nesse trabalho é resumida na figura 2.7.

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

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

Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 2.7: Fluxograma de síntese de nanopartículas de LaF₃ e CaF₂ pelo método de co-precipitação.



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

2.5 Espectroscopia de luminescência das amostras cristalinas

Para analisar a luminescência emitida pelos nanocristais de LaF₃ e CaF₂ dopados com os íons TRs itérbio, túlio, hólmio e érbio, o estudo espectroscópico foi realizado no Instituto de

Física (IF) da Universidade Federal da Alagoas (UFAL) no Laboratório de Nano-Fotônica e Imagens (LNFIm). O equipamento utilizado para fazer tais medidas foi um Fluorímetro (Nanolog da marca Horiba), o qual dispõe de três detectores: a fotomultiplicadora R928P, que opera na faixa de comprimentos de onda de 185 a 850 nm; a fotomultiplicadora refrigerador por nitrogênio líquido (NL) R5509-73 operando de 300 a 1700 nm; e o detector de InGaAs, refrigerado por NL operando de 1200 a 2500 nm. Dispõe também de três grades, de 200 até 700 nm, 500 até 1700 e 750 até 2400 nm. O Fluorímetro pode também ser utilizado a partir de uma fonte de excitação externa. Neste trabalho foi utilizado um laser operando em 980nm da empresa LUMICS.

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

Figura 2.8- Sistema detector utilizado para estudo de luminescência.



Fonte: Elaborado pela autora.

CAPÍTULO 3

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

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

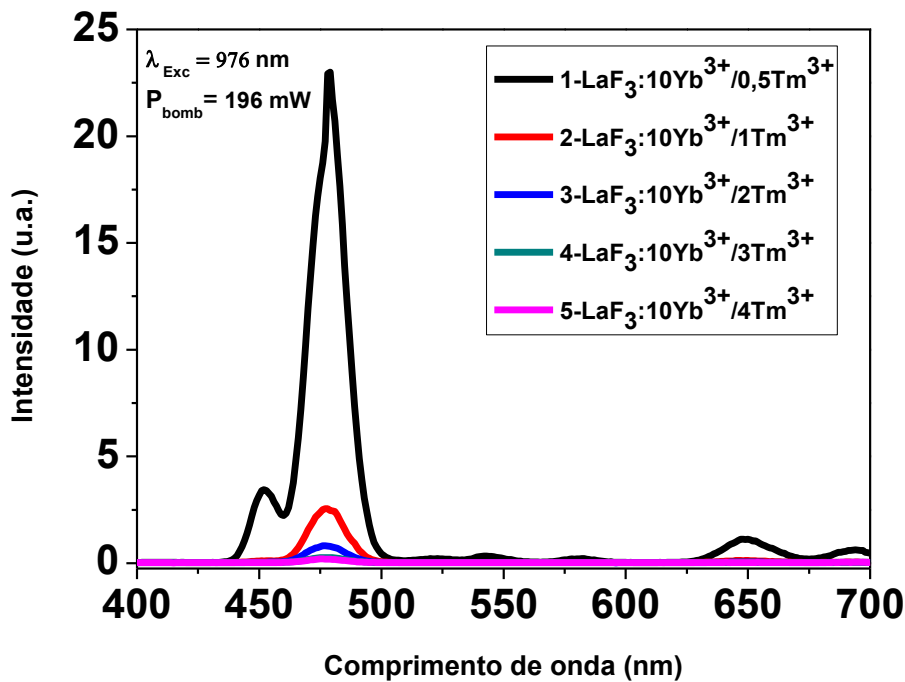
3.1 Luminescência de nanocristais de LaF_3 dopados com $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

Para investigar as propriedades de luminescência das nanopartículas de LaF_3 dopadas com Ln^{3+} , foram preparados dois conjuntos de amostras de $\text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Tm}^{3+}$ e Ho^{3+}). Sabendo que cada íon lantanídeo possui um conjunto distinto de níveis de energia que dão origem as emissões características localizadas em determinados comprimentos de onda [108-111], os espectros de emissão via CAE das nanopartículas de LaF_3 dopadas com ($\text{Ln} = \text{Tm}^{3+}$ e Ho^{3+}) foram obtidos sob excitação com um laser de diodo de 980 nm. As amostras preparadas apresentaram, a olho nu, luminescência por CAE na região do visível.

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

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

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



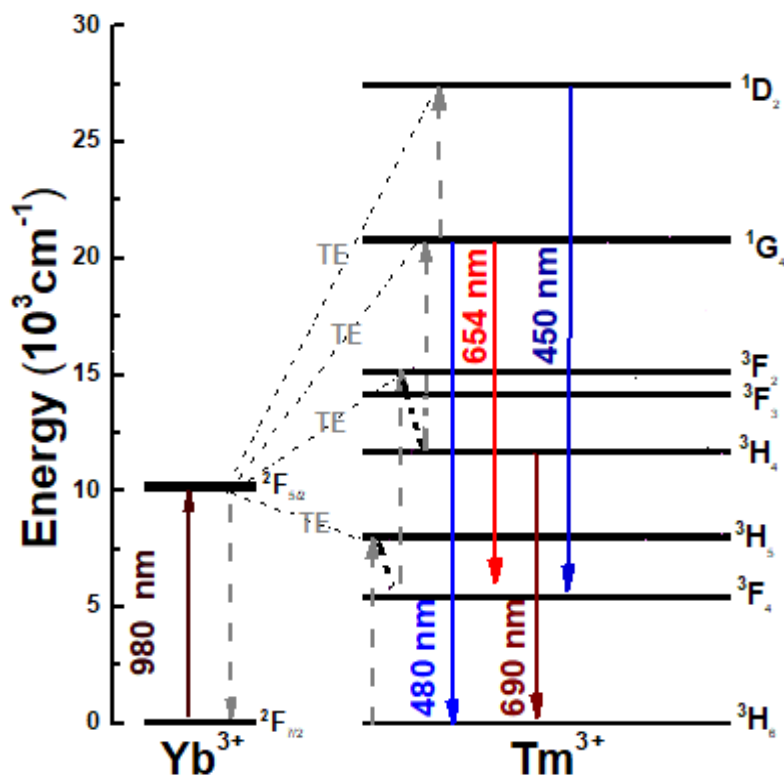
Fonte: Elaborada pela autora.

Como pode ser visto na figura 3.1, é possível observar que com o aumento da concentração de Tm^{3+} de 0,5 para 4,0 mol% as intensidades dessas emissões diminuem, sendo então as mais intensas para a amostra com 0,5% de Tm^{3+} . Alguns trabalhos relatam que a concentração que apresenta melhor eficiência de emissão é 1,0 mol%. Segundo esses trabalhos, a diminuição da intensidade é devido ao efeito de *quenching* de concentração. Quando a concentração de Tm^{3+} é superior a 1,0%, a distância média entre íons torna-se tão pequena que a energia de excitação pode migrar de um ativador para outro até que um centro de extinção seja alcançado e a energia se perca de forma não radiativa, no caso das nossas amostras esse efeito acontece com concentrações superiores a 0,5% [43, 70, 112-119].

O diagrama simplificado de níveis, apresentado na figura 3.2, mostra os possíveis mecanismos de CAE das amostras de $LaF_3:Yb^{3+}/Tm^{3+}$, que deram origem as emissões mostradas na figura 3.1. Inicialmente o íon Yb^{3+} é excitado pela radiação no infravermelho em 980nm, saindo do seu estado fundamental $^2F_{7/2}$ para o seu nível excitado $^2F_{5/2}$, e logo em seguida transfere energia para o Tm^{3+} populando o nível 3H_5 , o qual sofre decaimento não radiativo por multifônons para o estado 3F_4 . O Tm^{3+} estando com o nível 3F_4 excitado absorve uma nova TE

do Yb^{3+} promovendo-o para o estado $^3\text{F}_{2,3}$, de onde ocorre emissão radiativa em 693nm na transição $^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6$. Do nível $^3\text{F}_{2,3}$ também ocorre relaxação não radiativa via multifônons para o nível $^3\text{H}_4$ ($^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_4$) e por meio de mais uma TE e/ou via AEE o estado $^1\text{G}_4$ é populado e conseqüentemente emissões no azul (477nm) e vermelho (649 nm) são geradas nas transições $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ e $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$, respectivamente. AEE do nível $^1\text{G}_4$ ou conversão ascendente por TE (não mostrado na Fig. 3.2) via transição [$^3\text{F}_{2,3}; ^3\text{H}_4$] \rightarrow [$^3\text{H}_6; ^1\text{D}_2$] popula o nível $^1\text{D}_2$ emitindo em ~451nm, mediante a transição $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ [112, 113, 115, 120-125].

Figura 3.2: Diagrama simplificado de níveis de energia para íons de Tm^{3+} e Yb^{3+} mostrando os vários possíveis processos envolvidos para geração de luz visível por CAE.

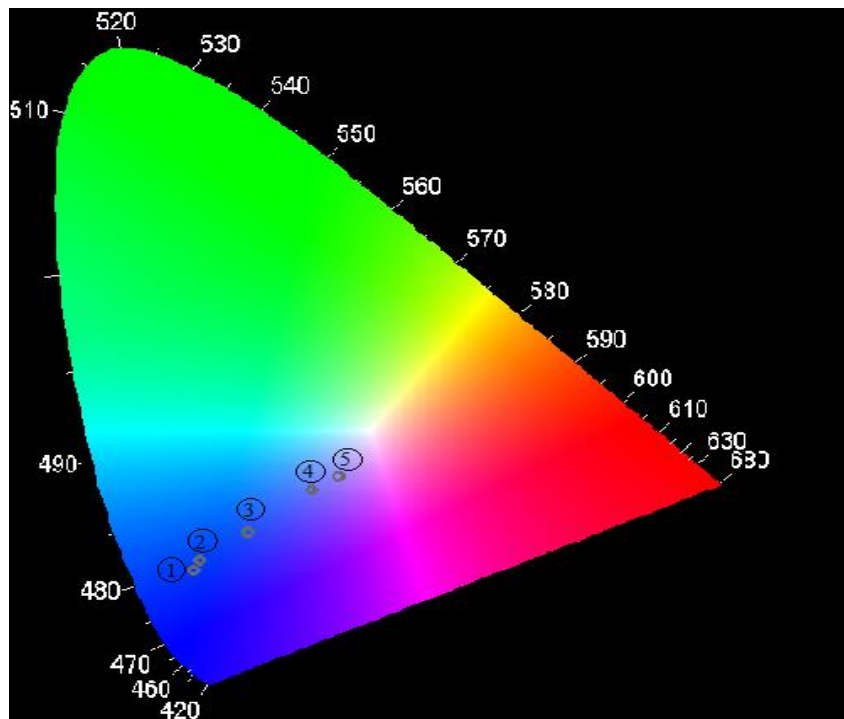


Fonte: Autora.

Com os resultados obtidos dos espectros de emissão via CAE das amostras de LaF_3 codopadas com 10% Yb^{3+} e $x\text{Tm}^{3+}$, foi possível fazer as coordenadas de cor de cada uma dessas amostras. Na Fig. 3.3 apresentamos esse diagrama de cor, onde percebemos que com o aumento

da concentração de Tm^{3+} ocorre um deslocamento do azul para o violeta, reduzindo assim a eficiência da emissão da cor azul, conforme observado na figura 3.3.

Figura 3.3: Diagrama de cores dos nanocristais de LaF_3 co-dopados com (1) 0,5, (2) 1,0, (3) 2,0, (4) 3,0 e (5) 4,0 mol% de Tm^{3+} e 10 mol% de Yb^{3+} .

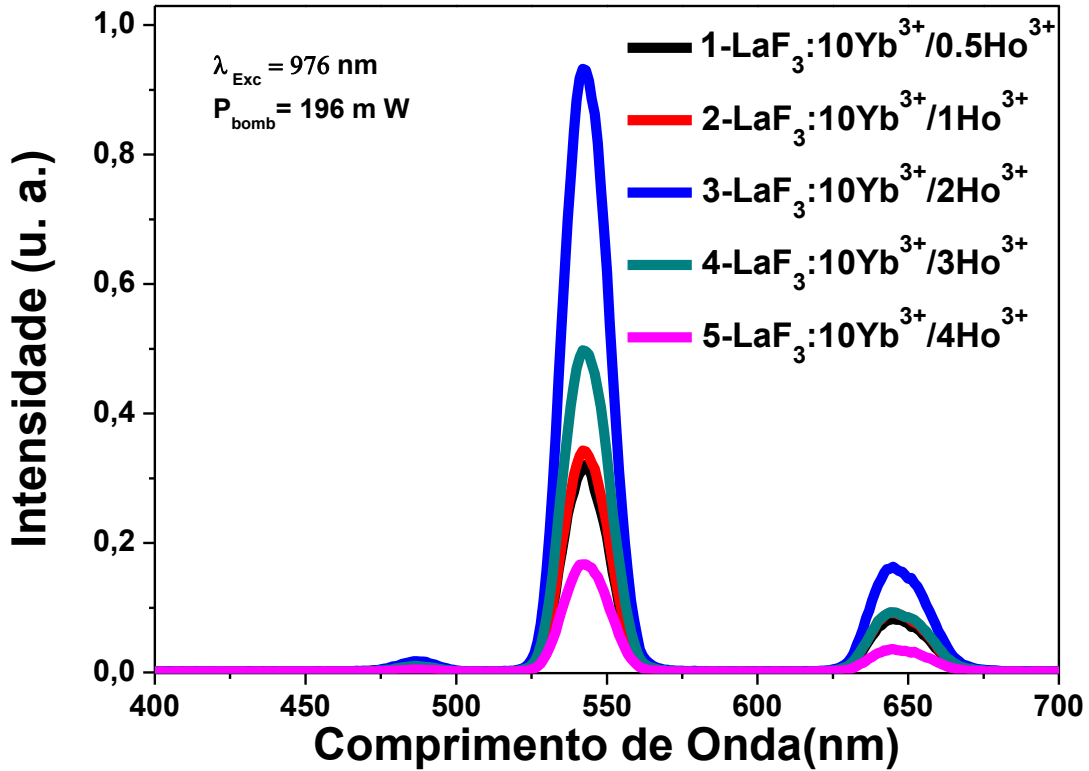


Fonte: Elaborado pela autora.

- **$LaF_3:10Yb/x Ho$**

As amostras de LaF_3 dopadas com 10 mol% de Yb^{3+} e variando a concentração de Ho^{3+} (0,5%, 1%, 2%, 3% e 4%), mostram emissões de cor verde, vermelho e azul respectivamente em 543 e 644 nm, como apresentado na Fig. 3.4. Essas emissões são respectivamente atribuídas às transições $[^5F_4 + ^5S_2] \rightarrow ^5I_8$, $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$ e $^5F_3 \rightarrow ^5I_8$ do íon de Ho^{3+} . Sob excitação em 980 nm, essas amostras apresentaram cor verde facilmente observada a olho nu, pois essa emissão é bem mais intensa que a vermelha.

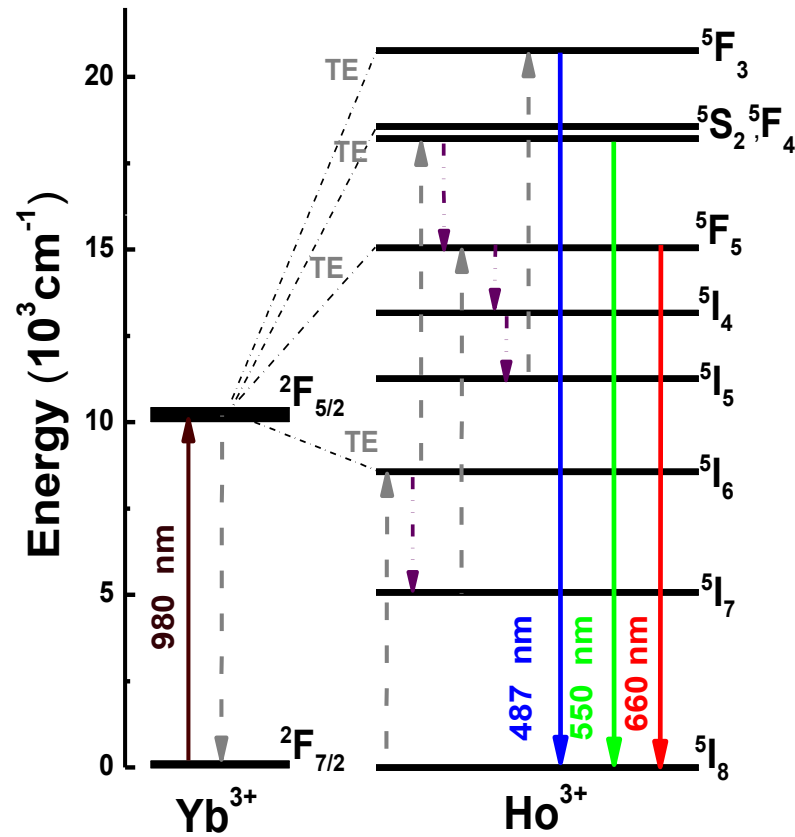
Figura 3.4: Espectros de emissão por CAE para nanocristais de LaF₃ co-dopados com (0,5, 1, 2, 3 e 4) mol% de Ho³⁺ e 10 mol% de Yb³⁺. Amostras tratadas termicamente a 500 °C.



Fonte: Elaborado pela autora.

Os possíveis mecanismos envolvidos no processo de CAE das amostras de LaF₃ co-dopadas com Ho³⁺/Yb³⁺ e excitadas por radiação infravermelha em 980nm estão esquematicamente indicados no diagrama simplificado de níveis de energia apresentado na Figura 3.5. O processo de CAE é iniciado excitando os íons de Yb³⁺ do estado fundamental ²F_{7/2} para o estado ²F_{5/2} pela absorção de um fóton de bombeio em 980nm. Em seguida, o Yb³⁺ transfere sua energia para os íons de Ho³⁺ que se encontram no estado fundamental ⁵I₈, promovendo-os para o ⁵I₆. A partir desse nível ⁵I₆, os estados ⁵S₂ e ⁵F₄ são excitados por uma segunda TE do Yb³⁺, de onde se tem emissão em torno de 550 nm. Decaimento por multifônons pode ocorrer do nível ⁵I₆ para o ⁵I₇ de onde pode absorver uma outra TE do Yb³⁺ populando o nível ⁵F₅, assim como esse estado pode ser excitado por decaimento via multifônons dos ⁵S₂+⁵F₄. Estando, então, esse nível populado, emissão em torno de 660 nm ocorre. Seguindo o processo, decaimento por multifônons até o nível ⁵I₅ pode ocorrer e desse estado uma TE do Yb³⁺ ocorrer populando o nível ⁵F₃, de onde pode ser observada uma emissão fraca em torno de 487 nm [126-129].

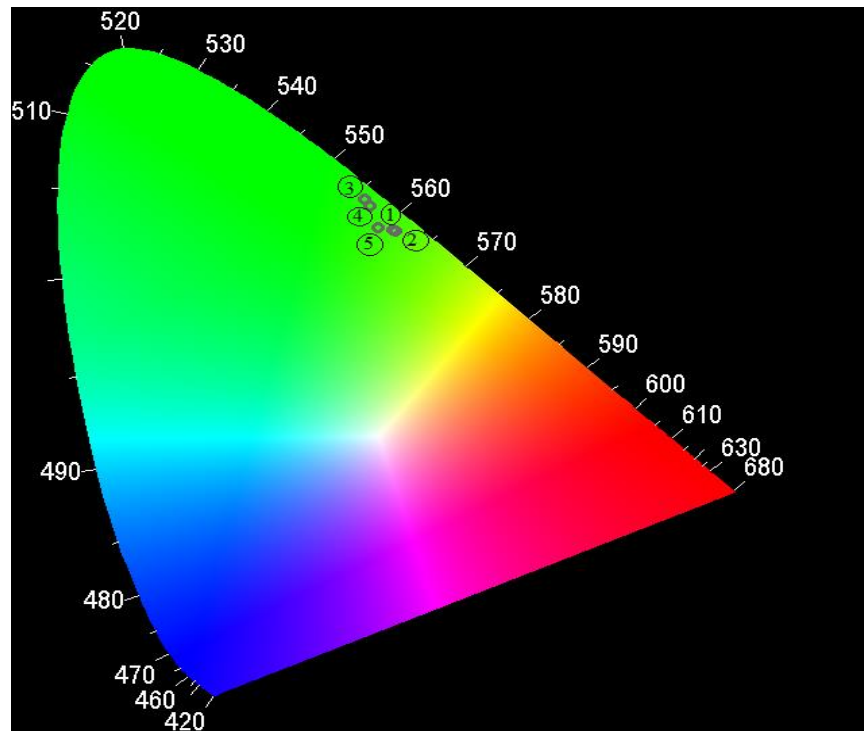
Figura 3.5: Diagrama simplificado de níveis de energia para íons de Ho^{3+} e Yb^{3+} mostrando os vários possíveis processos envolvidos para geração de luz visível por CAE.



Fonte: Elaborado pela autora.

O diagrama de cores apresentado na figura 3.6, corresponde as amostras de LaF_3 co-dopadas com 10% $\text{Yb}/x\%\text{Ho}$, cujos espectros de emissão são mostrados na figura 3.4. Como observamos na figura 3.6, com o aumento da concentração de Ho^{3+} ocorre uma variação da cor emitida, no entanto essa mudança é relativamente pequena.

Figura 3.6: Diagrama de cores para os nanocristais de LaF_3 co-dopados com (0,5, 1, 2, 3 e 4) mol% de Ho^{3+} e 10 mol% de Yb^{3+} tratados termicamente a 500 °C.

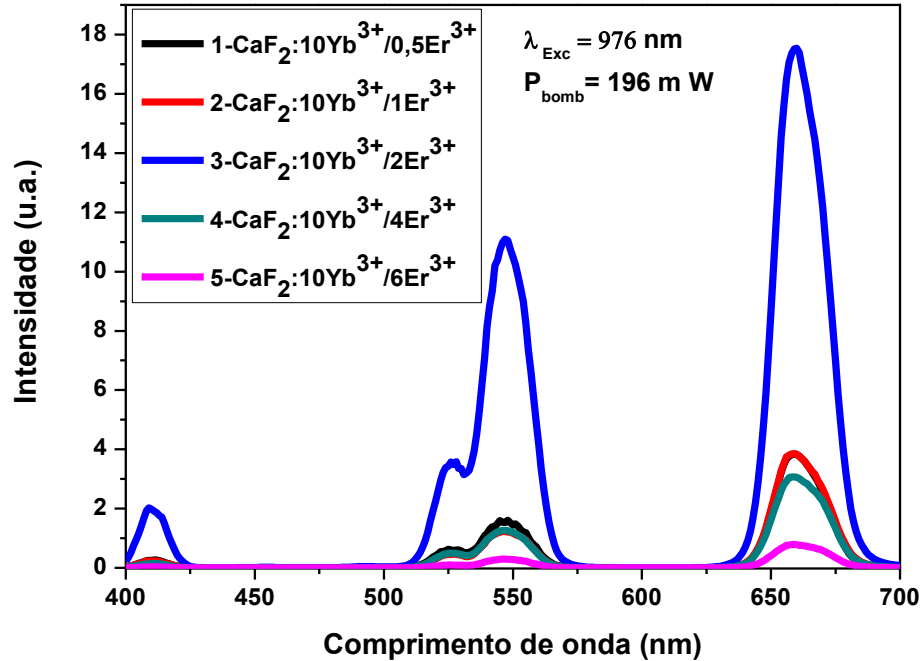


Fonte: Elaborado pela autora.

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

Na Figura 3.7 mostramos os espectros de emissão das amostras de CaF_2 co-dopadas com Yb^{3+} e Er^{3+} , com a concentração do Yb^{3+} invariável, de 10% de mol, e ($\text{Er}^{3+} = 0,5, 1, 2, 3$ e 4) % de mol, que exibiram emissões no vermelho, verde e azul, com os respectivos comprimentos de onda 660nm, 547nm, 526nm e 410nm, sendo estas as amostras de CaF_2 co-dopadas com Yb^{3+} e Er^{3+} , com a concentração do Yb^{3+} invariável, de 10% de mol, e ($\text{Er}^{3+} = 0,5, 1, 2, 3$ e 4) % de mol, todas as amostras apresentaram a maior intensidade de emissão na região do vermelho em relação as outras emissões apresentada.

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



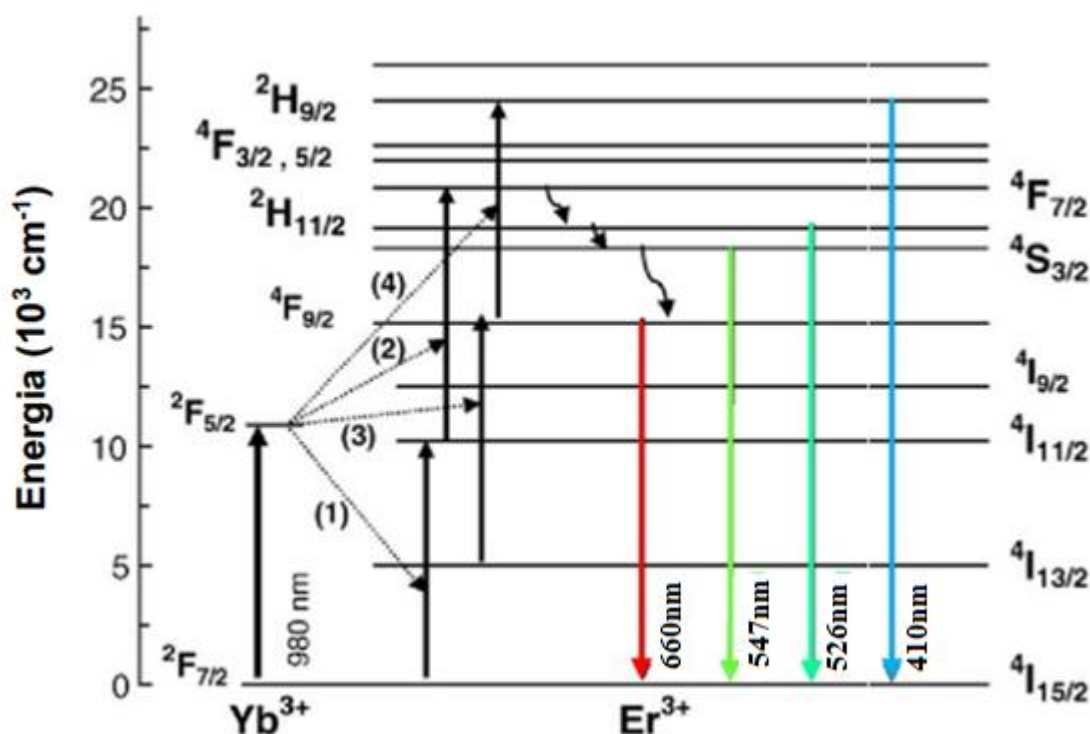
Fonte: Elaborado pela autora.

De acordo com a literatura [69, 130-133], sabe-se da participação de três fótons de bombeio em ~ 980 nm para geração de luz em torno de 410 nm em sistemas co-dopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ [134-139], enquanto para as emissões no verde e vermelho são necessários apenas dois fótons de excitação. No diagrama simplificado de níveis de energia observa-se os possíveis mecanismos para emissão por CAE (figura 3.8). Inicialmente, os íons de Yb^{3+} excitados com uma fonte de bombeio de ~ 980 nm, decaem transferindo energia para o Er^{3+} , promovendo-o para o estado $^4\text{I}_{11/2}$, de onde pode ser absorvida um segundo fóton por TE do Yb^{3+} ou decair por multifônons para o próximo nível inferior, $^4\text{I}_{13/2}$, do qual também é possível ser absorvido um fóton do Yb^{3+} por TE. Essas TEs levam a população dos estados $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$ e $^4\text{F}_{9/2}$, dos quais são geradas as emissões em torno de 526, 547 e 660 nm, respectivamente (ver Fig. 3.8). O nível $^4\text{I}_{9/2}$ pode também ser populado via decaimento por multifônons do $^4\text{S}_{3/2}$. Existe duas formas possível para emissão da luz vermelha: (1) Pelo processo de relaxação cruzada (RC) [$^4\text{S}_{3/2}$; $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$; $^4\text{I}_{13/2}$] – uma vez o Er^{3+} excitado para o estado $^4\text{S}_{3/2}$, ele não retorna ao estado fundamental emitindo luz verde, e sim passa por um processo de TE não radiativa para retornar a um nível de energia mais baixo $^4\text{I}_{9/2}$, enquanto excitaria outros íons Er^{3+} até seu estado

excitado $^4I_{13/2}$. Seguido por outra TE de Yb^{3+} para Er^{3+} , conseqüentemente aumenta a população no estado $^4F_{9/2}$, levando eventualmente à emissão vermelha. (2) Relaxação via multifônons do nível $^4I_{11/2}$ para o $^4I_{13/2}$ do Er^{3+} , este processo ocorre durante a TE do Yb^{3+} para o Er^{3+} para popular o estado $^4I_{11/2}$. O Er^{3+} , via decaimento por multifônons, pode perder sua energia para o nível $^4I_{13/2}$ antes de absorver outro fóton de 980nm para excitar ainda mais o nível $^4F_{9/2}$, seguido pela emissão vermelha quando retornado ao estado fundamental.

A predominância da emissão no vermelho, pode ser explicada pelo rápido processo de RC, que pode resultar da formação de agregados do íon de Er^{3+} [140] no hospedeiro CaF_2 e outros defeitos [141]. A formação desses agregados aumentam a proximidade dos íons de Er^{3+} na matriz e favorecem a ocorrência de RC que, por sua vez, reduz a população dos níveis emissores no verde e aumenta a população do nível emissor do vermelho [142].

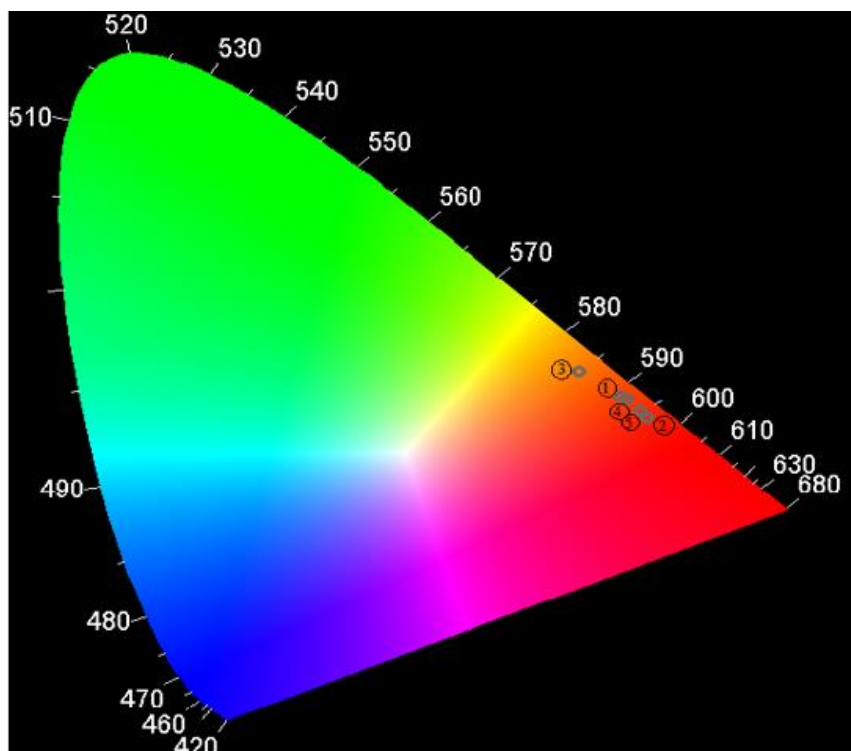
Figura 3.8: Diagrama simplificado de níveis de energia para íons de Er^{3+} e Yb^{3+} esquematizando a transferência de energia do Yb^{3+} para o Er^{3+} .



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

A partir dos resultados obtidos no espectro de emissão por CAE das amostras de CaF_2 co-dopadas com 10% Yb e $x\text{Er}^{3+}$, foi possível obter as coordenadas de cor de cada uma dessas amostras. Note-se que a amostra que apresentou a melhor intensidade de emissão (figura 3.7), foi aquela com 2 mol% de Er^{3+} , mas essa não é a amostra que apresenta no diagrama de cor a emissão mais no vermelho (representada pelo número 3 na figura 3.9), e sim aquela com 1 mol% de Er^{3+} . Observa-se também no diagrama de cores, apresentado na figura 3.9, que as amostras com concentrações de 4 e 6 mol % têm emissões que tendem mais para o vermelho do que a amostra com concentração de 0,5 mol%.

Figura 3.9: Diagrama de cores das nanopartículas de CaF_2 co-dopadas com Er^{3+} nas concentrações de 0,5, 1, 2, 4 e 6 mol% e 10 mol% de Yb^{3+} , tratadas termicamente a 500°C .



Fonte: Elaborado pela autora.

3.3 Conclusões do capítulo

Esse capítulo consistiu em tentar encontrar as concentrações de íons terras-raras (Tm^{3+} , Ho^{3+} e Er^{3+}) que apresentem maior eficiência de geração de luz nos comprimentos de onda de $\sim 480\text{nm}$, $\sim 550\text{nm}$ e $\sim 660\text{nm}$, nas regiões do azul, verde e vermelho. Para isso, investigamos

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

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

CAPÍTULO 4

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

Na maioria das formas de sintonização de cor estudadas os íons ativadores encontram-se incorporados (dopados) em um mesmo sistema (matriz) e dessa forma é difícil controlar os processos de TE, ou seja, existe competição entre os emissores, reduzindo muitas vezes a eficiência da luminescência. Muitos estudos têm sido feitos variando concentrações de íons TRs no intuito de controlar esses processos de TE, no entanto, estes são muito dispendiosos em material e tempo [143-148]. Nessa perspectiva, buscamos otimizar a sintonização de cor através da mistura em massa de nanopartículas co-dopadas, uma vez que dessa forma evitamos transferências de energia entre os íons ativadores, tornamos a sintonização mais eficiente e de fácil controle. Para isso, precisamos de nanopartículas que emitam nas regiões do vermelho, verde e azul.

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

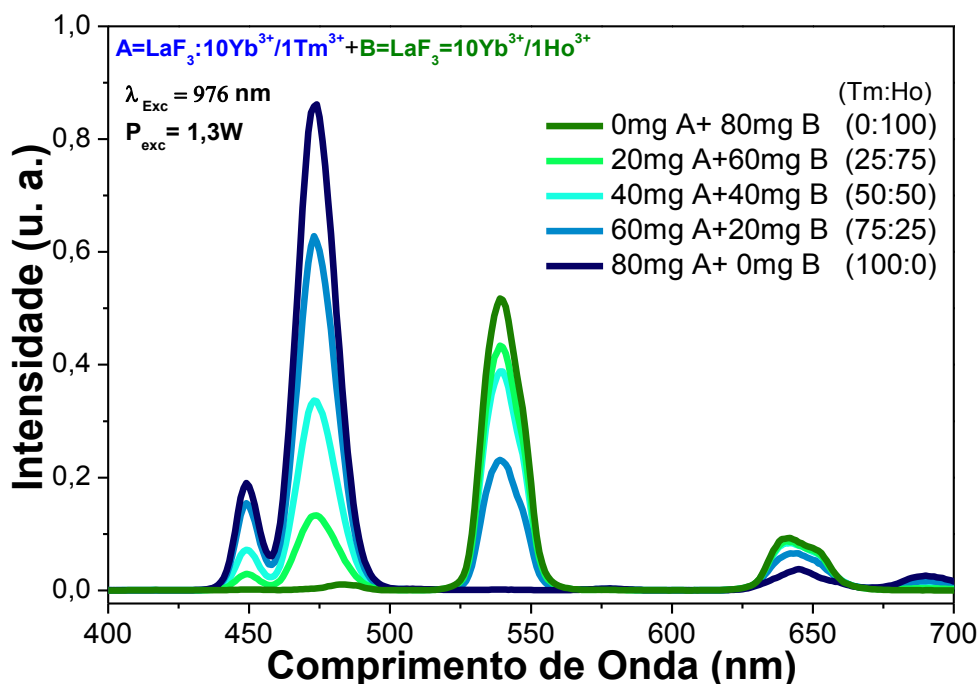
4.1 Testes preliminares de sintonização de cor via misturas de nanocristais de $\text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ e $\text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$

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

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

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

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



Fonte: Elaborado pela autora.

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

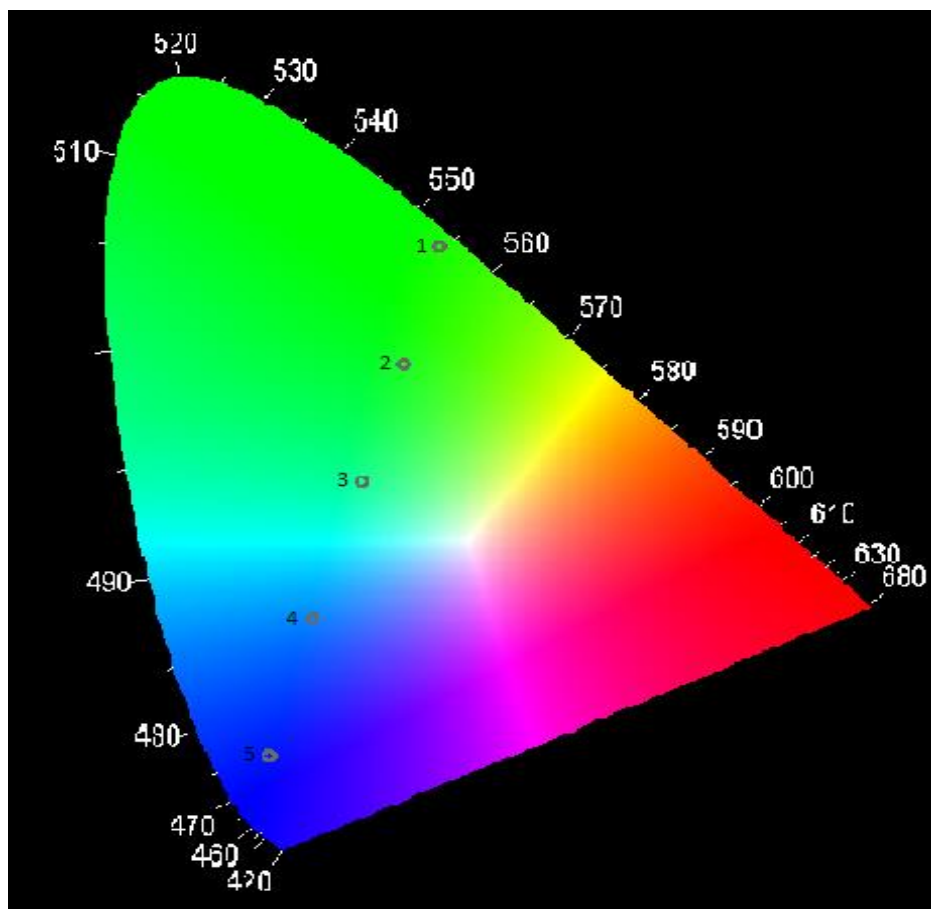
AMOSTRA	BA = $\text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/1\text{Tm}^{3+}$	AB = $\text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/1\text{Ho}^{3+}$	MISTURA PERCENTUAL (A:B)
1	0mg	80mg	(0:100)
2	20mg	60mg	(25:75)
3	40mg	40mg	(50:50)
4	60mg	20mg	(75:25)
5	80mg	0mg	(100:0)

Fonte: Elaboradora pela autora.

Em virtude dos ótimos resultados encontrados a partir das misturas dos pós, percebemos que é possível sintonizar eficientemente a cor através desse método. Mas, para se fazer uma sintonização em todo o espectro visível, precisamos de nanopartículas que apresentem emissões bem definidas e fortes nas três cores primárias: vermelho, verde e azul. Para isso foi selecionada uma amostra de cada um dos conjuntos discutidos no capítulo anterior. Relembrando que,

nesses conjuntos, só mudamos as concentrações dos íons ativadores, mantendo fixa a do sensibilizador (Yb^{3+}). Outro ponto importante a ser observado é que usamos apenas uma fonte de excitação e economicamente viável (980 nm). As concentrações foram escolhidas de modo que as emissões tivessem as mesmas proporções, pois com isso a sintonização de cor pela mistura de pós tornava-se mais fácil de ser realizada e possivelmente mais eficiente. Tais amostras foram: $\text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/2\text{Ho}^{3+}$, $\text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/0,5\text{Tm}^{3+}$ e $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}/1\text{Er}^{3+}$. Na figura 4.3 encontram-se os espectros dessas amostras sobrepostos. As com os íons ativadores Tm^{3+} e Ho^{3+} foram escolhidas com base em suas intensidades. A amostra com Er^{3+} , no entanto, foi escolhida como sendo aquela que apresentava a segunda maior intensidade, uma vez que a amostra de intensidade máxima possuía um pico muito maior quando comparado às outras com Tm^{3+} e Ho^{3+} escolhidas, o que acarretaria em um desequilíbrio no espectro.

Figura 4.2: Diagrama de cores com as amostras apresentadas na tabela 4.1, ou seja, mistura das nanopartículas de $\text{A} = \text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/1\text{Tm}^{3+}$ e $\text{B} = \text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/1\text{Ho}^{3+}$ (A:B) nas proporções de 1 = (0:100), 2 = (25:75), 3 = (50:50), 4 = (75:25) e 5 = (100:0).

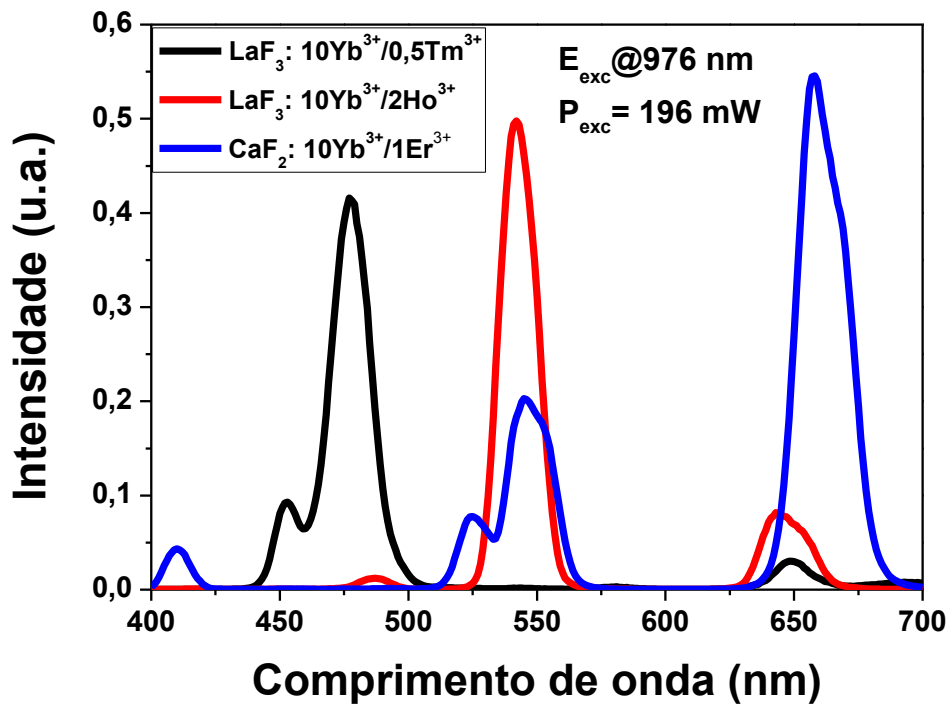


Fonte: Elaborado pela autora.

4.2. Sintonização de cor via controle da proporção das emissões de nanocristais de $\text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, $\text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ e $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$

A partir dos espectros de emissões das três amostras escolhidas no Cap. 3, apresentados na figura 4.3, foi realizado um estudo teórico referente a contribuição das bandas de emissão, de cada amostra sobre a cor gerada pela soma dos seus espectros, no intuito de otimizar o tempo e a quantidade de material a ser gasto no processo de mistura dos pós. Para isso, uma proporção A, B e C foi associada a cada espectro ($A=\text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/0,5\text{Tm}^{3+}$, $B=\text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/2\text{Ho}^{3+}$ e $C=\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}/1\text{Er}^{3+}$), de modo que o total da soma dessas proporções fosse sempre 100%. A cada proporção escolhida, para os espectros de emissão, um espectro resultante era obtido com uma coordenada de cor associada.

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



Fonte: Elaborada pela autora.

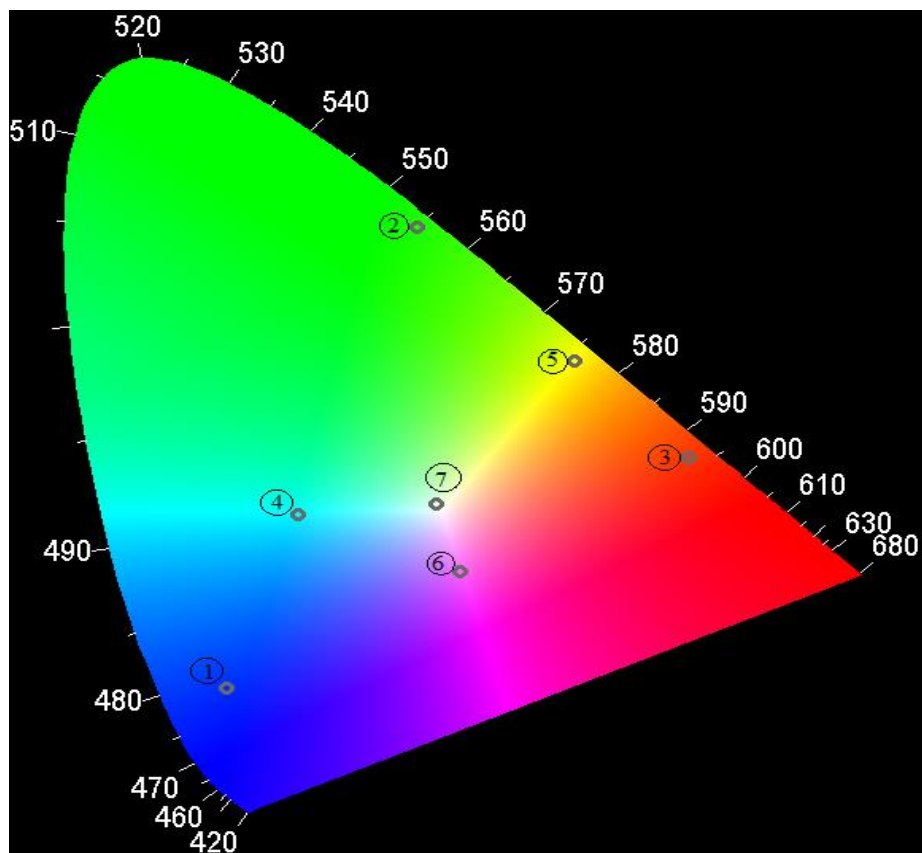
Dessa forma, as proporções utilizadas para as coordenadas de cores requeridas foram encontradas e estão apresentadas na tabela 4.2. A partir dessas proporções as coordenadas de cores foram obtidas e estão apresentadas na figura 4.4. Como pode ser observado, conseguimos

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

Tabela 4.2: Proporções utilizadas em cada coordenada de cor requerida.

AMOSTRA	A (%)	B (%)	C (%)
1	100	0	0
2	0	100	0
3	0	0	100
4	64	36	0
5	0	45	55
6	0	63	36
7	51	24	25

Figura 4.4: Diagrama de cores CIE-1931 da “simulação” de misturas de nanopartículas de A = $\text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/0,5\text{Tm}^{3+}$, B = $\text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/2\text{Ho}^{3+}$ e C = $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}/1\text{Er}^{3+}$, onde as proporções foram (A:B:C): 1 = (100:0:0), 2 = (0:100:0), 3 = (0:0:100), 4 = (64:36:0), 5 = (0:45:55), 6 = (64:0:36) e 7 = (51:24:25).



Fonte: Elaborado pela autora

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

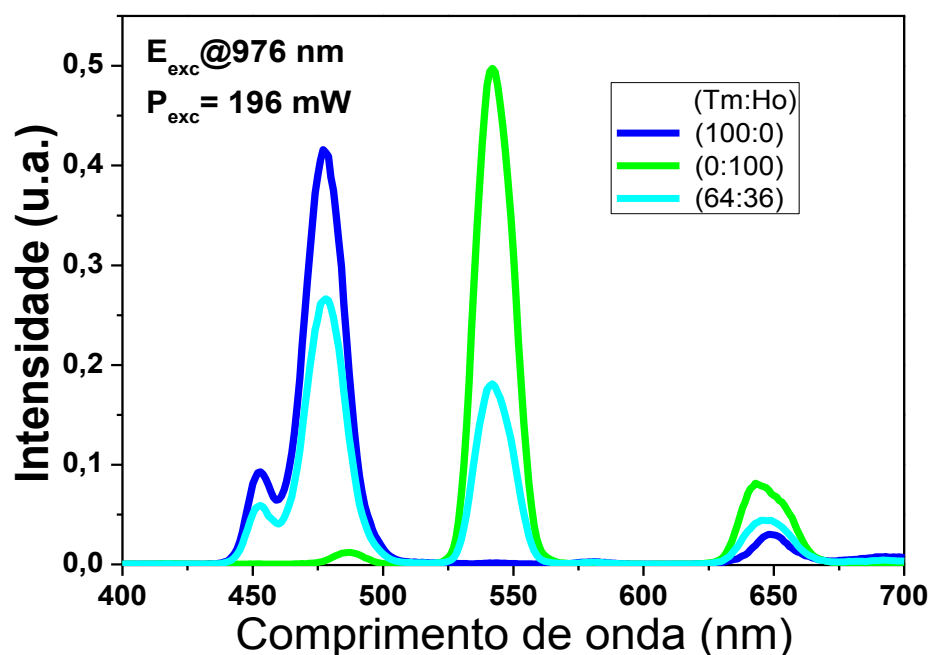
O primeiro grupo de amostras escolhido para efetivamente fazermos os testes de sintonização de cor via misturas de nanocristais co-dopados foi $\text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/0,5\text{Tm}^{3+}$ e $\text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/2\text{Ho}^{3+}$, que apresentam emissões nos comprimentos de onda de 474nm, 448nm, 645nm e 689 nm do Tm^{3+} e em 540nm e 650nm do Ho^{3+} . Na tabela 4.3 são apresentadas as misturas feitas e na figura 4.5 mostramos os espectros dessas duas amostras, como também o da mistura dos pós na proporção de (64:36).

Tabela 4.3: Quantidade de pós utilizados das nanopartículas de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/0,5 \text{Tm}^{3+}$ e $\text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/2\text{Ho}^{3+}$ em miligramas para se obter a sintonização de cores.

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

Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 4.5: Espectros de emissão das nanopartículas de B = $\text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/2\text{Ho}^{3+}$ = (0:100), A = $\text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/0,5\text{Tm}^{3+}$ =(100:0) e da mistura na proporção de (A:B) = (64:36).



Fonte: Elaborada pela autora.

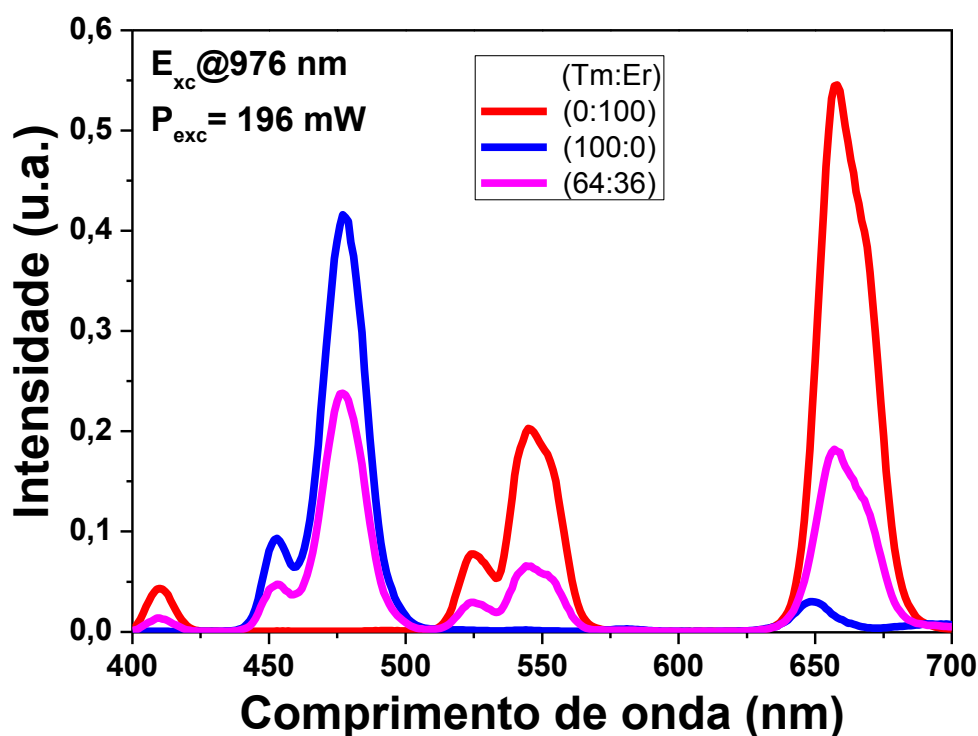
Na figura 4.6 apresentamos os espectros de emissões das amostras $\text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}/0,5\text{Tm}^{3+}$ (amostra 2 da tabela 4.4), $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}/1\text{Er}^{3+}$ (amostra 1) e da mistura na proporção de (64:36) (amostra 3). Nesses espectros, a amostra $\text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/0,5\text{Tm}^{3+}$ apresenta emissões em 450nm, 480, 651nm e 690nm e a amostra $\text{CaF}_2:10\text{Yb}/1\text{Er}$ apresenta emissões em 410nm, 526nm, 547nm e 660nm. A mistura dessas amostras na proporção de (64:36) apresenta cor magenta. Na tabela 4.3 mostramos a indicação das amostras usadas.

Tabela 4.4: Quantidade de pós utilizados das nanopartículas de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/0,5\text{Tm}^{3+}$ e $\text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/1\text{Er}^{3+}$ em miligramas para se obter a sintonização de cores.

AMOSTRA	A = $\text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/0,5\text{Tm}^{3+}$ +	C = $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}/1\text{Er}^{3+}$	MISTURA PERCENTUAL (A:C)
1	0mg	30mg	(0:100)
2	30mg	0mg	(100:0)
3	19,2mg	10,8 mg	(64:36)

Fonte: Elaborada pela autora.

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



Fonte: Elabora pela autora.

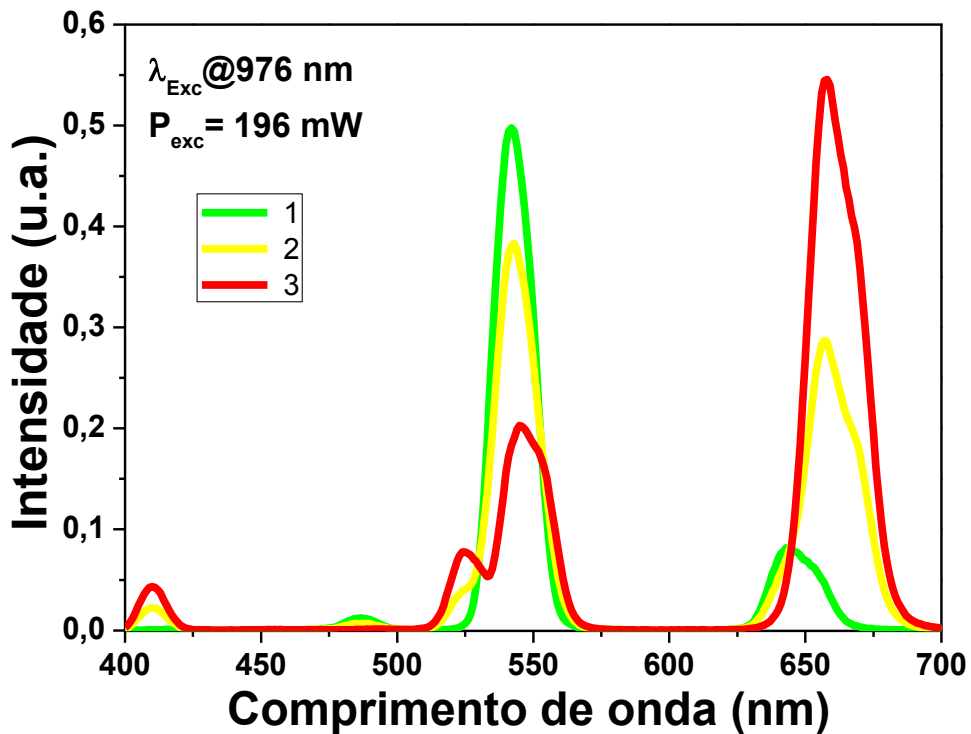
Como nos casos anteriores, apresentamos na tabela 4.5 a situação das amostras de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/1\text{Ho}^{3+}$ e $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}/1\text{Er}^{3+}$ e na figura 4.7 seus espectros, assim como da mistura na proporção de (64:36), onde apresentam emissões em 543nm e 644nm do Ho^{3+} e em 410nm, 526nm, 547nm e 660nm do Er^{3+} . A mistura, nesse caso, apresentou a cor amarela a olho nu.

Tabela 4.5: Quantidade de pós utilizados das nanopartículas de $\text{LaF}_3:10\% \text{Yb}^{3+}/1\text{Ho}^{3+}$ e $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}/1\text{Er}^{3+}$ em miligramas para se obter a sintonização de cores.

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

Fonte: Elaborado pela autora.

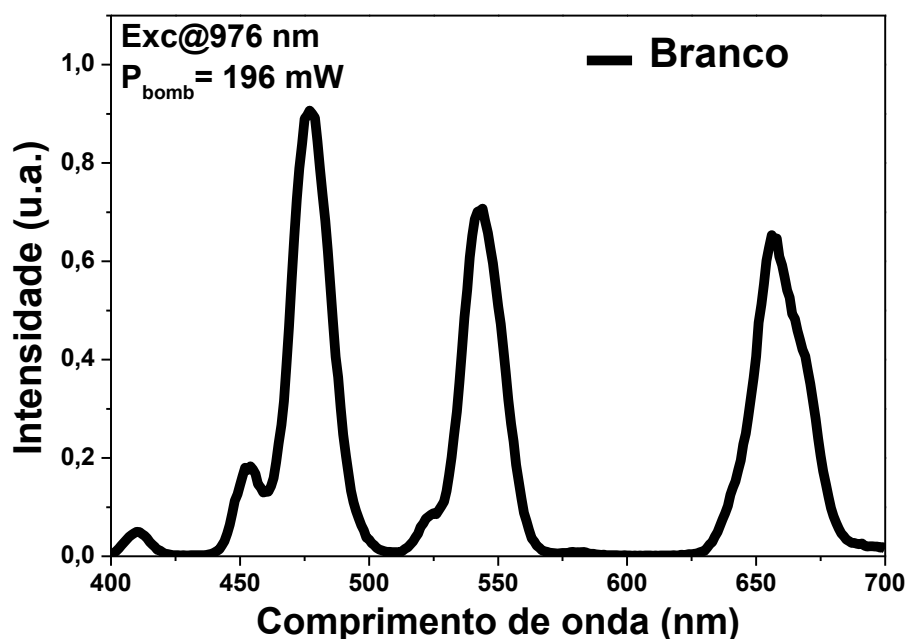
Figura 4.7: Espectro de emissão das nanopartículas de B = $\text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/2\text{Ho}^{3+}$ (amostra 1 da tabela 4.4), $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}/1\text{Er}^{3+}$ (amostra 3) e da mistura dos pós dessas nanopartículas (amostra 2) na proporção (B:C)=(64:36).



Fonte: Elaborado pelo autor.

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

Figura 4.8: Espectro de emissão da mistura de pós das nanopartículas de A = $\text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/0,5\text{Tm}^{3+}$, B = $\text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/2\text{Ho}^{3+}$ e C = $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}/1\text{Er}^{3+}$ na proporção de (A:B:C) = (51:24:25).



Fonte: Elaborado pela autora.

4.3 Diagramas CIE-1931 de cores

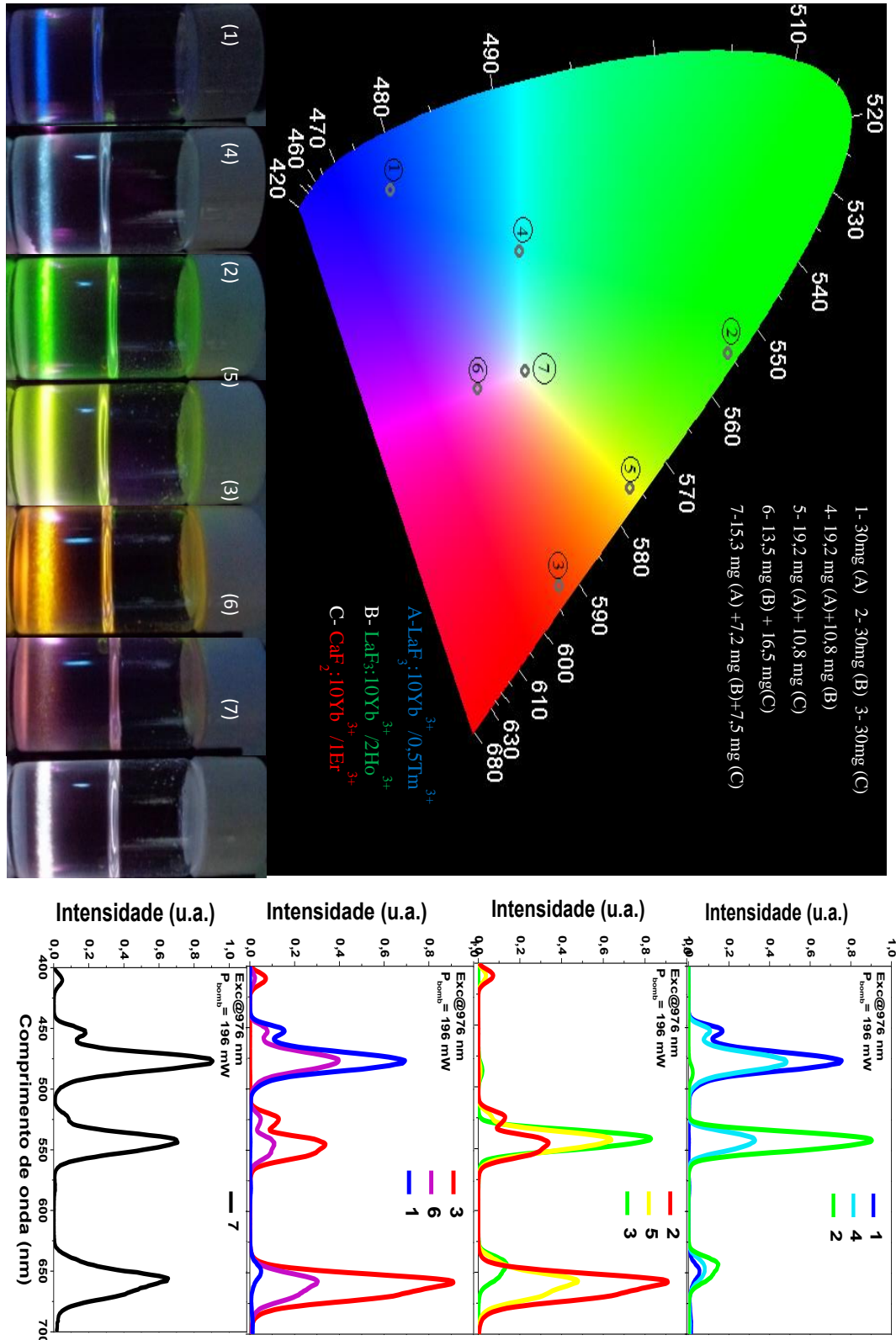
A emissão de luz no visível, citada anteriormente, foi examinada e então utilizada para gerar as coordenadas de cor de cromaticidade de todas as amostras. Esses resultados são apresentados resumidamente no diagrama CIE-1931 na Fig. 4.9.

Em primeiro lugar, observamos os pontos no diagrama de cores das amostras bases, usadas para gerar as cores primárias, que são elas $\text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/0,5\text{Tm}^{3+}$, que emite na região do azul; $\text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/2\text{Ho}^{3+}$, emitindo na região verde; e $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}/1\text{Er}^{3+}$, produzindo

emissão no vermelho, representadas na figura pelos números 1, 2 e 3, respectivamente. Vemos também que as misturas das amostras $\text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/0,5\text{Tm}^{3+}$ e $\text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/2\text{Ho}^{3+}$, $\text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/0,5\text{Tm}^{3+}$ e $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}/1\text{Er}^{3+}$, $\text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/2\text{Ho}^{3+}$ e $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}/1\text{Er}^{3+}$ produzem cores ciano, magenta e amarelo, representadas pelos números 4, 5 e 6, respectivamente. Um resultado importante, também apresentado no diagrama de cores, foi a emissão de luz branca, a partir da mistura das três amostras que emitem nas cores primárias, representada na figura pelo número 7.

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

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



Fonte: Elaborado pela autora.

4.4 Conclusões do capítulo

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

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

$\text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/0,5\text{Tm}^{3+}$ (**Azul**) + $\text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/2\text{Ho}^{3+}$ (**Verde**) = ciano

$\text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/0,5\text{Tm}^{3+}$ (**Azul**) + $\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}/1\text{Er}^{3+}$ (**Vermelho**) = magenta

$\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}/1\text{Er}^{3+}$ (**Vermelho**) + $\text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/2\text{Ho}^{3+}$ (**Verde**) = amarelo

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

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

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS

Até o presente momento a geração e sintonização de cor recebeu atenção e uma busca constante da comunidade científica para, dentre outras aplicações, e principalmente iluminação inteligente. Várias formas para obter tal desejo têm sido apresentadas tais como, multidopagens em sistemas vítreas (principalmente) e mais recentemente em sistemas vitro-cerâmicas e nanofósforos [6, 18, 20, 147, 149-153]; sistemas de multi-camadas para controlar melhor as emissões [10, 95, 119, 154] e até mesmo uma inicial mistura de pós [146]. Tudo isso porque um dos principais problemas de sintonização de cores com fósforos luminescentes é a competição que pode ser gerada entre os íons ativadores quando se encontram dopados em uma mesma matriz, a qual em muitas situações causa redução na eficiência da luminescência devido a transferências de energia. Nosso propósito foi usar um artifício para sintonização de cor, com os objetivos de evitar essa perda de eficiência da luminescência e de ser via um método simples e barato. Para isso, produzimos três nanopartículas que tivessem separadamente emissões eficientes nas cores primárias: a primeira na cor azul ($\text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/1\text{Tm}^{3+}$), a segunda na cor verde ($\text{LaF}_3:10\text{Yb}^{3+}/2\text{Ho}^{3+}$) e a terceira na cor vermelha ($\text{CaF}_2:10\text{Yb}^{3+}/0,5\text{Tm}^{3+}$). A ideia foi então misturar os nano-pós em diferentes proporções em massa, para se obter a cor ou qualquer cor desejada no diagrama de cromaticidade CIE-1931.

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

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

REFERÊNCIAS

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

14. Jang, H.S. and D.Y. Jeon, *Yellow-emitting Sr₃SiO₅:Ce³⁺,Li⁺ phosphor for white-light-emitting diodes and yellow-light-emitting diodes*. Applied Physics Letters, 2007. **90**(4): p. 041906.
15. Gouveia-Neto, A.S., et al., *Luminescent features of sol–gel derived rare-earth multi-doped oxyfluoride nano-structured phosphors for white LED application*. Journal of Luminescence, 2012. **132**(2): p. 299-304.
16. Feldmann, C., et al., *Inorganic Luminescent Materials: 100 Years of Research and Application*. Advanced Functional Materials, 2003. **13**(7): p. 511-516.
17. Nakamura, S., T. Mukai, and M. Senoh, *Candela-class high-brightness InGaN/AlGaIn double-heterostructure blue-light-emitting diodes*. Applied Physics Letters, 1994. **64**(13): p. 1687-1689.
18. Sheu, J.K., et al., *White-light emission from near UV InGaN-GaN LED chip precoated with blue/green/red phosphors*. IEEE Photonics Technology Letters, 2003. **15**(1): p. 18-20.
19. Bergh, A., et al., *The Promise and Challenge of Solid-State Lighting*. Vol. 54. 2001. 42-47.
20. Park, J.K., et al., *White light-emitting diodes of GaN-based Sr₂SiO₄:Eu and the luminescent properties*. Applied Physics Letters, 2003. **82**(5): p. 683-685.
21. Santos, L.F. and C.J. Pereira, *Composição de cores através da calibração radiométrica e fotométrica de LEDs: Teoria e experimento*. Revista Brasileira de Ensino de Física., 2013. **35**(2): p. 1-8.
22. Ferreira, S.B.L., *Modelos de cor: Espectral ou RGB*. . Anais do SIBGRAP V. , 1992: p. 29-37.
23. Martins, T. and P.C. Isolani, *Terras raras: aplicações industriais e biológicas*. Vol. 28. 2005. 111-117.
24. Sales, T.d.O., *INFLUÊNCIA DE TRATAMENTO TÉRMICO NAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÓPTICAS DE NANOCRISTAIS DE LaF₃ CO-DOPADOS COM Yb³⁺/Er³⁺*, in Instituto de Física. 2015, Universidade Federal de Alagoas.
25. Heilbron, J.L., *The Work of H. G. J. Moseley*. Isis, 1966. **57**(3): p. 336-364.
26. Judd, B.R., *Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions*. Physical Review, 1962. **127**(3): p. 750-&.
27. Abrão, A., *Química e tecnologia das terras raras*. 1994, CETEM/CNPq.

28. Neil G. Connelly, T.D., Richard M. Hartshorn e Alan T. Hutton, *Nomenclature of Inorganic Chemistry. IUPAC RECOMMENDATIONS 2005*. 2005, International Union of Pure and Applied Chemistry.
29. <https://img.elo7.com.br/product/original/FA814D/mouse-pad-tabela-periodica-periodica.jpg>. [cited 2018 13 de junho].
30. Silva, D.M.d., *Produção e caracterização de materiais vítreos de germanato com nanopartículas metálicas e íons de Érbio para aplicações em fotônica.*, in *Escola Politécnica* 2007, Universidade de São Paulo.
31. Serra, O.A.L., J. F.; de Sousa Filho, P. C., *A Luz e as Terras Raras*. Revista virtual de química, 2014. **7**(1): p. 242-266.
32. de Camargo, A.S.S., *Caracterização espectroscópica de possíveis meios ativos para lasers de Nd^{3+} e Tm^{3+}* , in *Instituto de Física de São Carlos*. 2003, São Carlos.
33. Nuñez, P.Y.P., *Preparação e caracterização termo-óptica do vidro Aluminossilicato de Cálcio dopado com Tm_2O_3* , in *Programa de Pós-Graduação em Física* 2011, Universidade Estadual de Maringá.
34. Barbosa, J.d.A.B., *Estudo das propriedades espectroscópicas em nanomateriais dopados e codopados com Eu^{3+} - Yb^{3+}* , in *Pós graduação em Ciência dos Materiais*. 2012, Universidade Federal do Vale do São Francisco- Juazeiro-BA.
35. Amâncio, C.T., *Produção e caracterização de vidros teluretos tridopados com íons terras raras e nanopartículas metálicas para uso em displays coloridos*, in *Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos* 2011, Universidade de São Paulo.
36. 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.
37. Hüfner, S., *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*. 1978, New York: Academic Press.
38. Ofelt, G.S., *Intensities of Crystal Spectra of Rare - Earth Ions*. The Journal of Chemical Physics, 1962. **37**(3): p. 511-520.
39. Barreto, P.G., *Estudo da influência do Itérbio na conversão ascendente de frequências do Praseodímio em nanocristais com base em óxido de alumínio*, in *Instituto de Pós-graduação em Física* 2009, Universidade Federal Fluminense - Niterói-RJ.
40. Silva, C.J.d., *Caracterização Termo- Óptica de Materiais Lasers Usando a Técnica de Lente Térmica*, in *Instituto de Física São carlos*. 2006, Universidade de São Paulo.

41. J. García Solé, L.E.B.a.D.J., *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. 2005, John Wiley & Sons Ltd.
42. Figueredo, M.d.S., *Avaliação óptica de vidros teluritos preparados com Er³⁺ e Er³⁺/Yb³⁺ para aplicação em fotônica*, in *Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira*. 2013, Universidade Estadual Paulista
43. Li, X., F. Zhang, and D. Zhao, *Lab on upconversion nanoparticles: optical properties and applications engineering via designed nanostructure*. *Chem Soc Rev*, 2015. **44**(6): p. 1346-78.
44. Li, X., F. Zhang, and D. Zhao, *Highly efficient lanthanide upconverting nanomaterials: Progresses and challenges*. *Nano Today*, 2013. **8**(6): p. 643-676.
45. Haase, M. and H. Schafer, *Upconverting nanoparticles*. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2011. **50**(26): p. 5808-29.
46. Wang, F. and X. Liu, *Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals*. *Chem Soc Rev*, 2009. **38**(4): p. 976-89.
47. Sales, T.d.O., *Influência de tratamento térmico nas propriedades estruturais e ópticas de nanocristais de LaF₃ co-dopados com Yb³⁺/Er³⁺*. Dissertação de Mestrado (Universidade Federal de Alagoas), 2015.
48. Abbas, M.M., T. Kostiuk, and K.W. Ogilvie, *Infrared upconversion for astronomical applications*. *Applied Optics*, 1976. **15**(4): p. 961-970.
49. Park, T.-R., *Phonon-assisted energy up-conversion process of Er³⁺ ions doped in KY F₄ crystal*. *Solid State Communications*, 2010. **150**(29): p. 1378-1381.
50. Auzel, F.E., *Materials and devices using double-pumped-phosphors with energy transfer*. *Proceedings of the IEEE*, 1973. **61**(6): p. 758-786.
51. Tavares, M.C.P., *Conversão ascendente de energia dos íons Tb³⁺, Er³⁺ e Tm³⁺ co-dopados com Yb³⁺ em amostras vítreas sintetizadas via sol-gel e excitadas por radiação infravermelha*. Dissertação de Mestrado (Universidade Federal Rural de Recife, PE). 2015.
52. dos Santos, P.V., et al., *Blue cooperative luminescence in Yb³⁺-doped tellurite glasses excited at 1.064 μm*. *The Journal of Chemical Physics*, 2002. **116**(15): p. 6772-6776.
53. Fedorov, P.P., et al., *Coprecipitation from aqueous solutions to prepare binary fluorides*. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2011. **56**(10): p. 1525-1531.

54. Martin, N., et al., *Preparation of fluorides at 80 [degree]C in the NaF-(Y, Yb, Pr)F₃ system*. Journal of Materials Chemistry, 1999. **9**(1): p. 125-128.
55. Stouwdam, J.W. and F.C.J.M. van Veggel, *Near-infrared Emission of Redispersible Er³⁺, Nd³⁺, and Ho³⁺ Doped LaF₃ Nanoparticles*. Nano Letters, 2002. **2**(7): p. 733-737.
56. Quirino, W.G., et al., *Effects of non-radiative processes on the infrared luminescence of Yb³⁺ doped glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2005. **351**(24): p. 2042-2046.
57. Wang, G., Q. Peng, and Y. Li, *Lanthanide-Doped Nanocrystals: Synthesis, Optical-Magnetic Properties, and Applications*. Accounts of Chemical Research, 2011. **44**(5): p. 322-332.
58. Udo, P.T., *Estudo das luminescências de íons terras raras incorporados na matriz vítrea Aluminossilicato de Cálcio*, in *Pós-Graduação em Física*. 2008, Universidade Estadual de Maringá.
59. Wang, P.F., et al., *Yb³⁺ doped fluorophosphate laser glasses with high gain coefficient and improved laser property*. Solid State Sciences, 2012. **14**(4): p. 550-553.
60. Zhang, L.Y., et al., *Yb³⁺-doped Fluorophosphate Glass with High Cross Section and Lifetime*. Journal of Materials Science & Technology, 2010. **26**(10): p. 921-924.
61. Kong, J., et al., *9.2-W diode-end-pumped Yb : Y₂O₃ ceramic laser*. Applied Physics Letters, 2005. **86**(16): p. 1611-1616.
62. Lucca, A., et al., *High-power diode-pumped Yb³⁺: CaF₂ femtosecond laser*. Optics Letters, 2004. **29**(23): p. 2767-2769.
63. Lucca, A., et al., *High-power tunable diode-pumped Yb³⁺: CaF₂ laser*. Optics Letters, 2004. **29**(16): p. 1879-1881.
64. Ripin, D.J., et al., *165-W cryogenically cooled Yb : YAG laser*. Optics Letters, 2004. **29**(18): p. 2154-2156.
65. Jacquemet, M., et al., *First diode-pumped Yb-doped solid-state laser continuously tunable between 1000 and 1010 nm*. Applied Physics B-Lasers and Optics, 2004. **78**(1): p. 13-18.
66. Borrero-González, L.J., et al., *The influence of SiO₂ content on spectroscopic properties and laser emission efficiency of Yb³⁺-Er³⁺ co-doped calcium aluminosilicate glasses*. Applied Physics B, 2012. **107**(2): p. 415-420.

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

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

93. Zhao, L., et al., *Stem cell labeling using polyethylenimine conjugated (alpha-NaYbF₄:Tm³⁺)/CaF₂ upconversion nanoparticles*. *Theranostics*, 2013. **3**(4): p. 249-57.
94. Deng, X., et al., *Multifunctional hollow CaF₂:Yb³⁺/Er³⁺/Mn²⁺-poly(2-Aminoethyl methacrylate) microspheres for Pt(IV) pro-drug delivery and tri-modal imaging*. *Biomaterials*, 2015. **50**: p. 154-63.
95. Qiao, X.F., et al., *Triple-functional core-shell structured upconversion luminescent nanoparticles covalently grafted with photosensitizer for luminescent, magnetic resonance imaging and photodynamic therapy in vitro*. *Nanoscale*, 2012. **4**(15): p. 4611-23.
96. Punjabi, A., et al., *Amplifying the Red-Emission of Upconverting Nanoparticles for Biocompatible Clinically Used Prodrug-Induced Photodynamic Therapy*. *ACS Nano*, 2014. **8**(10): p. 10621-10630.
97. Liu, Z., et al., *Influence of Yb Concentration on the Optical Properties of CaF₂ Transparent Ceramics Codoped with Er and Yb*. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015. **98**(12): p. 3905-3910.
98. Sarthou, J., et al., *Wet-Route Synthesis and Characterization of Yb:CaF₂ Optical Ceramics*. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016. **99**(6): p. 1992-2000.
99. Sukis, D.R., *Thermoluminescent Properties of CaF₂: Dy TLD'S*. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 1971. **18**(6): p. 185-189.
100. Azorin, J., C. Furetta, and A. Gutierrez, *Evaluation of the kinetic parameters of CaF₂:Tm (TLD-300) thermoluminescence dosimeters*. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1989. **22**(3): p. 458.
101. Feldmann, C., M. Roming, and K. Trampert, *Polyol-Mediated Synthesis of Nanoscale CaF₂ and CaF₂:Ce,Tb*. *Small*, 2006. **2**(11): p. 1248-1250.
102. Singh, V.S., et al., *Modification of luminescence spectra of CaF₂:Eu²⁺*. *Luminescence*, 2015. **30**(7): p. 1101-5.
103. Zahedifar, M., et al., *Afterglow properties of CaF₂:Tm nanoparticles and its potential application in photodynamic therapy*. *Journal of Luminescence*, 2016. **171**: p. 254-258.
104. Teo, R.D., J. Termini, and H.B. Gray, *Lanthanides: Applications in Cancer Diagnosis and Therapy*. *Journal of Medicinal Chemistry*, 2016. **59**(13): p. 6012-6024.
105. Rao, D.N., J. Prasad, and P.N. Prasad, *Two-photon excitation of Ho³⁺ in the CaF₂, SrF₂, and CdF₂ lattices*. *Physical Review B*, 1983. **28**(1): p. 20-23.

106. Bensalah, A., et al., *Synthesis and optical characterizations of undoped and rare-earth-doped CaF₂ nanoparticles*. Journal of Solid State Chemistry, 2006. **179**(8): p. 2636-2644.
107. Sun, X. and Y. Li, *Size-controllable luminescent single crystal CaF₂ nanocubes* Electronic supplementary information (ESI) available: two TEM images and two PL spectra. See <http://www.rsc.org/suppdata/cc/b3/b303614f>. Chemical Communications, 2003(14): p. 1768.
108. Silva, J.R., L.A. Bueno, and A.S. Gouveia-Neto, *Multicolor frequency upconversion luminescence in Eu³⁺/Tb³⁺/Yb³⁺-codoped fluorogermanate glass excited at 980nm*. Journal of Luminescence, 2014. **154**: p. 531-534.
109. 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.
110. Peng, S., et al., *Multicolor upconversion emission and energy transfer mechanism in Er³⁺/Tm³⁺/Yb³⁺ codoped tellurite glasses*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2014. **147**: p. 155-163.
111. Peng, S., et al., *Tm³⁺/Ho³⁺/Yb³⁺ codoped tellurite glass for multicolor emission – Structure, thermal stability and spectroscopic properties*. Journal of Alloys and Compounds, 2014. **609**: p. 14-20.
112. Tian, Q., et al., *Synthesis and Upconversion Luminescence of Uniform beta-NaYF₄:Yb³⁺/Tm³⁺ Hexagonal Nanoplates*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2011. **11**: p. 9576-9579.
113. Sheng, T., et al., *Solvothermal synthesis of CeF₃: Tm³⁺, Yb³⁺ microcrystals with visible upconversion luminescence by 980nm excitation*. Journal of Alloys and Compounds, 2013. **549**: p. 362-365.
114. Denis, J.P., et al., *Compositional dependence of infrared to blue and red conversion luminescence in oxyfluoride glass-ceramics co-doped with Tm³⁺ and Yb³⁺ ions*. Journal of Materials Research, 2011. **9**(8): p. 2138-2143.
115. Guinhos, F.C., P.C. Nóbrega, and P.A. Santa-Cruz, *Compositional dependence of up-conversion process in Tm³⁺-Yb³⁺ codoped oxyfluoride glasses and glass-ceramics*. Journal of Alloys and Compounds, 2001. **323-324**(Complete): p. 358-361.
116. Ramasamy, P., P. Manivasakan, and J. Kim, *Upconversion nanophosphors for solar cell applications*. RSC Advances, 2014. **4**(66): p. 34873-34895.

117. Yadav, R.S., R.K. Verma, and S.B. Rai, *Intense white light emission in Tm³⁺/Er³⁺/Yb³⁺ co-doped Y₂O₃-ZnO nano-composite*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2013. **46**(27): p. 275101.
118. Heer, S., et al., *Highly Efficient Multicolour Upconversion Emission in Transparent Colloids of Lanthanide- Doped NaYF₄ Nanocrystals*. Advanced Materials, 2004. **16**(23- 24): p. 2102-2105.
119. Li, Z., Y. Zhang, and S. Jiang, *Multicolor Core/Shell- Structured Upconversion Fluorescent Nanoparticles*. Advanced Materials, 2008. **20**(24): p. 4765-4769.
120. Zhang, J., et al., *Intense blue up-conversion luminescence in Tm³⁺/Yb³⁺ codoped oxyfluoride glass-ceramics containing beta-PbF₂ nanocrystals*. Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc, 2005. **62**(4-5): p. 831-4.
121. Feng, L., et al., *Optical transitions and up-conversion emission of Tm³⁺-singly doped and Tm³⁺/Yb³⁺-codoped oxyfluoride glasses*. Journal of Alloys and Compounds, 2007. **436**(1-2): p. 272-277.
122. Etchart, I., et al., *Oxide phosphors for light upconversion; Yb³⁺ and Tm³⁺ co-doped Y₂BaZnO₅*. Journal of Applied Physics, 2011. **109**(6): p. 063104.
123. Quintanilla, M., et al., *Energy transfer efficiency in YF₃ nanocrystals: Quantifying the Yb³⁺ to Tm³⁺ infrared dynamics*. Journal of Applied Physics, 2013. **113**(17): p. 174308.
124. Vetrone, F., V. Mahalingam, and J.A. Capobianco, *Near-Infrared-to-Blue Upconversion in Colloidal BaYF₅:Tm³⁺, Yb³⁺ Nanocrystals*. Chemistry of Materials, 2009. **21**(9): p. 1847-1851.
125. Zhang, C., et al., *Controllable and white upconversion luminescence in BaYF₅:Ln³⁺ (Ln = Yb, Er, Tm) nanocrystals*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(3): p. 717-723.
126. Zhang, F., et al., *Uniform nanostructured arrays of sodium rare-earth fluorides for highly efficient multicolor upconversion luminescence*. Angew Chem Int Ed Engl, 2007. **46**(42): p. 7976-9.
127. Liu, Y., et al., *Lanthanide-doped luminescent nanoprobles: controlled synthesis, optical spectroscopy, and bioapplications*. Chem Soc Rev, 2013. **42**(16): p. 6924-58.
128. Pichaandi, J., F.C.J.M. van Veggel, and M. Raudsepp, *Effective Control of the Ratio of Red to Green Emission in Upconverting LaF₃ Nanoparticles Codoped with Yb³⁺ and*

- Ho³⁺ Ions Embedded in a Silica Matrix*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2010. **2**(1): p. 157-164.
129. Li, G., et al., *Facile synthesis, growth mechanism and luminescence properties of uniform La(OH)₃ : Ho³⁺/Yb³⁺ and La₂O₃ : Ho³⁺/Yb³⁺ nanorods*. CrystEngComm, 2010. **12**(12): p. 4208-4216.
 130. Wang, L., et al., *Fluorescence Resonant Energy Transfer Biosensor Based on Upconversion- Luminescent Nanoparticles*. Angewandte Chemie International Edition, 2005. **44**(37): p. 6054-6057.
 131. Vetrone, F., et al., *Significance of Yb³⁺ concentration on the upconversion mechanisms in codoped Y₂O₃:Er³⁺, Yb³⁺ nanocrystals*. Journal of Applied Physics, 2004. **96**(1): p. 661-667.
 132. Chen, G. Y., et al., *Two-color upconversion in rare-earth-ion-doped ZrO₂ nanocrystals*. Applied Physics Letters, 2006. **89**(16): p. 163105.
 133. Bai, X., et al., *Size-Dependent Upconversion Luminescence in Er³⁺/Yb³⁺-Codoped Nanocrystalline Ytria: Saturation and Thermal Effects*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(36): p. 13611-13617.
 134. del-Castillo, J., et al., *Structure and up-conversion luminescence in sol-gel derived Er³⁺-Yb³⁺ co-doped SiO₂:PbF₂ nano-glass-ceramics*. Optical Materials, 2009. **32**(1): p. 104-107.
 135. Lemos, F.C.D., et al., *Green and red upconversion emissions of Er³⁺/Yb³⁺-codoped SrTiO₃ powder prepared by a polymeric precursor method*. Inorganic Materials, 2008. **44**(8): p. 866-869.
 136. Liu, Q., et al., *Green and Red Up-Conversion Luminescence of Er³⁺/Yb³⁺ Co-Doped 0.94Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-0.06 BaTiO₃ Ceramics*. Ferroelectrics, 2015. **488**(1): p. 45-53.
 137. Singh, V., et al., *Visible up-conversion and NIR luminescence studies of LiAl₅O₈:Er phosphor co-doped with Yb³⁺ and Zn²⁺*. Applied Physics B, 2009. **97**(1): p. 103-107.
 138. Georgescu, S., et al., *Ultraviolet and visible up-conversion luminescence of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped CaF₂ nanocrystals in sol-gel derived glass-ceramics*. Journal of Luminescence, 2013. **143**: p. 150-156.
 139. Bomfim, F.A., et al., *Infrared-to-visible upconversion in Yb³⁺/Er³⁺ co-doped PbO-GeO₂ glass with silver nanoparticles*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2010. **356**(44-49): p. 2598-2601.

140. Yuan, D., G. Shun Yi, and G.M. Chow, *Effects of size and surface on luminescence properties of submicron upconversion NaYF₄:Yb,Er particles*. Journal of Materials Research, 2011. **24**(06): p. 2042-2050.
141. Dražić, G., et al., *Observation of nanostructured cluster formation of Tm ions in CaF₂ crystals*. Materials Science and Engineering: B, 2008. **152**(1-3): p. 119-124.
142. Jacinto, C. and M.T. de Araujo, *Thermal effect on upconversion fluorescence emission in Er³⁺-doped chalcogenide glasses under anti-stokes, stokes and resonant excitation*. Optical Materials, 2003. **22**(3): p. 275-282.
143. Poma, P.Y., et al., *Tunable light emission mediated by energy transfer in Tm³⁺/Dy³⁺ co doped LaF₃ nanocrystals under UV excitation*. Journal of Luminescence, 2017. **188**: p. 18-23.
144. Trindade, C.M., et al., *Multicolor light emission in Dy³⁺/Tb³⁺-codoped LaF₃ nanocrystals under UV excitation*. Optical Engineering, 2017. **56**(4): p. 047101.
145. Gouveia-Neto, A.S., et al., *Sensitized thulium blue upconversion emission in Nd³⁺/Tm³⁺/Yb³⁺ triply doped lead and cadmium germanate glass excited around 800 nm*. Journal of Applied Physics, 2003. **94**(9): p. 5678-5681.
146. Tavares, M.C.P., et al., *White phosphor using Yb³⁺-sensitized Er³⁺-and Tm³⁺-doped sol-gel derived lead-fluorosilicate transparent glass ceramic excited at 980 nm*. Optical Materials, 2018. **75**: p. 733-738.
147. Trindade, C.M., et al., *White light generation via sequential stepwise absorption and energy-transfer frequency upconversion in Tm³⁺/Er³⁺-codoped glass*. Journal of Solid State Chemistry, 2017. **255**: p. 13-16.
148. Trindade, C.M., et al., *Multicolor light emission in Dy³⁺/Tb³⁺-codoped LaF₃ nanocrystals under UV excitation*. Optical Engineering, 2017. **56**(4).
149. Gouveia-Neto, A.S., N.P.S.M. Rios, and L.A. Bueno, *Spectroscopic study and white-light simulation using praseodymium-doped fluorogermanate glass as single phosphor for white LEDs*. Optical Materials, 2012. **35**(2): p. 126-129.
150. Gouveia-Neto, A.S., et al., *Luminescent features of sol-gel derived rare-earth multi-doped oxyfluoride nano-structured phosphors for white LED application*. Journal of Luminescence, 2012. **132**(2): p. 299-304.
151. Gouveia-Neto, A.S., et al., *Generation of wide color gamut visible light in rare-earth triply doped tantalum oxide crystalline ceramic powders*. Journal of Applied Physics, 2010. **107**(10): p. 103539.

152. Gouveia-Neto, A.S., et al., *White light generation by frequency upconversion in Tm³⁺/Ho³⁺/Yb³⁺-codoped fluorolead germanate glass*. Applied Physics Letters, 2007. **91**(9): p. 091114.
153. Amorim, H.T., et al., *Red-green-blue upconversion emission and energy-transfer between Tm³⁺ and Er³⁺ ions in tellurite glasses excited at 1.064 μ m*. Journal of Solid State Chemistry, 2003. **171**(1-2): p. 278-281.
154. Mai, H.X., et al., *Highly efficient multicolor up-conversion emissions and their mechanisms of monodisperse NaYF₄:Yb,Er core and core/shell-structured nanocrystals*. Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(37): p. 13721-13729.