

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

HARRISSON DAVID ASSIS SANTOS

Otimização das propriedades ópticas e estruturais do fósforo $\text{YF}_3:\text{Nd}^{3+}$ usando excesso de flúor e tratamento térmico

Maceió-AL

2016

HARRISSON DAVID ASSIS SANTOS

Otimização das propriedades ópticas e estruturais do fósforo $\text{YF}_3:\text{Nd}^{3+}$ usando excesso de flúor e tratamento térmico

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

ORIENTADOR: Prof. Dr. Carlos Jacinto da Silva.

CO-ORIENTADORA: Dra. Suellen Maria Valeriano Novais

Maceió-AL

2016

**Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central**

Bibliotecário Responsável: Valter dos Santos Andrade

S237p Santos, Harrisson David Assis.
Otimização das propriedades ópticas e estruturais do fósforo $YF_3: Nd^{3+}$ usando excesso de flúor e tratamento térmico / Harrisson David Assis Santos. – 2016.
88 f.: il. grafs.

Orientador: Carlos Jacinto da Silva.
Coorientadora: Suellen Maria Valeriano Novais
Dissertação (mestrado em Física da Matéria Condensada) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2016.

Inclui bibliografia: f. 78-88

1. Fósforos luminescentes. 2. Propriedades ópticas - Fósforo. 3. Terra-rara.
I. Título.

CDU: 535.373



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

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

PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

*“Otimização das propriedades ópticas e estruturais do fósforo
 $YF_3:Nd^{3+}$ usando excesso de flúor e tratamento térmico”.*

por

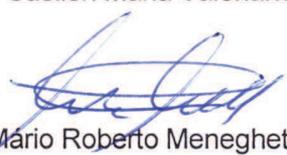
Harrisson David Assis Santos

A Banca Examinadora composta pelos professores Carlos Jacinto da Silva (orientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Suellen Maria Valeriano Novais (co-orientadora), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Mário Roberto Meneghetti, do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, e Wagner Ferreira da Silva, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, consideram o candidato **aprovado com grau “A”**.

Maceió, 29 de fevereiro de 2016


Prof. Dr. Carlos Jacinto da Silva


Prof.ª. Dr.ª. Suellen Maria Valeriano Novais


Prof. Dr. Mário Roberto Meneghetti


Prof. Dr. Wagner Ferreira da Silva

Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

Agradeço também à minha noiva, Thayná, que de forma especial e carinhosa me deu força e coragem, me apoiando nos momentos de dificuldades; quero agradecer também às minhas gatinhas Dayneres e Sakura que, embora não tenham conhecimento disto, iluminaram de maneira especial os meus pensamentos levando-me a busca de mais conhecimentos. E não deixando de agradecer de forma grata e grandiosa à minha mãe, que me ajudou bastante em todos os momentos da minha vida, inclusive nesta etapa.

Ao Prof. Dr. Carlos Jacinto pela amizade e paciência nas orientações e incentivos que tornaram possível a conclusão dessa dissertação.

A Dra. Suellen M. V. Novais pela grande ajuda, acompanhamento, ensinamentos e discussões em todas as etapas desse trabalho.

Ao Dr. Wesley Santos pelos ensinamentos, auxílios e amizade. A todos os meus amigos e colegas do Grupo de Fotônica e Fluidos Complexos (GFFC) que foram, sem nenhuma dúvida, fundamentais no meu aprendizado durante todo o mestrado. Ao Grupo de pesquisa GFFC por fornecer os laboratórios tanto de síntese como os de caracterização.

Ao laboratório LCCMAT do Instituto de Física da UFAL pelas medidas de DRX (Difração de Raios X, principalmente à técnica Ana Rúbia pela colaboração e ajuda em tais medidas. À Central Analítica do Instituto de Química e Biotecnologia e em especial ao estudante Nilson por auxiliar nas medidas de FTIR (Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier).

Resumo

Neste trabalho investigamos as propriedades ópticas e estruturais do fósforo Nd:YF₃, produzido via reação por precipitação usando etileno glicol como solvente. A razão molar dos precursores ítrio por flúor (Y:F) foi variada na tentativa de prevenir a contaminação por oxigênio durante a nucleação das partículas cristalinas. O composto NH₄F foi empregado como fonte de flúor, e sua quantidade desempenhou um papel crucial na formação da fase do cristal e em sua cristalinidade. Para as amostras sem tratamento térmico (TT), aquelas sem excesso e com 15% de excesso desse precursor, em relação à proporção estequiométrica, a fase ortorrômbica YF₃ foi obtida como fase majoritária, enquanto que para os excessos do precursor de 30, 45 e 60%, as amostras corresponderam à fase cristalina pura, na forma NH₄Y₂F₇. No entanto, todas as amostras foram cristalizadas com sucesso na fase ortorrômbica YF₃ após serem submetidas ao TT de 400 °C por 1 hora. As estruturas foram investigadas, antes e após o TT, com medidas de Difração de raio-X (DRX), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e Energia Dispersiva de raio-X (EDX). Os resultados a partir dessas técnicas são complementares e indicaram que, de fato, o uso de excesso de flúor reduz a contaminação por oxigênio, mas leva a matriz a uma nova fase: da ortorrômbica YF₃ para cúbica NH₄Y₂F₇. Espectros de fotoluminescência do Nd:YF₃ foram medidos sob excitação laser em 797 nm, e foi observado uma redução da intensidade de emissão com a adição de excesso de flúor para as amostras sem TT. Após o TT, a intensidade aumentou por mais de 50 vezes em comparação com as sem TT, sendo a mais eficiente àquela feita com excesso de flúor em 15%. Em resumo, os resultados obtidos mostram que o uso de flúor em excesso juntamente com o tratamento térmico resulta em partículas cristalinas de fase YF₃ com características melhoradas.

Palavras-chave: Fósforos; fluoreto; terras-raras; precipitação; luminescência.

Abstract

In this work, we have investigated the optical and structural properties of Nd:YF₃ phosphor synthesized through precipitation reaction using ethylene glycol as solvent. The molar ratio of the yttrium per fluorine (Y:F) precursors was varied in an attempt to prevent oxygen contamination during nucleation of the crystalline particles. The NH₄F compound was used as the fluorine source, and its amount played a crucial role in the crystalline phase formation and crystallinity. For samples without thermal treatment (TT), those ones prepared without and with 15% of excess of this precursor in relation to the stoichiometric proportion, orthorhombic YF₃ was obtained as majority phase, while exceeding the precursor at 30, 45, and 60%, the samples presented the NH₄Y₂F₇ single crystalline phase. However, all the samples were successfully crystallized into orthorhombic YF₃ phase after TT (annealing) at 400 °C for 1 h. The structures were investigated before and after TT by means of X-ray diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy, and Energy Dispersive X-ray (EDX). The results from these techniques are complementary and indicated that, indeed, the use of fluorine excess reduces oxygen contamination, but it leads the matrix to a new phase: from orthorhombic YF₃ to cubic NH₄Y₂F₇. Neodymium emission spectra were measured under excitation at 797 nm for all the samples and in a comparative way. As a result, a continuous reduction in the emission intensity with the increasing of fluorine excess for the samples as prepared was observed. After TT the emission intensity increased by over 50 times in comparison with the samples without annealing, being the most efficient and thus the indicated to use, that one with fluorine excess at 15%. In summary, the results show that the use of fluorine excess together annealing at the temperature and time applied, result in crystalline particles of YF₃ phase with improved characteristics.

Keywords: Phosphors; fluoride; rare-earth; precipitation; luminescence.

Lista de abreviaturas e siglas

TT — Tratamento térmico

TRs — Terras-raras

TR³⁺ — Terra-rara trivalente

LnF₃ — Trifluoreto de lantanídeo

TE — Transferência de energia

YF₃ — Trifluoreto de ítrio

Ln³⁺ — Lantanídeos trivalentes

DEG — Dietileno glicol

ME — Migração de energia

EG — Etileno glicol

RC — Relaxação Cruzada

MT — Metais terras-rara

FWHM — Largura a meia altura

Sumário

1. Introdução	
2 Considerações teóricas	15
2.1 Características gerais dos íons terras-raras	15
2.1.1 Diagrama de níveis de energia para os íons TR^{3+} em materiais hospedeiros.	18
2.1.2 Materiais dopados com Nd^{3+}	22
2.2 Transições radiativas e não radiativas	26
2.2.1 Relaxação por multifônons.....	31
2.2.2 Efeito de grupos hidroxilas (W_{OH^-}) e outras impurezas (MT, TR) na taxa de decaimento não-radiativo.....	33
2.3 Estrutura cristalográfica do cristal YF_3	37
2.4 Influência do oxigênio no polimorfismo: Transições de fase em elevadas temperaturas dos LnF_3 ($Ln = La$ ao Lu, com ênfase no Y)	45
2.5 Técnicas analíticas	51
2.5.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.....	51
2.5.2 Difração de raios X (DRX)	53
2.5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Energia dispersiva de raio X (EDX).....	54
2.5.4 Medidas de luminescência.....	55
3. Sínteses e efeitos do excesso de flúor e tratamento térmico nas propriedades estruturais e ópticas de YF_3 dopado com Nd^{3+}	57
3.1 Síntese de submicro-nanomateriais a base de YF_3 dopados com íons de Nd^{3+}	57
3.1.1 Reagentes.....	58
3.1.2 Procedimentos de síntese.....	59
3.2 Investigação estrutural	61
3.3. Propriedades ópticas	78
4. Conclusões finais e perspectivas	82
Referências	85

1 Introdução Geral

Estudos amplos de matrizes hospedeiras a base de trifluoretos de lantanídeos cristalinos dopados (ou co-dopados) com terras-raras (TRs), $\text{LnF}_3:\text{TR}^{3+}$, têm sido desenvolvidos devido, principalmente, às suas características potenciais. Uma das mais importantes é a baixa energia de fônons, abaixo de 500 cm^{-1} [1-3], destacando esses materiais como um dos melhores hospedeiros de íons TRs para luminescência eficiente, dentro das regiões do ultravioleta (100-400 nm), visível (400-700 nm), infravermelho próximo (700- $2,5 \mu\text{m}$) e a faixa do infravermelho médio ($2,5$ - $3,0 \mu\text{m}$), onde emissões lasers em comprimento de onda nessa região são extremamente importantes [4]. Emissões e absorções nas regiões citadas acima são bastante utilizadas em áreas como ciência, biociência, medicina, tecnologia, meio ambiente, dentre outras. Por isso, a baixa energia de fônons dos LnF_3 é tida como uma propriedade importante desses materiais, pois perdas não radiativas devido à transferência de energia (TE) e decaimento por multifônons são minimizadas, o que resulta em emissões mais eficientes dos TRs dopantes em comprimentos de onda nas regiões citadas acima.

Uma aplicação específica do fósforo luminescente $\text{LnF}_3:\text{TR}^{3+}$ é seu uso para desenvolver materiais cintiladores inorgânicos devido à sua emissão eficiente de fótons com comprimento de onda na região dos raios X e ultravioleta (UV) médio [5-7]. A emissão eficiente de fótons nessas regiões é importante para cintiladores eficientes, por exemplo, quando estes são aplicados para detecção de partículas de altas energias [8-10]. Ademais, outra propriedade importante que materiais cintiladores devem satisfazer é possuir uma densidade volumétrica alta, já que em experimentos de interação de radiação com o material cintilador, a probabilidade de interação é diretamente proporcional à densidade volumétrica, e quanto mais interação, maior a probabilidade dos efeitos associados à detecção eficiente de fótons de alta energia (por exemplo, efeito Compton e fotoelétrico) acontecer [11, 12]. Assim, os trifluoretos satisfazem mais uma propriedade importante para atuar como promissores materiais cintiladores, já que possuem uma densidade volumétrica alta, desde o YF_3 com $5,069 \text{ g/cm}^3$ até o LuF_3 com $8,7 \text{ g/cm}^3$, a qual também é uma propriedade importante quando os cintiladores atuam em dispositivos de imagem médica [9]. Na literatura, trifluoretos atuando como hospedeiros (GdF_3 , YF_3 , LuF_3 ..), utilizando o íon TR Cério (Ce^{+3}) como ativador,

constituem um material cintilador promissor, possuindo propriedades atrativas, tais como, densidade volumétrica alta do hospedeiro, comentada acima, e um tempo de decaimento curto do nível emissor do ativador (20 - 50 ns) [13-15]. Essa última propriedade citada é fundamental para aplicações em processos com resposta temporal rápida como, por exemplo, monitoramento de radiação, onde o cintilador atua em conjunto com foto-sensores [16-18].

Outra importante aplicação dos trifluoretos de lantanídeos, com ênfase no YF_3 , é sua utilização na construção de fotocatalisadores. Por exemplo, o semicondutor dióxido de titânio (TiO_2) é um dos mais potenciais fotocatalisadores utilizados para degradação de compostos poluentes orgânicos e inorgânicos, sendo usado em tratamentos de purificação de águas residuais que são descarregadas por indústrias e famílias; tratamentos para purificação de ar; produção de materiais com a superfície tendo a propriedade de autolimpeza e autodescontaminação; como também em áreas relacionadas a produção de energia através da separação do hidrogênio da água [19-23]. No entanto, o intervalo de energia entre a banda de condução e de valência do TiO_2 (conhecido como, *band gap*) é acima de 3,2 eV [23, 24], o que restringe a ativação fotocatalítica do TiO_2 para absorver apenas comprimentos de onda na região do ultravioleta ($\lambda < 380$ nm). Porém, o processo fotocatalítico é a partir da absorção da energia solar, em que apenas 5% dessa energia são de fótons com comprimento de onda na região UV, enquanto que 48% e 44% são fótons nas regiões do visível e infravermelho próximo, respectivamente, e assim, limita a eficiência do uso da energia solar em apenas 5%. Para resolver esse problema alguns métodos vêm sendo empregados para utilizar no processo fotocatalítico os fótons com comprimentos de onda no visível [20, 25-27] e infravermelho próximo, aumentando a eficiência do uso da energia solar no processo. Na região do infravermelho próximo, a conversão de energia solar para o processo fotocatalítico é explorada através dos LnF_3 , devido à eficiência de conversão de fótons de baixa energia para fótons de alta energia (processo conhecido como, *upconversion*) dos trifluoretos de lantanídeos. Em particular, o trifluoreto de ítrio, YF_3 , tem sido reportado na produção de nanopartículas núcleo/casca (*core/shell*), atuando como um nanocrystal revestido pelo TiO_2 [28, 29]. No processo de conversão de energia, os nanocristais YF_3 codopados com os lantanídios Yb^{+3} - Tm^{+3} absorvem fótons com comprimento de onda na região do infravermelho próximo (980 nm) e emitem fótons na região do UV (ultravioleta) [28, 29], e, por conseguinte, a casca de TiO_2

absorve os fótons na região do UV para gerar os elétrons-buracos na sua banda de condução e valência, respectivamente, ativando o processo de oxirredução nos reagentes (em numerosos casos, poluentes) adsorvidos na superfície do fotocatalisador.

A baixa energia de fônons dos LnF_3 os caracterizam como uns dos melhores hospedeiros para íons TRs ativadores que produzem emissões por *upconversion*. Tal conversão tem potencial aplicabilidade em diferentes campos da ciência e tecnologia, incluindo displays luminescentes, dispositivos óptico-eletrônico, lasers e amplificadores ópticos [30-32]. Ademais, outra potencial aplicabilidade dessa conversão de energia é em diagnóstico médico [33-35], por causa das suas vantagens quando comparados aos marcadores biológicos tradicionais, tais como, corantes orgânicos, semicondutores ou nanopartículas metálicas, que são geralmente mecanismos de conversão de alta energia para baixa energia (*down-conversion*). Dentre as vantagens dos fótons de baixas energias estão a alta profundidade de penetração de fótons do infravermelho em tecidos, a minimização de danos que esses causam nos organismos vivos de sistemas biológicos e a possibilidade de obter alta resolução espacial e a fraca autofluorescência de células e tecidos [36]. O trifluoreto de ítrio, YF_3 , vem sendo bastante estudado na literatura como uma excelente matriz hospedeira para diferentes íons TRs ativadores de *upconversion* [28, 29, 37-41], e cada das combinações de ativadores nessa matriz geram diferentes emissões, tendo potencial aplicabilidade em diversas áreas, entre as quais, já citamos ao longo desta seção.

Dentre os materiais a base de fluoretos, o YF_3 é particularmente interessante devido à formação de uma variedade de morfologias, que podem ser obtidas com a variação das condições de síntese [38, 42]. Em meio aos parâmetros de sínteses que influenciam na forma e tamanho das partículas, está a natureza do solvente e dos precursores lantanídeos. Por exemplo, a simples mudança do etileno glicol (EG) para o dietileno glicol (DEG), fixando a natureza dos precursores lantanídios, muda a forma das partículas cristalinas YF_3 de rômica homogênea para nanopartículas irregulares (heterogêneas), minúsculas e fortemente aglomeradas. Tal diferença na morfologia pode ser explicada pela variação no mecanismo de formação do núcleo (nucleação), crescimento e agregação dos grãos cristalinos (cristalitos) em função da natureza dos solventes, como apresentado no trabalho de Nuñez *et al.* [38]. O mecanismo de agregação foi explicado pelo processo de formação de partículas uniformes, que requer equilíbrio das forças repulsivas e atrativas entre os grãos cristalinos, cuja magnitude é

governada por vários fatores, entre eles, a constante dielétrica dos solventes [43], sendo 31,69 para DEG e 37 para o EG, resultando em forças repulsivas menores no DEG e, portanto, favorecendo o processo de agregação quando comparado ao EG. Ademais, no mesmo trabalho [38], fixando o solvente DEG e variando a natureza dos precursores lantanídeos (acetato para cloreto), a forma das nanopartículas mudou de rômica para esferoidal. Outro resultado interessante foi publicado por Sarkar *et al.* [44], onde a morfologia e a fase cristalina do $YF_3:Eu^{3+}$ sofreram variações com a mudança da natureza do precursor de flúor na síntese. Entre as fontes de sais de flúor estudadas no trabalho [44], estão o fluoreto de sódio (NaF), tetrafluoroborato de sódio ($NaBF_4$) e fluoreto de amônio NH_4F . Novamente, as diferenças na fase e na forma das partículas $YF_3:Ln^{3+}$ foram explicadas por meio da teoria de formação de partículas, onde o processo de nucleação, crescimento e agregação dos grãos cristalinos YF_3 foram modificados. Outro fator importante é a forte dependência da eficiência luminescente das partículas cristalinas $YF_3:Ln^{3+}$ com suas morfologias e fases obtidas, que por sua vez são dependentes do método de síntese empregado na produção [37, 38, 44-46]. Portanto, uma grande atenção está sendo dirigida ao estudo da relação entre a morfologia, fase estrutural e concentração dos dopantes no YF_3 com as propriedades ópticas, almejando aplicações desse material como fósforo luminescente.

O YF_3 apresenta, em temperatura ambiente, uma estrutura centro simétrica ortorrômica, com grupo espacial $Pnma$ (D_{2h}^{16}). Tal estrutura disponibiliza de alto número de coordenação ($N_c = 9$) para o Y^{3+} , portanto, o íon de ítrio Y^{3+} tem nove íons de flúor como vizinhos mais próximos, resultando em oscilações de baixa frequência dos íons que formam o cristal, o que consequentemente resulta em sua baixa energia de fônon ($< 500\text{ cm}^{-1}$) [1-3]. Além disso, o íon de Y^{3+} ocupa o sítio com simetria C_s na rede YF_3 , e a adequada substituição dos íons de Y^{3+} por outros íons TRs trivalente (TR^{3+}) nesses sítios é facilitada devido a não necessidade de uma compensação de carga adicional¹. Também, o intervalo da banda proibida (**band gap**) do YF_3 é largo ($> 10\text{ eV}$) [45, 47], o que torna esse sistema essencial como hospedeiro de TRs^{3+} , já que os níveis de energia desses íons são localizados no interior da banda proibida. Além dessas características importantes, o YF_3 tem uma estabilidade química tão boa quanto os

¹ Porque eles têm a mesma valência, igual a 3, podendo doar ou compartilhar 3 elétrons de forma a constituir uma ligação química.

óxidos, no entanto, são mais promissores comparativamente devido à sua baixa energia de fônons [48].

No trabalho atual, a rota de síntese empregada para a produção das amostras policristalinas de YF_3 é derivada daquela por precipitação homogênea [38, 46, 49] em meios de poliol (EG, DEG e glicerol, por exemplo) - em nosso caso, o solvente poliol foi o EG. Processos assistidos por poliol são considerados eficientes para preparação de materiais com tamanho de escala de submicrométricos ou nanométricos. O poliol atua como ambos, solvente e estabilizador, ligando-se à superfície das partículas em crescimento e limitando esse crescimento, portanto, nenhum agente emulsificante é necessário [38, 46]. Além disso, a rota de síntese utilizada nesse trabalho produz partículas com potencial aplicabilidade em sistemas biológicos, já que elas têm uma boa dispersibilidade em água [38]. Métodos baseados na reação de precipitação entre metais nitrato/cloretos de Ln^{3+} e sais HF/NaF/ NH_4F (que desempenham o papel de fonte de flúor) têm sido extensivamente usados para obter materiais a base de fluoretos dopados com TR^{3+} [50]. Em particular, escolhemos o NH_4F devido à sua alta solubilidade em solventes, entre eles, água e EG. Isso facilita a liberação dos íons de flúor (F^-) e estes são eficientemente disponíveis para se combinar aos íons de Y^{3+} , melhorando a eficiência de formação das partículas cristalinas com fase YF_3 e, portanto, a sua cristalinidade [44]. No entanto, para o nosso conhecimento, não há relatos sobre o uso de excesso do precursor de flúor durante a síntese desse material com o intuito de prevenir a contaminação por oxigênio, como também não vimos relatos sobre as propriedades ópticas desse material dopado com íons de Nd^{3+} utilizando essa rota. O excesso de flúor pode ser muito interessante para prevenir a contaminação por oxigênio durante o procedimento de calcinação. Neste caso, nós investigamos as condições de produção e as propriedades ópticas e estruturais do $Nd:YF_3$ usando EG como solvente enquanto variamos a razão molar Y:F desses precursores. As amostras foram dopadas com 2 mols % de íons de Nd^{3+} , sendo estes usados como íons emissores por conta de suas propriedades espectroscópicas bem conhecidas, em que eles podem atuar tanto como ativadores como sensibilizadores.

2 Considerações teóricas

2.1 Características gerais dos íons terras-raras

Os TRs constituem um grupo de 29 membros, onde quinze pertencem ao subgrupo lantanídeos (Ln), do lantânio [La] ($Z = 57$) ao lutécio [Lu] ($Z = 71$), e 14 pertencem ao subgrupo actinídeos, do Tório [Th] ($Z = 90$) ao laurêncio [Lr] ($Z = 103$). Similaridades em ambas as propriedades químicas e físicas são observadas entre os elementos da série dos Ln e tais similaridades são associadas à configuração eletrônica dos elementos. Todos eles têm seus orbitais inferiores preenchidos, sendo as diferenças entre eles associada à maneira em que seus orbitais 4f e 5d são ocupados. Também, esses níveis estão entre os orbitais $5s^2$ e $5p^6$, que protegem o nível 4f de influências externas [42, 51, 52]. Na **Tabela 2.1** apresentamos os elementos do grupo dos lantanídeos com seus respectivos números atômicos e a distribuição eletrônica em termos da configuração do Xenônio (54) [$Xe = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$] (com distribuição eletrônica esfericamente simétrica, isto é, todos os subníveis preenchidos completamente). Nessa tabela, também incluímos a configuração eletrônica dos íons no estado trivalente, já que nessa configuração é que se tem mais interesse e geralmente são mais estáveis. Como pode ser visto na **Tabela 2.1**, apenas os átomos de lantânio, gadolínio e lutécio em seu estado neutro tem um elétron no subnível 5d. Com o crescimento do seu número atômico em relação ao do lantânio, cada um dos outros elementos preenche gradualmente o subnível 4f. Os Ln podem ser ionizados pela sucessiva remoção de elétrons. O primeiro e o segundo estágio de ionização, com a exceção do lutécio, resulta da remoção dos elétrons da camada 6s. A partir do terceiro estágio de ionização, todos os elétrons das camadas 6s e 5d têm sido removidos, resultando em uma estrutura da forma $[Xe]4f^N$, onde $N = 0$ para o lantânio e cresce progressivamente até $N = 14$ para o lutécio [53], onde os próximos estágios de ionização são resultantes da remoção de elétrons da camada 4f.

Tabela 2.1: Configurações dos elementos lantanídeos neutros e ionizados

Número atômico	Elemento químico	Símbolo químico	Configuração eletrônica neutra	Configuração eletrônica Ln^{+3}	Raio iônico Ln^{+3} [54]
57	Lantânio	La	$[\text{Xe}]6s^2 4f^0 5d^1$	$[\text{Xe}]4f^0$	1,15
58	Cério	Ce	$[\text{Xe}]6s^2 4f^2$	$[\text{Xe}]4f^1$	1,02
59	Praseodímio	Pr	$[\text{Xe}]6s^2 4f^3$	$[\text{Xe}]4f^2$	1,00
60	Neodímio	Nd	$[\text{Xe}]6s^2 4f^4$	$[\text{Xe}]4f^3$	0,99
61	Promécio	Pm	$[\text{Xe}]6s^2 4f^5$	$[\text{Xe}]4f^4$	0,98
62	Samário	Sm	$[\text{Xe}]6s^2 4f^6$	$[\text{Xe}]4f^5$	0,97
63	Európio	Eu	$[\text{Xe}]6s^2 4f^7$	$[\text{Xe}]4f^6$	0,97
64	Gadolínio	Gd	$[\text{Xe}]6s^2 4f^7 5d^1$	$[\text{Xe}]4f^7$	0,97
65	Térbio	Tb	$[\text{Xe}]6s^2 4f^9$	$[\text{Xe}]4f^8$	1,00
66	Disprósio	Dy	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{10}$	$[\text{Xe}]4f^9$	0,99
67	Hólmio	Ho	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{11}$	$[\text{Xe}]4f^{10}$	0,97
68	Érbio	Er	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{12}$	$[\text{Xe}]4f^{11}$	0,96
69	Túlio	Tm	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{13}$	$[\text{Xe}]4f^{12}$	0,95
70	Ítérbio	Yb	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{14}$	$[\text{Xe}]4f^{13}$	0,94
71	Lutécio	Lu	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^1$	$[\text{Xe}]4f^{14}$	0,93

Fonte: Hufner (1978) [54].

Uma das principais características dos elementos TRs com relação a outros metais de transição em dispositivos ópticos é que a blindagem sobre o orbital 4f pelos orbitais 5s e 5p previne os elétrons do subnível 4f de tomar parte em ligações químicas, e também sofrem pouca influência de campos externos, quando inseridos em hospedeiros tais como cristais e matrizes amorfas [51, 55, 56].

Outra característica notável dos Ln é a contração lantanídica, no qual ocorre uma diminuição do raio atômico ou iônico quando o número atômico aumenta [54, 57]. Tal contração pode ser explicada introduzindo a ideia de carga efetiva. Embora os elétrons das camadas mais internas à 4f exerçam uma força repulsiva nos elétrons da 4f, a carga nuclear positiva exerce uma força atrativa, no entanto, quando o número atômico aumenta (prótons e elétrons), a carga nuclear positiva cresce e conseqüentemente a força de atração também, porém, com o crescimento do número

atômico os elétrons são adicionados à camada 4f ou a camadas mais externas, portanto, a força de repulsão não cresce, e a componente atrativa da força resultante sobre a camada 4f cresce cada vez mais, fazendo com que essa camada seja atraída cada vez mais ao núcleo, provocando a diminuição do raio atômico ou iônico [57]. O primeiro modelo teórico proposto para explicar a contração do raio atômico ou iônico (contração lantanídica) foi dado por Thomas -Fermi [58, 59], que introduziram um potencial que depende do número atômico, levando em conta o efeito de blindagem:

$$V(r) = \frac{-e^2}{r} \left[1 + (Z - 1)\varphi\left(\frac{r}{\mu}\right) \right] + \frac{h^2}{8\pi^2 m r^2} \quad (2.1)$$

Com:

$$\mu = \frac{3^{2/3} h^2}{2^{13/3} \pi^{4/3} m e^2 Z^{1/3}} \quad (2.2)$$

Onde e é a carga do elétron, Z é o número atômico do átomo, m é a massa do elétron, h é a constante de Planck, r é o raio associado à camada 4f. A função $\varphi\left(\frac{r}{\mu}\right)$ leva em conta o efeito de blindagem e satisfaz as condições de contorno:

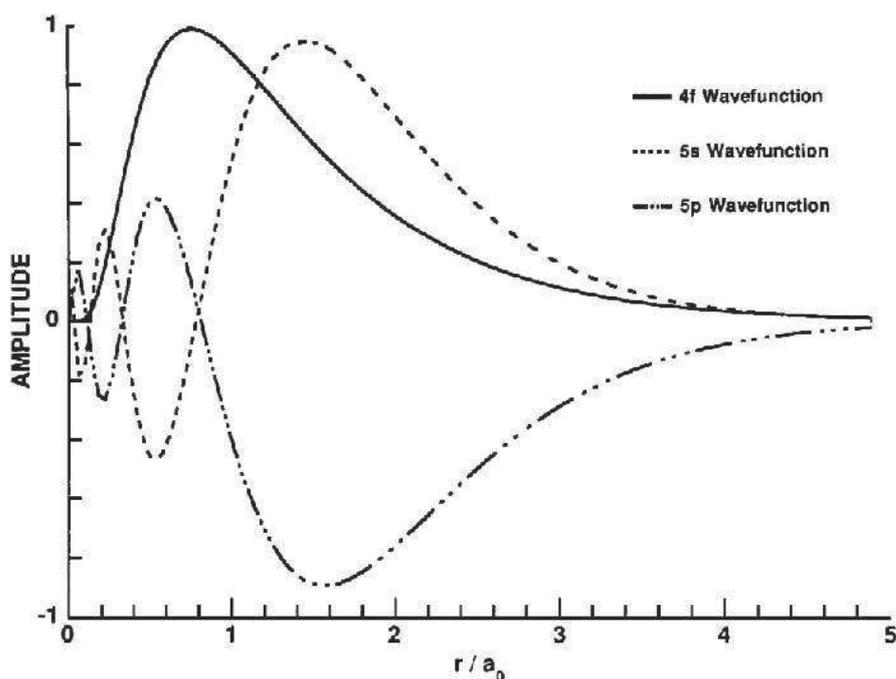
$$\varphi(r \rightarrow \infty) = 0 \text{ e } \varphi(r = 0) = 1 \quad (2.3)$$

No modelo, o sistema é tratado com simetria esférica e apenas a parte radial da função de onda é levada em conta. As soluções podem ser obtidas numericamente através da equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\frac{d^2\vartheta(r)}{dr^2} = \frac{8\pi^2 m}{h^2} [E - V(r)]\vartheta(r) \quad (2.4)$$

O valor r que maximiza a amplitude de probabilidade associada à parte radial da função de onda da camada 4f posiciona-se dentro das camadas fechadas $5s^2$ e $5p^6$, isto é, a camada 4f é blindada dos efeitos de interação devido ao campo cristalino no qual os íons TR se encontram. De um ponto de vista prático, essa blindagem faz com que as características de absorção e emissão do íon TR permaneçam quase inalteradas, ou seja, os níveis de energia dos íons em uma matriz hospedeira não diferem muito daqueles de íons isolados (livres) e, em termos quantitativos, essa diferença é de aproximadamente 100 cm^{-1} e raramente chega próximo a 200 cm^{-1} ou mais [54, 60]. Como uma ilustração dessa blindagem, vemos na **Figura 2.1**, para o íon Ce^{+3} (58), que a amplitude de probabilidade da função de onda nos dá o r que maximiza $[\vartheta(r)]^2 dr$. Portanto, as camadas $5s$ e $5p$ são externas à 4f, implicando que qualquer influência devido a um campo externo é aplicada sobre as camadas $5p$ e $5s$, blindando a 4f dessa influência.

Figura 2.1: Funções de onda radiais para o Ce^{3+}



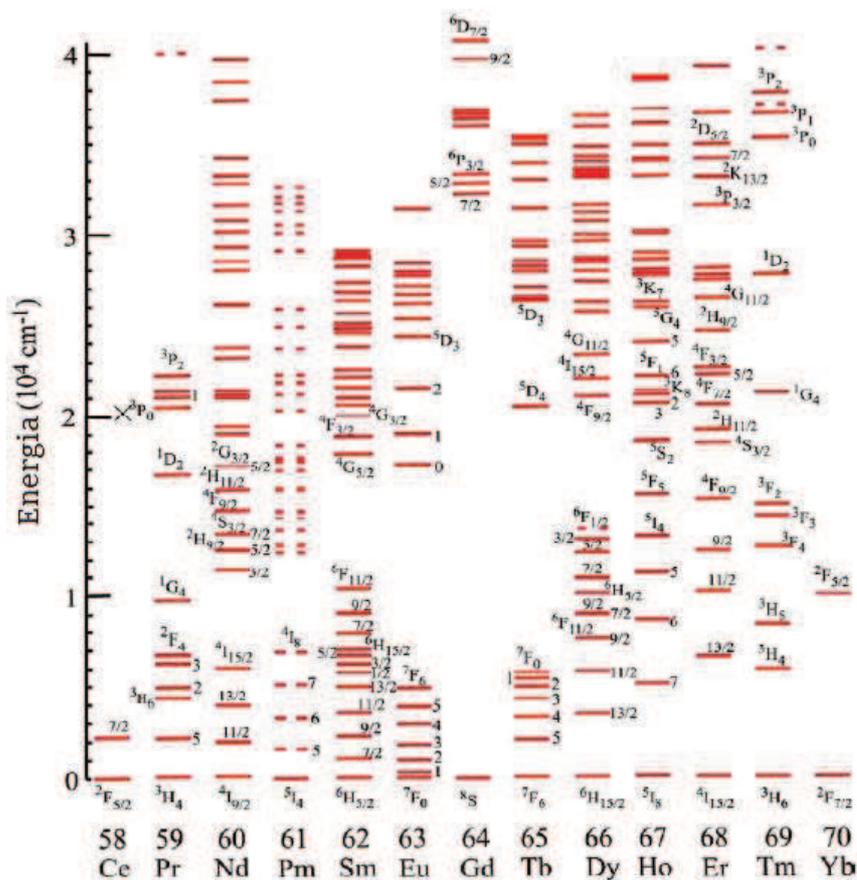
Fonte: Miniscalco (1993) [60].

2.1.1 Diagrama de níveis de energia para os íons TR^{3+} em materiais hospedeiros.

Lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}) ativos em materiais luminescentes são bastante utilizados para lasers de estado sólido, lâmpadas luminescentes, telas planas, sistemas de comunicação de fibra óptica e outros dispositivos, isso porque eles apresentam estruturas eletrônicas únicas que os tornam adequados em sólidos, emitindo fótons eficientemente na região do ultravioleta ao visível indo até o infravermelho. Dieke *et al.* estudaram os níveis de energia da configuração $4f^N$ dos íons Ln^{3+} em algumas matrizes hospedeiras, principalmente em cristais [61]. Os níveis de energia dos íons Ln^{3+} até 42.000 cm^{-1} , medidos por Dieke and Crosswhite [62], são mostrados na **Figura 2.2**. Esse diagrama é bastante conhecido como diagrama de Dieke. Outros autores também contribuíram com estudos experimentais da estrutura eletrônica dos níveis $4f^N$ em diferentes matrizes hospedeiras [53, 63, 64]. Esses diagramas têm mostrado que as energias dos multipletos apresentam poucas variações em diferentes hospedeiros,

mostrando que os níveis de energia dos íons Ln^{3+} da subcamada 4f sofrem pouca influência do meio externo.

Figura 2.2: Diagrama de Dieke (níveis de energia dos íons Ln^{3+} com energia até 42.000 cm^{-1}).



Fonte: Dieke (1963) [62].

A **Tabela 2.2** mostra os níveis de energia mais baixos da configuração $4f^{11}$ dos íons de Er^{3+} livres [54] e também em cinco diferentes tipos de hospedeiros: LaF_3 [54], LaCl_3 [65], CsLu_2Cl_9 [66], Y_2O_3 [54] e $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [67]. Como pode ser observado, as diferenças de energia para um dado nível em diferentes materiais são geralmente menores que 100 cm^{-1} , raramente chegando a 200 cm^{-1} . Desta forma, os íons trivalentes apresentam o mesmo comportamento de um íon isolado, no qual se leva em conta apenas as interações entre os próprios elétrons da subcamada 4f [54]. Portanto, as

funções de onda dos íons livres constituem uma boa aproximação para descrever as propriedades ópticas dos íons Ln^{3+} em sólidos. Tais propriedades ópticas dos íons Ln^{3+} originam-se de características únicas de sua configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^N$ ($N =$ de 0 até 14) que é caracterizada pelos três números quânticos: S, L e J, no âmbito do esquema de acoplamento spin-orbita de Russel-Saunders [68]. A influência fraca sobre os orbitais 4f, exercida pelos arredores químicos da matriz hospedeira em que os íons de Ln^{3+} estão inseridos, fazem com que as transições internas 4f-4f dos Ln^{3+} alcancem regiões do espectro que vai do infravermelho ao visível. Em particular, alguns emissores Ln^{3+} (Eu, Tb, Dy, Sm, Nd, etc) rotulados como *downshifting*² (DS) emitters ou *downconveting*, exibem fotoluminescência intensa e com longo tempo de vida, que os caracterizam como íons promissores para biodeteção luminescente em *in vitro* [69].

Tabela 2.2: Níveis de energia para o íon Er^{3+} no estado livre e como dopante em cinco cristais hospedeiros (em unidades de cm^{-1})

Níveis íon livre	LaF_3	LaCl_3	$\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9$	Y_2O_3	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$
$^4\text{I}_{15/2}$	0	0	0	0	0
$^4\text{I}_{13/2}$	6,485	6,480	6,482	6,465	6,470
$^4\text{I}_{11/2}$	10,123	10,123	10,112	10,078	10,090
$^4\text{I}_{9/2}$	12,345	12,350	12,352	12,300	12,312
$^4\text{F}_{9/2}$	15,182	15,235	15,177	15,091	15,071
$^4\text{S}_{3/2}$	18,299	18,353	18,290	18,142	18,072
$^2\text{H}_{11/2}$	19,010	–	–	18,944	18,931
$^4\text{F}_{7/2}$	20,494	20,492	20,407	20,292	20,276
$^4\text{F}_{5/2}$	22,181	22,161	22,066	21,939	21,894
$^4\text{F}_{3/2}$	22,453	22,494	22,407	22,301	22,207
$^2\text{H}_{9/2}$	24,475	24,526	24,453	24,339	24,304
$^4\text{G}_{11/2}$	26,376	26,368	26,257	26,116	26,074
$^2\text{G}_{9/2}$	27,319	27,412	–	27,097	–

Fonte: Hufner (1978) [54], Kramer (1997) [65], Luthi (1998) [66], Gruber (1993) [67].

² *downshifting (DS) emitters or downconveting* são emissores de fótons de baixa energia, quando sua energia é comparada as energias dos fótons absorvidos pelo sistema Ln^{3+} :Matriz.

Devido aos rápidos avanços na área de nanotecnologia e biotecnologia, particularmente no desenvolvimento de novos métodos de sínteses de materiais, há um interesse cada vez maior no controle do processo de sínteses, nas propriedades ópticas e em bio-aplicações de materiais em nanoescala dopados com Ln^{3+} [70, 71]. Materiais nanocristalinos, definidos tipicamente como sólidos policristalinos, com partículas podendo ser cristalitos ou aglomerados com tamanho menor ou igual a 100 nm, podem exibir propriedades (termodinâmicas, ópticas, magnéticas e eletrônicas) ligeiramente modificadas com respeito aos seus respectivos materiais *bulk* [72]. Isso ocorre, particularmente para o caso das propriedades ópticas, porque o tamanho das partículas pode afetar o tempo de vida das emissões, o sítio de simetria, a intensidade do campo cristalino, o índice de refração, o *quenching* da luminescência com a concentração (***concentration quenching***) e conseqüentemente a eficiência quântica de luminescência [72-74]. Tais diferenças resultam das distorções estruturais induzidas pela redução do tamanho e também pelos defeitos de superfície que afetam o campo cristalino nos arredores dos íons Ln^{3+} dopantes [75, 76]. .

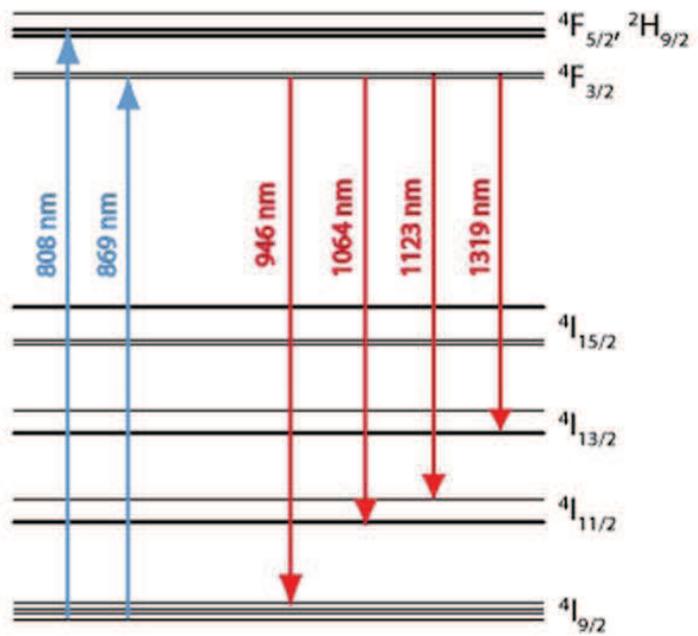
Os níveis de energia dos íons Ln^{3+} são desdobrados devido à perturbação do campo cristalino. Utilizando a teoria de campo cristalino [53] podem-se descrever os estados bem localizados dos elétrons da camada 4f. O mesmo modelo aplicado aos níveis de energia dos Ln^{3+} em materiais *bulk* é aplicável quando estes estão em nanomateriais. A montagem dos níveis de energia eletrônicos dos Ln^{3+} é usualmente feita pela parametrização de um operador Hamiltoniano efetivo, em que já estão incluídas as interações dos íons livres (FI) e as interações do campo cristalino (CF) [77, 78].

De acordo com a teoria do campo cristalino (CF), os níveis de energia dos íons Ln^{3+} podem diferir por causa de variações de intensidade do campo eletrostático local e também devido à simetria dos sítios [79, 80]. A luminescência a partir de um nível de energia específico de íons Ln^{3+} pode ocorrer se o gap de energia entre o nível excitado e o próximo localizado abaixo é grande o bastante para que os caminhos de ativação não radiativos possam ser minimizados [81]. Alguns gaps de energia satisfazendo a exigência acima são mostrados no diagrama de níveis da camada 4f^N dos íons Ln^{3+} , como mostra a **Figura 2.3**, particularmente para o Gd^{3+} ($\sim 32.000 \text{ cm}^{-1}$, ${}^6\text{P}_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$), Eu^{3+} ($\sim 12.000 \text{ cm}^{-1}$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$) e Tb^{3+} ($\sim 14.000 \text{ cm}^{-1}$, ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_0$). Na **Figura 2.3**, os níveis de energia luminescentes principais são destacados em vermelho, enquanto que

O sistema Nd:YAG tem potencial aplicabilidade em lasers de alta potência, lasers de pulso ultra-curtos e lasers *Q-switching* [85-87]. Apesar do comprimento de onda de bombeio usual ser em torno de 808 nm, emissão laser eficiente pode ser obtida pelo bombeio direto do nível laser superior $^4F_{3/2}$, com comprimento de onda de bombeio aproximadamente em 869 nm ($^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$) [88-90]. É interessante lembrar que a concentração de Nd^{3+} dopando o cristal YAG é limitada, devido ao fato do raio do íon de Nd^{3+} ser ligeiramente maior (0,98 Å) que o do Y^{3+} (0,90 Å), em que os íons de Nd^{3+} substituem os íons Y^{3+} nos respectivos sítios durante o processo de dopagem e nenhuma compensação de carga sendo necessária [91]. Um dos problemas relacionados à diferença entre os raios iônicos são as distorções na rede do cristal, causadas pela substituição do Nd pelo Y. Essa limitação não é exclusividade do cristal YAG, ocorrendo também em outros sistemas como, por exemplo, na matriz cristalina YF_3 estudada nessa dissertação, na qual íons de Nd substituem os de Y e distorções e perdas de cristalinidade são esperadas com o aumento da concentração de íons dopantes.

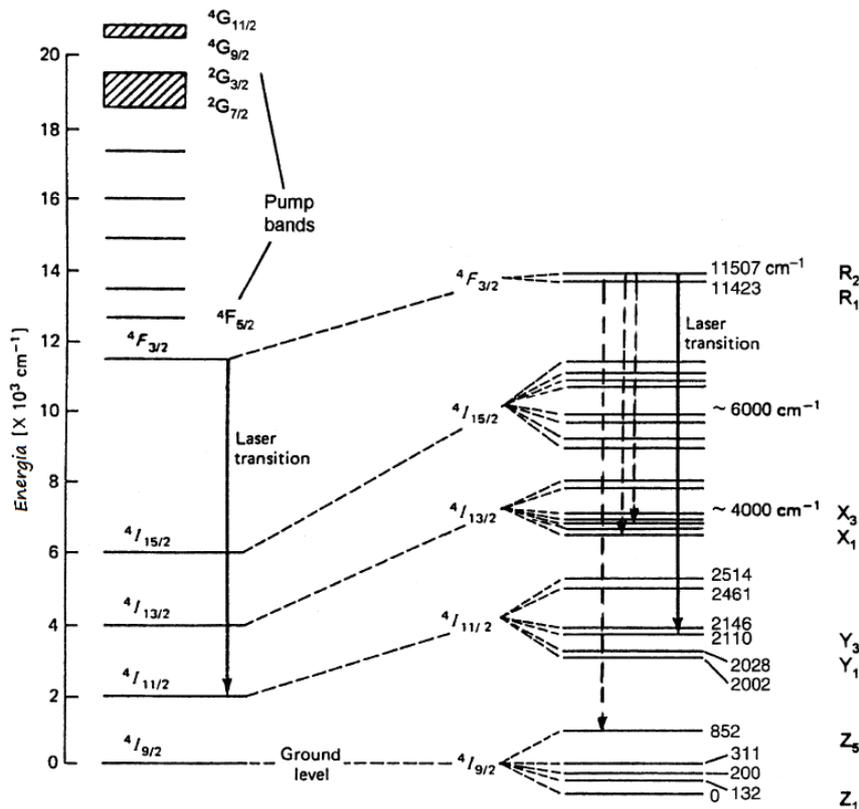
A **Figura 2.4** mostra as principais transições do Nd^{3+} no cristal YAG. Também, é possível explorar a seção de choque de absorção de íons de Nd^{3+} em torno de 808 nm em conjunto com sua eficiente TE (atuando como doador) para outros íons (aceitadores), tais como Tm^{3+} , Tb^{3+} , Ho^{3+} , etc [92-94].

Figura 2.4: Principais níveis de energia do íon de Nd^{3+} como dopante no cristal YAG (Nd:YAG).



Fonte: Kück (1998) [95], adaptado pelo autor.

Figura 2.5: Diagrama mais completo dos níveis de energia do Nd:YAG.



Fonte: Semwal (2013) [96], adaptado pelo autor.

Na **Figura 2.5** é mostrado um mais completo (comparado aquele da **Figura 2.4**), porém ainda simplificado, diagrama de níveis de energia para o Nd:YAG. Este apresenta no lado direito os desdobramentos Stark dos níveis principais. Cada um dos níveis $^{2S+1}L_J$ é dividido pelo campo cristalino (CF) em $J + \frac{1}{2}$ subníveis³. O nível fundamental do Nd^{3+} é o $^4I_{9/2}$. As transições lasers reais ocorrem entre subníveis Stark. Por exemplo, a mais conhecida transição laser em 1064 nm ocorre entre o subnível superior R_2 (no interior do nível $^4F_{3/2}$) e o subnível Y_3 (no interior do nível mais abaixo $^4I_{11/2}$), como mostrado na **Figura 2.5**. No entanto, de acordo com a lei de Boltzmann, em temperatura ambiente, apenas 40% da população do nível $^4F_{3/2}$ está no subnível R_2 e os 60% restante estão no subnível inferior R_1 . Felizmente ocorrem transições térmicas nesse sistema e o subnível R_2 é alimentado pelo R_1 , e a transição laser com emissão em

³ Tipicamente o nível (multiplete) tem notação $^{2S+1}L_J$, onde S é o número quântico de spin total, L é o número quântico de momento angular total e J assume valores entre $|L+S|$, $|L+S-1|, \dots, |L-S|$. Se S é inteiro, o número máximo de subníveis em um multiplete designado por $^{2S+1}L_J$ é $(2J+1)$, no entanto, se S é metade de um inteiro, o campo cristalino degenera todos os níveis os deixando duplamente degenerados, reduzindo o número de subníveis para $(2J+1)/2$. No caso do Nd^{3+} com $4f^3$, $S = 3/2$, portanto ele tem $J + \frac{1}{2}$ subníveis, tal condição é referida como degenerescência de Kramers.

1064 nm ocorre. Sistemas dopados com Nd^{3+} podem ser excitados em diversos comprimentos de ondas, isso porque diversos níveis de energia acima do ${}^4\text{F}_{3/2}$ absorvem energia eficientemente e a partir desses, devido às pequenas separações de energia (com tempos de vida menores que $10\ \mu\text{s}$ [91]), ocorrem relaxação até o ${}^4\text{F}_{3/2}$ [91]. No entanto, já têm sido reportados, para sistemas com energia de fônon relativamente baixa, por exemplo, o trifluoreto de lantânio, LaF_3 , emissões de níveis acima do ${}^4\text{F}_{3/2}$, tal como do nível ${}^4\text{D}_{3/2}$ para ${}^4\text{I}_{11/2}$ gerando fótons com comprimento de onda na região do violeta [97].

2.2 Transições radiativas e não radiativas

A taxa de decaimento total (W_f^J) de um estado excitado J , em geral, leva em conta transições radiativas e não radiativas, portanto, é definida por:

$$W_f^J = W_{nrad}^J + W_{rad}^J \quad (2.5)$$

em que W_{rad}^J e W_{nrad}^J são respectivamente as taxas de decaimentos radiativa e não radiativa. A taxa W_{rad}^J pode ser obtida através dos cálculos da probabilidade de emissão espontânea total ou das medidas combinadas das intensidades absoluta e relativa dos espectros de absorção e fluorescência. Nos cálculos com o primeiro método é necessário obter as probabilidades associadas às transições dipolo-elétrico, dipolo-magnético e quadrupolo-elétrico. As probabilidades associadas às transições dipolo-magnético e quadrupolo-elétrico da camada $4f^N$ podem ser calculadas através de métodos encontrados em alguns livros sobre propriedades espectroscópicas dos TRs, por exemplo, Powell *et al.* [98], no entanto, as taxas associadas às interações por dipolo-magnético e quadrupolo elétrico são relativamente menos significantes do que aquelas associadas ao dipolo elétrico. Em 1962, B. R. Judd e G. S. Ofelt [99, 100] propuseram uma teoria, a qual leva seus nomes, que permite calcular semi-empiricamente as intensidades das transições eletrônicas entre os estados $4f$. Esta teoria é um método teórico-experimental que consiste em igualar as forças de oscilador experimental, provenientes do espectro de absorção do íon TR, com a expressão teórica obtida para as mesmas. Como um resultado, o sistema de equações resultante possui uma quantidade de equações equivalentes ao número de bandas de absorção observadas. Com a

probabilidade de emissão espontânea associada à transição $J \rightarrow J'$, via dipolo-elétrico, pode-se calcular a taxa de decaimento radiativo dessa transição, e ela é dada por:

$$W_{de-rad}^{J \rightarrow J'} = \frac{64\pi^4 \bar{\nu}}{3h(2J+1)} \frac{n(n^2+2)^2}{9} e^2 \sum_{\lambda=2,4,6,\dots,2n} \Omega_\lambda U_\lambda \quad (2.6)$$

onde $\bar{\nu}$ é a frequência média⁴ associada ao gap de energia da transição $J \rightarrow J'$, J é o número quântico do momento angular total do nível excitado; h é a constante de Planck; n é o índice de refração do meio em que os íons estão inseridos, onde o termo $(n^2 + 2)^2/9n$ é o fator de correção de Lorentz devido ao campo local; e é a carga do elétron; os Ω_λ são conhecidos como parâmetros de Krupker [101] ou parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt e U_λ são os elementos reduzidos de matrizes do operador U , que são obtidos através da relação entre as intensidades do espectro de absorção dos lantanídeos a partir da teoria de Judd-Ofelt.

Já as transições por dipolo-magnético são de paridade permitida entre os estados da camada $4f^N$ e são sujeitas a determinadas regras de seleção no limite de Russel-Saunders [91]. A taxa de decaimento radiativo associada à transição $J \rightarrow J'$ via dipolo-magnético é dada por:

$$W_{dm-rad}^{J \rightarrow J'} = \frac{64\pi^4 \bar{\nu} n^3}{3h(2J+1)} \left| \sum_{\alpha SL, \alpha' S' L'} C(\alpha SL) C(\alpha' S' L') \langle 4f^N [\alpha SL] J | \mathbf{M} | 4f^N [\alpha' S' L'] J' \rangle \right|^2 \quad (2.7)$$

onde \mathbf{M} é o operador dipolo magnético, $C(\alpha SL)$ e $C(\alpha' S' L')$ são os coeficientes da expansão e assumem o mesmo papel que os Ω_λ 's assumem para transições por dipolo-elétrico.

A taxa radiativa total associada à transição $J \rightarrow J'$ é a soma das contribuições associadas às interações elétricas e magnéticas sendo, portanto, dada por:

$$W_{rad}^{J \rightarrow J'} = W_{dm-rad}^{J \rightarrow J'} + W_{de-rad}^{J \rightarrow J'} \quad (2.8)$$

⁴ A frequência de transição é obtida através da média de todas as frequências associadas as transições permitidas entre todos os subníveis Stark dos níveis inicial J e final J' .

Do ponto de vista da espectroscopia o que se mede é o tempo de vida de um estado excitado J. Portanto, o tempo de vida radiativo (τ_{rad}) de um estado J é dado pela somatória de todas as possíveis transições radiativas J→J', em que J' são os níveis com energias menores que a do J. Em forma matemática, τ_{rad} do estado J é dado por:

$$\tau_{rad} = \sum_{J'} \frac{1}{W_{rad}^{J-J'}} \quad (2.9)$$

Também, define-se o parâmetro que mede a intensidade relativa de cada transição radiativa, conhecido como razão de ramificação (**branching ratio**) associado à transição J→J' como sendo:

$$\beta_{J \rightarrow J'} = \frac{W_{rad}^{J-J'}}{\sum_{j'} W_{rad}^{J-j'}} \quad (2.10)$$

em que:

$$\sum_{J'} \beta_{J \rightarrow J'} = 1 \quad (2.11)$$

A eficiência quântica de fluorescência é a razão entre a taxa de decaimento radiativo, W_{rad}^J , pela taxa de decaimento total, $W_f^J = W_{nonrad}^J + W_{rad}^J$, em que a última é obtida experimentalmente através da medida do tempo de vida do estado excitado J. Portanto, as contribuições das taxas de decaimentos radiativo e não radiativo são prontamente obtidas, respectivamente, por:

$$W_{rad}^J = \eta_{f'} W_f^J \quad (2.12)$$

$$W_{nrad}^J = (1 - \eta_{f'}) W_f^J \quad (2.13)$$

Em geral, W_{rad}^J de um dado nível excitado J de interesse de um TR³⁺ arbitrário depende apenas da matriz hospedeira. Por outro lado, as taxas não radiativas são associadas, comumente, às perdas de emissão do sistema, como pode ser visto através da expressão da eficiência quântica de fluorescência, em que esta pode ser pensada como o percentual de energia absorvida convertida em emissão. Em analogia a mecânica clássica, as taxas não radiativas são “dissipativas” ou “não conservativas”

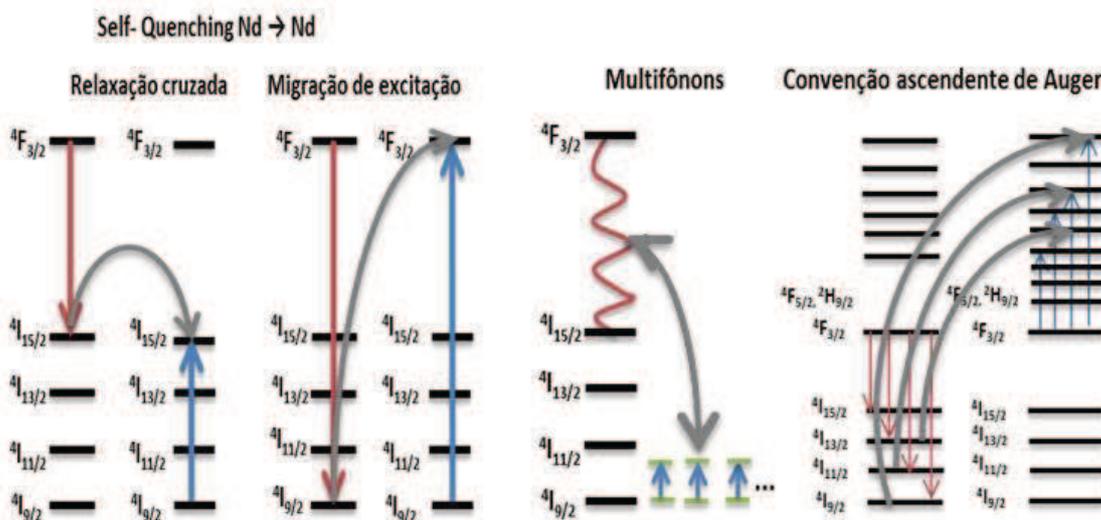
enquanto que as taxas radiativas conservam a energia do sistema (absorção → emissão). A taxa de decaimento não radiativo é a soma das contribuições de todos os processos não radiativos. Para o íon Nd^{3+} , as principais contribuições são:

$$W_{nrad}^J = W_{mp} + W_{aug} + W_{Nd} + W_{OH} + \sum_{i=1}^n W_{TMI} + \sum_{i=1}^n W_{TR} \quad (2.14)$$

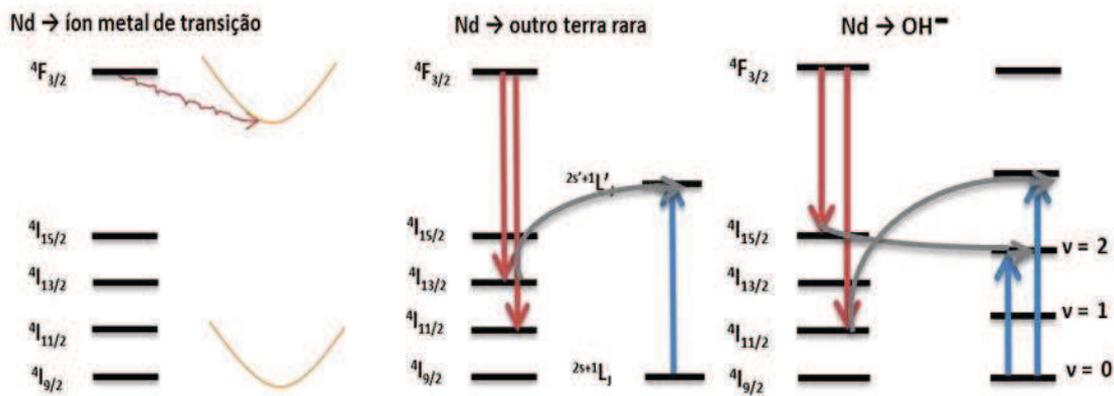
onde W_{mp} é a taxa devido à relaxação por multifônos, W_{aug} é a taxa associada à conversão ascendente Auger, W_{Nd} é a taxa associada à supressão de energia por processos intrínsecos tais como relaxação cruzada (RC) e migração de energia (ME), que ocorrem entre pares de íons de Nd (também conhecidos como *quenching* de concentração ou *self-quenching*). W_{mp} e W_{Nd} estão associadas a perdas intrínsecas que dependem exclusivamente da estrutura da matriz hospedeira na qual os íons de Nd^{3+} estão inseridos e, no caso de W_{Nd} , também da concentração de Nd^{3+} . W_{aug} depende da população de íons no estado excitado e, portanto, da potência de excitação e, dessa forma, da concentração de íons de Nd^{3+} na matriz. Os três últimos termos representam perdas extrínsecas devido a impurezas que entram no sistema Nd^{3+} :hospedeiro durante principalmente a síntese. Os termos W_{OH} , W_{TMI} e W_{TR} são correspondentes a grupos hidroxilas, íons de metais de transição e impurezas de íons TRs, respectivamente. Tanto os grupos hidroxilas, íons de metais de transição quanto os TRs indesejados são denominados “aceitadores” de energia, enquanto que os íons de Nd^{3+} são denominados “doadores”. A **Figura 2.6** ilustra cada um dos processos de perdas não radiativas, intrínsecas e extrínsecas. Os detalhes de alguns desses processos serão discutidos nas próximas subseções.

Figura 2.6: Processos de relaxação não radiativa de íons de Nd^{3+} . Processos intrínsecos, tais como relaxação cruzada e migração de energia favorecem perdas de energia para impurezas como OH^- , íons de MT_1 e TR .

Processos intrínsecos



Processos extrínsecos



Fonte: Campbell (2000) [102], Ebendorff-Heidepriem (1995) [103], Ehrmann (2000) [104].

2.2.1 Relaxação por multifônons

É bem conhecido que os elétrons da camada 4f dos íons TRs são fracamente influenciados pelo campo cristalino. No entanto, as vibrações da rede, ou seja, os modos de vibrações podem influenciar bastante as transições eletrônicas, principalmente quando as diferenças de energias (do nível de interesse para o próximo abaixo, ou seja, *gap* de energia) são pequenas comparadas a energia máxima de fônon. De fato, tem sido observado que o decaimento por multifônons pode ser eficiente, a depender do hospedeiro, quando no máximo 5 fônons são requeridos. Kiel *et al.* [105] desenvolveu uma teoria de relaxação por multifônons em cristais, que foi subsequentemente estendida por Riseberg e Moss [106]. Há três previsões da teoria de relaxação por multifônons: a dependência exponencial da taxa de multifônon sobre o *gap* de energia; a importância dos fônons de alta energia no material e, por fim, a dependência com a temperatura do decaimento por multifônon. Várias aproximações diferentes para a teoria de relaxação por multifônon foram descritas [107-109], produzindo previsões similares de uma dependência exponencial da taxa de decaimento com o *gap* de energia. Tanto no vidro, como no cristal, os TRs dopantes, comumente na forma trivalente (cátions), ligam-se aos ânions que formam a matriz hospedeira. As vibrações desses ânions contribuem para a flutuação do campo Stark que induz transições não radiativas. No entanto, existem várias diferenças nas propriedades de decaimento de um material amorfo (vidro) e um periódico (cristal). Uma das mais conhecidas é que materiais amorfos apresentam geralmente maiores energias máximas de fônons, geralmente atribuído ao seu alargamento não-homogêneo. Para vidros óxidos, por exemplo, a energia está entre 700 e 1400 cm^{-1} e são muito maiores do que as mais altas frequências de modo vibracional na maioria dos cristais óxidos e halogenetos [110].

Independente da concentração de íons dopante, a taxa de relaxação por multifônons cai exponencialmente com o *gap* de energia entre o estado excitado e o próximo abaixo, sendo expressa por [110]:

$$W_{MF} = W_0 [n(T) + 1]^g e^{-\alpha'(E_{ex} - E_g)} \quad (2.15)$$

em que W_0 e α' são parâmetros intrínsecos da matriz, $E_{ex} - E_g$ é o *gap* de energia, g é o número de fônons necessários para preencher o *gap* de energia (podemos dizer que o

processo multifonônico é de ordem g), $n(T)$ é o número de ocupação de Bose-Einstein⁵, onde está a dependência com a temperatura, sendo dado por:

$$n(T) = \frac{1}{e^{\frac{-hv}{kT}} - 1} \quad (2.16)$$

onde hv é a energia de fônons no processo de relaxação, T é a temperatura do sistema e k a constante de Boltzmann.

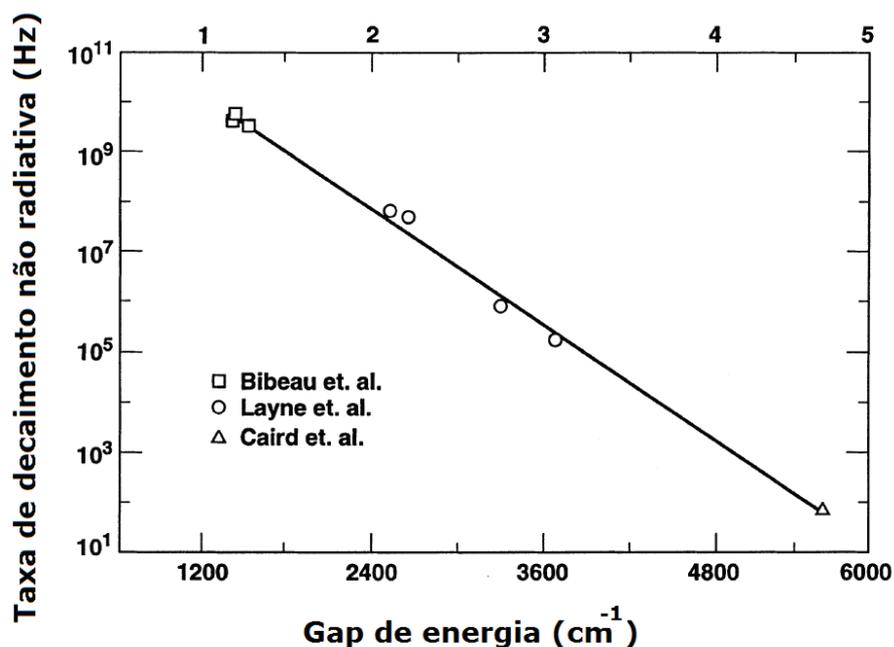
A taxa de relaxação por multifônons também pode ser escrita na forma reduzida deixando explícita a dependência com a lei de gap de energia [111-113]:

$$W_{MF} = Ae^{-\alpha\Delta E} \quad (2.17)$$

onde $\Delta E = (E_{ex} - E_g)$ e os parâmetros A e α podem ser obtidos empiricamente através do ajuste de mínimos quadrados com a equação (2.17) em dados experimentais de medidas da taxa de decaimento em função de ΔE . Por exemplo, a **Figura 2.7** mostra o ajuste por método de mínimos quadrados com a equação (2.17) nos dados dos referidos autores [110, 111, 114] para um sistema vítreo (fosfato) dopado com Nd^{3+} , onde os valores obtidos para A e α foram $2,4 \times 10^{12}$ Hz e $4,35 \times 10^{-3}$ cm, respectivamente. Além disso, é possível extrapolar a taxa de decaimento para transições onde medidas diretas são difíceis de obter. Por exemplo, para a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ a taxa de decaimento por multifônons não é fácil de medir por conta que essa é menor que poucas centenas de Hz. No entanto, a partir do ajuste dos dados da **Figura 2.7** com a equação (2.17), pode-se extrapolar e obter uma taxa de decaimento por multifônons de pelos menos 150 Hz para a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (5.500 cm^{-1}).

Figura 2.7: Taxa de decaimento não radiativa em vidros fosfato em função do gap de energia entre os estados J-J' de íons de Nd^{3+} .

⁵ Fônons e fótons são “partículas” bosônicas, enquanto que elétrons, prótons e outros são partículas fermiônicas.



Fonte: Layne (1977) [110], Bibeau (1995) [111], Caird (1991) [114], Campbell (2000) [115], adaptado pelo autor.

2.2.2 Efeito de grupos hidroxilas (W_{OH^-}) e outras impurezas (MT, TR) na taxa de decaimento não-radiativo

Centros de impurezas normalmente ocorrem no processo de síntese do material, sejam por eles fazerem parte dos reagentes utilizados na síntese ou devido ao processo de reação se dá em arredores que facilitem a introdução dessas impurezas indesejadas no produto final do material. Dentre essas, podemos destacar as seguintes: traços de outros íons TR, metais de transição (MT) e grupos hidroxilas (OH^-). Para o Nd, por exemplo, a emissão em torno de 1060 nm (transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$) pode ser extinta por TE para alguns íons TRs e MTs, já que a banda de absorção dessas impurezas e a banda de emissão do Nd se sobrepõem em torno de 1050 nm. A TE se dá principalmente por interação dipolo-dipolo elétrico e conduz a extinção da fluorescência, que consequentemente diminui o tempo de vida do nível emissor $^4F_{3/2}$, como descrito pela teoria de Förster/Dexter [116, 117]. Dentre os íons de MTs destacam-se o Cu, Fe, V, Cr, Co e Ni [118-121]. Para os íons TRs indesejados (impurezas que não deveriam estar na matrix) podemos citar o Ho^{3+} ($^5F_2, ^2K_8 \rightarrow ^4I_5$) e o Yb^{3+} ($^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$) [92-94] (veja a **Figura 2.8**). Outros TRs (Dy, Pr, Sm e outros) também absorvem em torno desse

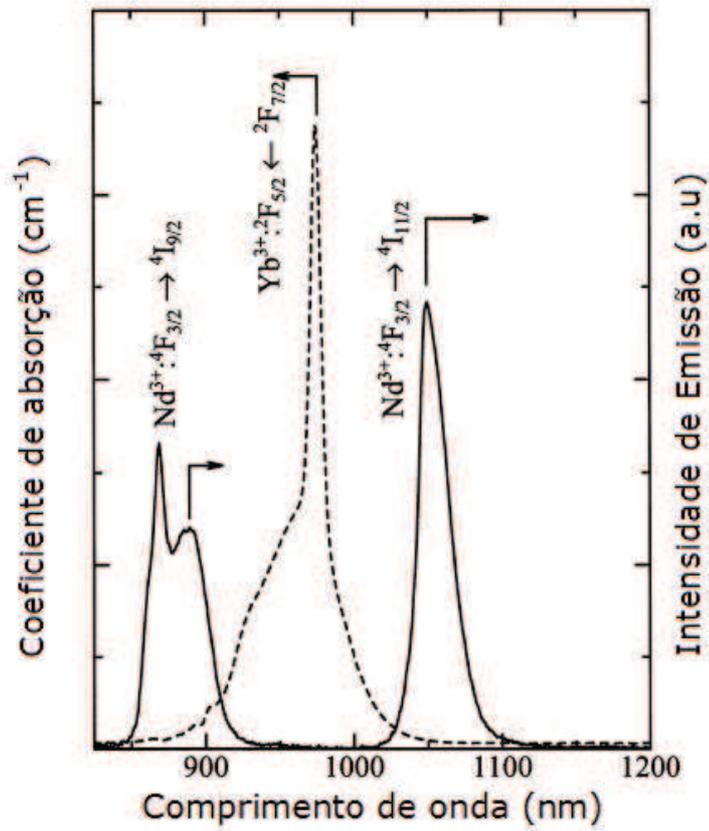
comprimento de onda de emissão do Nd^{3+} [120]. No entanto, não é necessário absorver exatamente esse comprimento de onda, ou seja, fônons podem participar e geralmente participam do processo. Pode-se citar, por exemplo, o caso de diferentes canais de TE assistida por fônons entre o Nd^{3+} e o Er^{3+} [122, 123] ou Nd^{3+} e o Tm^{3+} [124, 125]. Além disso, TEs podem também ocorrer com as bandas de emissão do Nd em ~ 900 nm ou ~ 1340 nm [122, 123, 125].

Frequências de vibração de OH^- ocorrem no intervalo de $2700\text{-}3700$ cm^{-1} , portanto, impurezas de OH^- são eficientes centros de extinção de radiação com comprimentos de onda na região do infravermelho (IR). Como resultado, poucos fônons são suficientes para ativar perdas eficientemente, mesmo com gaps de energia relativamente grandes, como 10.000 cm^{-1} (caso do Yb^{3+} [126]). Similarmente ocorre com sistemas dopados com Nd^{3+} , o qual apresenta bandas de emissão que se sobrepõem muito bem as absorções de OH^- . Para concentrações de íons ativos maiores, o processo de perdas para impurezas indesejadas se torna mais eficiente porque a ME favorece encontrar tais impurezas. Alguns trabalhos [127-129] com vidros fosfatos mostraram que a taxa não radiativa associada à presença de OH^- é dada por:

$$W_{OH} = Q_{OH-Nd}\alpha_{OH} \quad (2.18)$$

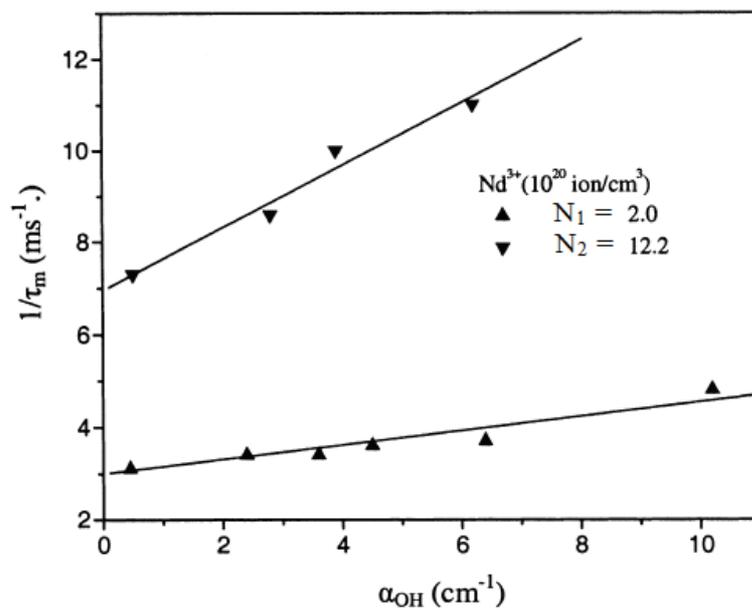
onde Q_{OH-Nd} é o coeficiente de supressão da luminescência, o qual depende da concentração de íons de Nd^{3+} e da interação entre os íons de Nd^{3+} (doadores) e as impurezas (aceitadores); α_{OH} é o coeficiente de absorção do OH^- , usualmente medido na banda da OH^- em torno de 3000 cm^{-1} , a qual é também usada para estimar a concentração de OH^- . Zhang e Hu [129] mediram a taxa de decaimento em função do coeficiente de absorção em 3000 cm^{-1} (concentração de OH^-), em duas diferentes concentrações de íons de Nd^{3+} (veja o resultado na **Figura 2.9**).

Figura 2.8: Sobreposição entre as bandas de fluorescência do Nd^{3+} na matriz vítrea $60\text{ZrF}_4\cdot 30\text{BaF}_2\cdot 9\text{LaF}_3\cdot 1\text{NdF}_3$ e a banda de absorção do Yb^{3+} no vidro $60\text{ZrF}_4\cdot 30\text{BaF}_2\cdot 5\text{LaF}_3\cdot 5\text{YbF}_3$.



Fonte: Qiu (2000) [94], adaptado pelo autor.

Figura 2.9: Taxa de decaimento em função do coeficiente de absorção, α_{OH} , da banda de vibração do OH^- em 3000 cm^{-1} , para duas concentrações de Nd^{3+} em vidros tetrafosfatos.



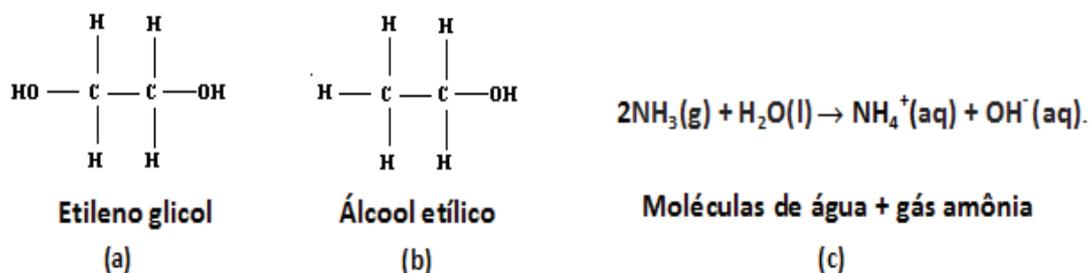
Fonte: Zhang (2002) [129], adaptado pelo autor.

Apesar de impurezas como íons de MT e TR serem bastante recorrentes em matrizes vítreas [118-121], em que são incorporadas no processo de síntese, para as amostras estudadas nessa dissertação (amostras policristalinas de partículas com tamanho dentro da escala de submicrômetro-nanômetros, Nd:YF₃) não atribuiremos efeitos de extinção de radiação relacionados a impurezas de MT e TR indesejadas, porque uma rota de síntese controlada foi seguida evitando tal contaminação. Também, nenhum dos reagentes utilizados na rota de síntese dessas amostras contém traços de impurezas de MT e outros TR indesejados (**veja a subseção 3.1.1.**). No entanto, a contaminação por impurezas de grupos hidroxilas, OH⁻, durante a rota de síntese das amostras em pó estudadas nessa dissertação é inevitável, já que os próprios reagentes contém água⁶ em sua composição; moléculas de água estão presentes nos arredores (no ar); cada molécula de etileno glicol, utilizado como solvente na síntese, contém dois grupos OH⁻ em sua fórmula; como também, durante uma das etapas na síntese, a solução precipitada é lavada tanto com álcool etílico quanto com água destilada. A **Figura 2.10 a-c** esquematiza os possíveis responsáveis pela contaminação de OH⁻ nas partículas cristalinas. Além disso, é importante salientar que a contribuição das impurezas de OH⁻ na taxa de decaimento não-radiativo é mais fácil de ser mensurada em vidros do que em amostras cristalinas em pó, já que medidas de absorção em vidros são mais simples de serem feitas. Uma forma de mensurar o conteúdo de OH⁻ e H₂O em amostras em pó é através de medidas de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), observando a transmitância em torno das bandas em 3.375 e 1.640 cm⁻¹, respectivamente. No entanto, apesar de se adotar procedimentos para evitar a absorção de moléculas de água durante o processo de formação da pastilha com KBr (**veja a subseção 2.5.1.**), a absorção pode acontecer e influenciar ligeiramente nas medidas, superestimando a quantidade dessas impurezas nas amostras. Ademais, é importante esclarecer que a equação (2.18) foi obtida em matrizes vítreas, no entanto, a contaminação por grupos hidroxilas em amostras policristalinas tem sido recorrentemente reportada, e o modo de vibração do grupo OH⁻ intenso nas vizinhanças dos íons TRs faz crescer a probabilidade de relaxação por multifônons dos

⁶ Na subseção de síntese (3.1.1.) apresentaremos o fluoreto de amônio, NH₄F, que é um dos reagentes da síntese, em que seu principal papel é fornecer ânions de flúor, F⁻, para obter o produto final, YF₃.

estados excitados desses íons, reduzindo a eficiência quântica de fluorescência dos principais estados excitados [37, 38, 130, 131].

Figura 2.10: Principais responsáveis pela contaminação de matrizes por OH^- : Etileno glicol (a), Álcool etílico (b) e reação entre moléculas de água e gás amônia.



Fonte: Elaborado pelo autor.

2.3 Estrutura cristalográfica do cristal YF_3

O objetivo dessa subseção é conhecer a forma estrutural cristalográfica do trifluoreto de ítrio, chamado usualmente de fluoreto de ítrio. Também é feita uma tentativa de explicar como sua estrutura cristalina foi obtida, quais medidas experimentais foram utilizadas para conjecturar sua fase estrutural e os autores pioneiros no estudo desse sistema. O conhecimento da estrutura do sistema YF_3 é extremamente importante para discussão dos resultados dessa dissertação, já que o número de coordenação do Y^{3+} (número de vizinhos mais próximos) é relativamente alto, tendo nove átomos de flúor como vizinhos mais próximos [132, 133], o que dificulta a mobilidade das oscilações dos íons nesse material, resultando em baixa frequência das oscilações e consequentemente baixa energia de fônon.

A partir da célula unitária, podem-se determinar quais os planos cristalinos, identificados como $[h, k, l]$, contribuem para o padrão de difração e com isso determinar o tipo e o tamanho da célula unitária do sistema e as possíveis simetrias dessa célula, inserindo-a em um grupo espacial [134]. A identificação do grupo espacial ao qual a espécie pertence é fundamental para sua caracterização, pois o conhecimento das simetrias de um cristal ajuda a conjecturar os possíveis arranjos dos átomos na rede cristalina, limitando a estrutura desconhecida a um grupo restrito de formas estruturais já conhecidas [135]. O número de átomos da célula unitária é então computado do

conhecimento prévio da composição do espécime, da forma e do tamanho da célula unitária e da grandeza mensurável do material, na qual é a densidade obtida através da pesagem do pó [135].

O YF_3 apresenta, em temperatura ambiente, uma estrutura centro simétrica ortorrômbica, com grupo espacial Pnma (D_{2h}^{16}). Tal estrutura foi determinada pelo estudo dos dados de difração de raios X [132]. A equação que caracteriza parcialmente a forma da estrutura a partir dos dados experimentais é dada pela combinação entre a lei de Bragg [equação (2.19)] [136] e a equação de espaço dos planos, no caso ortorrômbico [equação (2.20)] [137], resultando na equação (2.21):

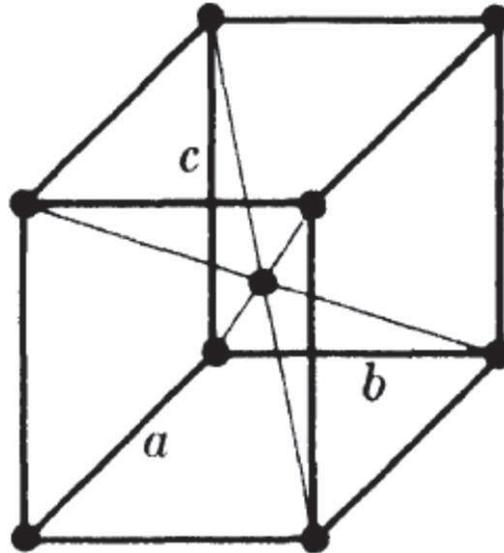
$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.19)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.20)$$

$$\frac{4(\sin \theta)^2}{\lambda^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.21)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação dos raios X e h , k e l são os índices de Miller que indicam a orientação dos planos que satisfazem a relação de difração da rede cristalina, nesse caso (equação (2.20) - ortorrômbica), a , b e c são as arestas da célula unitária ou parâmetros da rede ortorrômbica que define o arranjo periódico do cristal, como mostrada na **Figura 2.11** [138], e θ define o ângulo entre os raios X difratados e uma reta contida no plano cristalino definido por (h, k, l) .

Figura 2.11: Estrutura cristalina: sistema ortorrômbico de corpo centrado, com parâmetros de rede $a \neq b \neq c$, $a\hat{O}b = b\hat{O}c = c\hat{O}a = 90^\circ$.

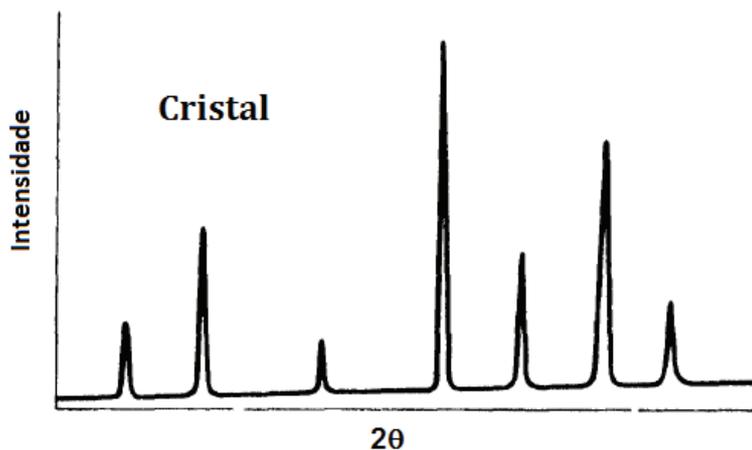


Fonte: Cullity (1978) [138].

Do ponto de vista experimental, uma radiação de raios X com comprimento de onda λ é incidida no cristal e observa-se os ângulos θ no qual a intensidade é não nula. Os parâmetros de rede a , b e c e os índices de Miller (h , k , l) são preditos de tal forma que os dados experimentais da **Figura 2.12** [139] e lado esquerdo da equação (2.21) satisfaçam os valores conjecturados do lado direito.

A estrutura é caracterizada quando as informações obtidas pela equação (2.21) são relacionadas à densidade do pó (número de átomos e composição do espécime) e às leituras das intensidades em função do ângulo de Bragg, já que as intensidades estão intrinsecamente relacionadas aos tipos e as posições dos átomos na célula unitária. No entanto, como a intensidade é relacionada com o módulo ao quadrado do fator de estrutura (equação (2.22)) e não há conhecimento prévio das diferenças de fase entre as reflexões dos átomos, o procedimento de identificação das posições dos átomos é feito pelo método de tentativa e erro, em conjunto com a informação prévia do grupo espacial no qual o cristal desconhecido está inserido e da densidade eletrônica como uma função periódica da posição no cristal [140]. A equação que descreve a intensidade das linhas de padrão de difração do cristal é [141]:

Figura 2.12: Padrão de difração de um cristal. θ é o ângulo que satisfaz a lei de Bragg e a intensidade corresponde ao número de fótons de raio-x espalhados naquela direção.



Fonte: Cullity (1978) [138].

$$I = |F_{hkl}|^2 p_{\{hkl\}} \left(\frac{1 + (\cos \theta)^2}{(\sin \theta)^2 \cos \theta} \right) \quad (2.22)$$

onde F_{hkl} é o fator de estrutura e é dado pela expressão:

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)} \quad (2.23)$$

onde N é o número de átomos que compõe a célula unitária, h , k , e l especificam a direção do plano cristalino e u_n , v_n e w_n são as coordenadas fracionais do n -ésimo átomo na célula unitária e f_n é o fator de espalhamento atômico do n -ésimo átomo. Na equação (2.22) o termo entre parênteses é o fator de polarização de Lorentz que depende do ângulo θ de Bragg, p_{hkl} é o fato de multiplicidade que depende do conjunto de planos $[h, k, l]$. O fator de multiplicidade é também intrinsecamente relacionado à forma da célula unitária.

Da definição de cada um dos parâmetros envolvidos na intensidade, vemos que a intensidade dividida pelo fator de Lorentz $\left(\frac{1 + (\cos \theta)^2}{(\sin \theta)^2 \cos \theta} \right)$ é obtida experimentalmente dos dados do padrão de difração e, conseqüentemente, um estudo é feito para determinar o fator de estrutura F_{hkl} que determina os tipos de átomos no cristal e suas respectivas posições. Para o caso do YF_3 , tanto experimentos de difração de raios X [132] quanto por difração de nêutrons [133], determinaram que as reflexões ($h=0, k, l$) são apenas

observadas para $k + l = 2n$ (onde n é um inteiro), e as reflexões $(h, k, l=0)$ somente para $h = 2n$, portanto os únicos grupos espaciais possíveis foram o grupo espacial central Pnma e o grupo espacial não-central Pn2₁a. No entanto, apesar das posições dos átomos de ítrio serem as mesmas em ambos os grupos espaciais, um arranjo dos átomos de flúor F⁻¹, produzindo uma estrutura com maior simetria, foi observado para ser o mais satisfatório, e o grupo espacial Pnma foi assumido para ser o correto enquanto que o Pn2₁a não foi mais considerado [132, 133].

A caracterização da estrutura do fluoreto de ítrio a partir dos dados experimentais por difração de raios X ou nêutrons é dada na **Tabela 2.3** [132, 133]:

Tabela 2.3: Estrutura cristalográfica do fluoreto de ítrio (YF₃), onde p_i é o peso atômico do átomo i na célula unitária. Há 4 átomos de ítrio e 12 átomos de flúor por célula unitária, N é o número de avogrado.

Grupo espacial	Pnma
	$a = 6,353 \text{ \AA}$
Parâmetros da célula unitária	$b = 6,850 \text{ \AA}$
	$c = 4,393 \text{ \AA}$
Volume da célula unitária	$V = abc = 191,174 \text{ \AA}^3$
Densidade da célula	$\frac{\sum_{i=1}^n P_i}{NV} = 5,069 \text{ g/cm}^3$

Fonte: Elaborado pelo autor.

As coordenadas fracionais dos quatro átomos de ítrio e dos doze átomos de flúor por célula unitária seguem de [132]:

Quatro átomos de ítrio: $\pm(u_n; \frac{1}{4}; w_n)$ e $\pm(u_n + \frac{1}{2}; \frac{1}{4}; \frac{1}{2} - w_n)$ com $u_n = 0,367$ e $w_n = 0,58$.

Quatro átomos de flúor: $\pm(u_n; \frac{1}{4}; w_n)$ e $\pm(u_n + \frac{1}{2}; \frac{1}{4}; \frac{1}{2} - w_n)$ com $u_n = 0,528$ e $w_n = 0,601$.

Oito átomos de flúor: $\pm(u_n; v_n; w_n)$; $\pm(u_n; \frac{1}{2} - v_n; w_n)$; $\pm(\frac{1}{2} + u_n; v_n; \frac{1}{2} - w_n)$; $\pm(\frac{1}{2} + u_n; \frac{1}{2} - v_n; \frac{1}{2} - w_n)$; com $u_n = 0,165$; $v_n = 0,060$ e $w_n = 0,363$.

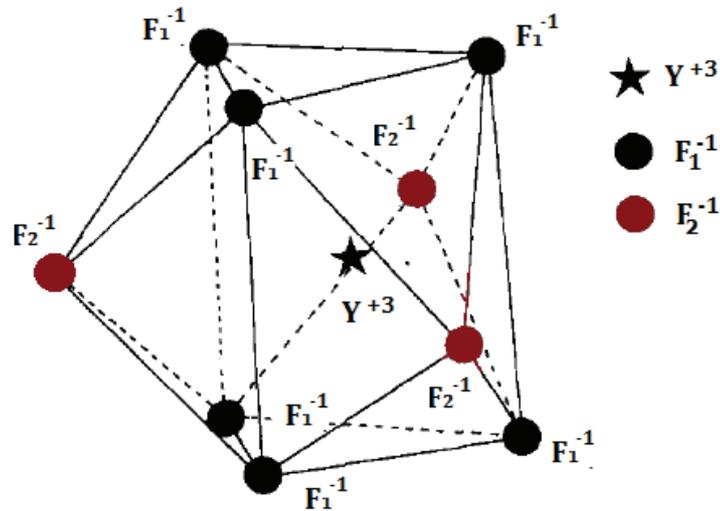
Onde as coordenadas dos átomos podem ser obtidas multiplicando cada coordenada fracional pelo respectivo parâmetro da célula unitária naquela direção, ou seja, $x_n = a \cdot u_n$, $y_n = b \cdot v_n$ e $z_n = c \cdot w_n$.

A partir das coordenadas de cada um dos íons que compõe a célula unitária, podemos determinar uma base da célula unitária, constituída por um íon de ítrio com nove íons de flúor como vizinhos mais próximos, formando um prisma tricápede distorcido. Seis dos átomos de flúor F_1^{-1} estão nos vértices do prisma trigonal irregular, enquanto que os outros três F_2^{-1} estão localizados opostos às faces laterais retangulares; o íon de ítrio Y^{3+} é localizado no centro, como mostra a **Figura 2.13**, adaptada da fonte [142]:

Na estrutura mostrada na **Figura 2.13**, os íons F^{-1} ocupam dois sítios não equivalentes, com os íons F_1^{-1} ocupando o sítio com simetria (4)c e os íons F_2^{-1} ocupando o sítio (8)d.⁷ Os íons de Y^{3+} também ocupam sítios com simetria (4)c. Como o YF_3 pertence ao grupo Pnma com quatro fórmulas atômicas por célula unitária, é previsto que surjam 48 modos de vibração, onde 45 são modos de vibração óptica e 3 são acústicos. As simetrias dos modos de vibração óptica são calculadas com a ajuda da usual análise de teoria de grupo no centro da zona de Brillouin. Dentre os 45 modos de vibração óptica, apenas 24 são modos ativos em Raman ($7A_g$, $5B_{1g}$, $7B_{2g}$, $5B_{3g}$) [142]. Na **Tabela 2.4** são resumidas as simetrias dos sítios e os respectivos modos normais de vibração no centro da zona de Brillouin [142].

Figura 2.13: Construção geométrica formada entre os nove vizinhos mais próximos do íon de Y^{3+} . Os nove vizinhos são íons de F^{-1} formando um prisma tricápede irregular com o íon de Y^{3+} no centro.

⁷ O número entre parênteses indica a multiplicidade de cada sítio na célula unitária.



Fonte: Rotereau (1993) [142], adaptado pelo autor.

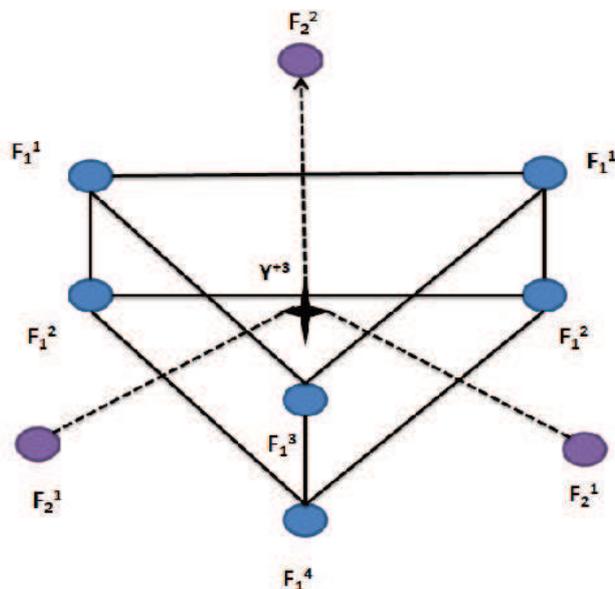
Tabela 2.4: Simetrias dos sítios dos íons que formam a estrutura YF_3 e seus respectivos modos normais de vibração no centro da zona de Brillouin.

Íon	Sítios de simetria	Representações irreduzíveis
Y^{3+}	(4)c	$2A_g + B_{1g} + 2B_{2g} + B_{3g} + A_u + 2B_{1u} + B_{2u} + 2B_{3u}$
F_1^{-1}	(4)c	$2A_g + B_{1g} + 2B_{2g} + B_{3g} + A_u + 2B_{1u} + B_{2u} + 2B_{3u}$
F_2^{-1}	(8)d	$3A_g + 3B_{1g} + 3B_{2g} + 3B_{3g} + 3A_u + 3B_{1u} + 3B_{2u} + 3B_{3u}$

Fonte: Rotereau (1993) [142], adaptado pelo autor.

O arranjo descrevendo as distâncias interatômica entre os íons é mostrado na **Figura 2.14**, enquanto os valores das distancias são computados na **Tabela 2.5** e mostram que os oito vizinhos mais próximos estão em distâncias que variam entre 2,281 Å [$Y^{3+} - F_1^{-1}$] e 2,310 Å [$Y^{3+} - F_2^{-1}$] [133]. A distância do nono vizinho [$Y^{3+} - F_2^{-2}$] está entre 2,538 Å [133] e 2,60 Å [132]. Portanto, o número de coordenação do Y^{3+} é $N_c=9$. As distâncias entre os íons de flúor vizinhos mais próximos variam entre 2,526 Å [$F_1^{-2} - F_2^{-1}$] e 2,932 Å [$F_1^{-3} - F_2^{-1}$] [133].

Figura 2.14: Distância dos vizinhos mais próximos entre os íons de $Y^{3+} - F^{-1}$ e entre os íons de $F^{-1} - F^{-1}$.



Fonte: Elaborado pelo autor.

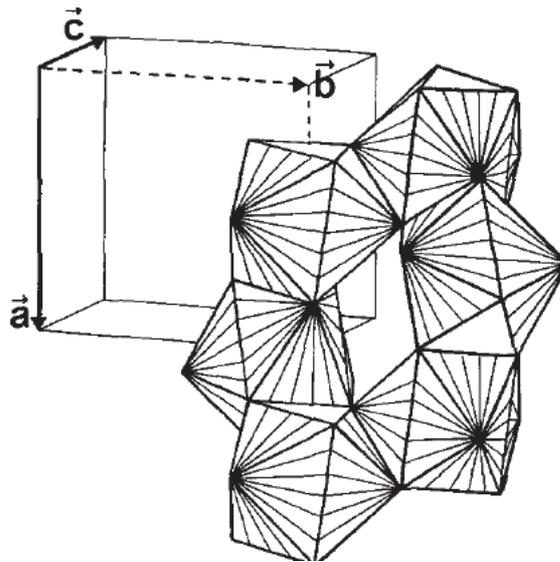
Tabela 2.5: Distância dos vizinhos mais próximos entre os íons de Y^{+3} - F^{-1} e entre os íons de F^{-1} - F^{-1} .

Íons vizinhos Y^{+3} - F^{-1}	Distância interatômica em Å	Íons vizinhos F^{-1} - F^{-1}	Distância interatômica em Å
Y^{+3} - F_1^3	2,287	F_1^3 - F_1^1	2,578
Y^{+3} - F_1^1	2,281	F_1^3 - F_2^1	2,932
Y^{+3} - F_1^4	2,282	F_1^1 - F_1^1	2,546
Y^{+3} - F_2^2	2,538	F_1^1 - F_2^2	2,771
Y^{+3} - F_1^2	2,299	F_1^1 - F_1^2	3,363
Y^{+3} - F_2^1	2,310	F_1^1 - F_2^1	2,601
		F_1^4 - F_1^2	2,818
		F_1^4 - F_2^1	2,762
		F_1^2 - F_2^1	2,526

Fonte: Cheetham (1974) [133], adaptado pelo autor.

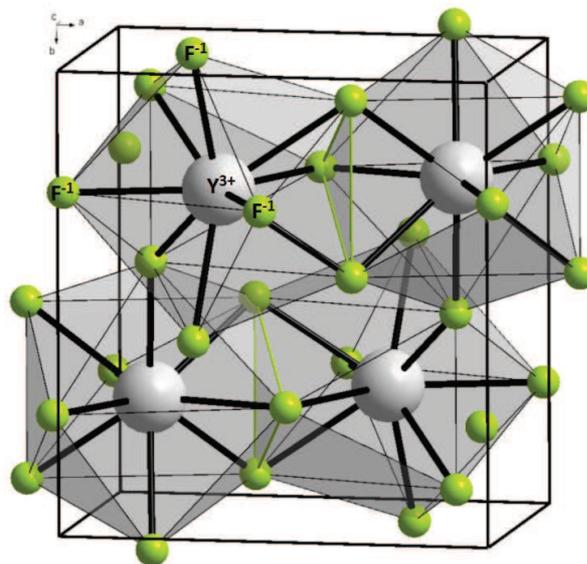
Seis prismas tricápedes, como esboçado na **Figura 2.13**, ligam-se e formam um círculo com quatro deles ligados pelas faces, enquanto os dois restantes ligam-se pelos lados (arestas), como mostra a **Figura 2.15** [142]. Uma célula unitária ortorrômbica é constituída de apenas quatro dos seis prismas que formam o círculo [142] na **Figura 2.15**, como mostrado na **Figura 2.16** [143].

Figura 2.15: Círculo formado por seis prismas tricápedes.



Fonte: Rotereau (1993) [142].

Figura 2.16: Célula unitária ortorrômbica constituída por quatro prismas tricápedes dos seis que formam o círculo como mostrado **Figura 2.15**.



Fonte: Orci (2009) [143], adaptado pelo autor.

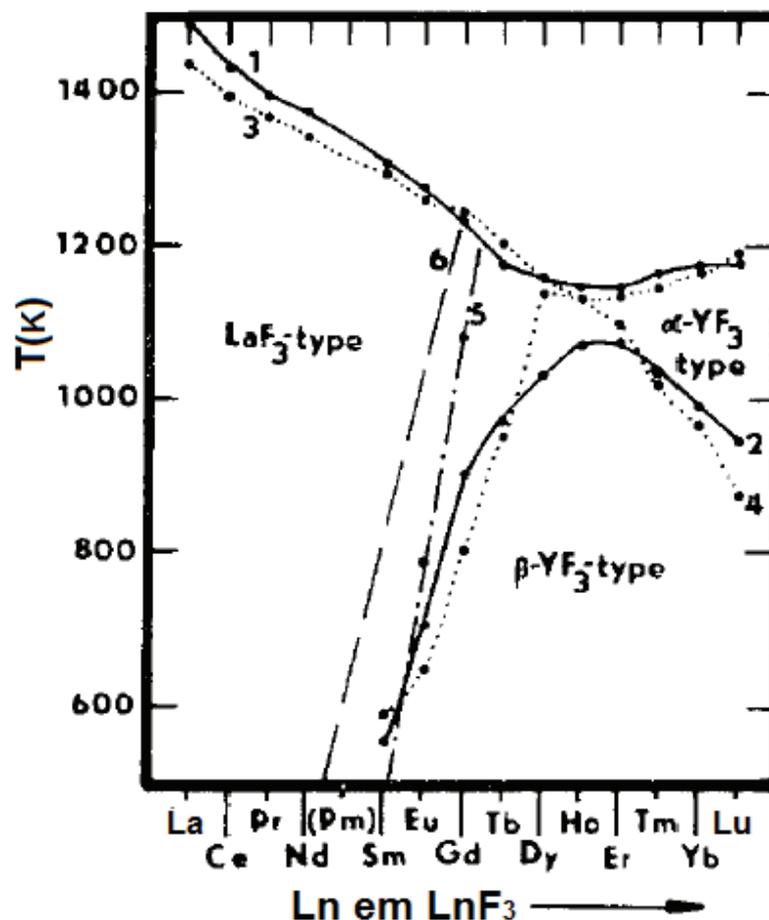
2.4 Influência do oxigênio no polimorfismo: Transições de fase em elevadas temperaturas dos LnF_3 (Ln = La ao Lu, com ênfase no Y).

A finalidade dessa seção é conhecer um pouco mais sobre os trifluoretos de lantanídeos (principalmente o YF_3) em relação as suas características isomórficas, que são importantes do ponto de vista de sistemas dopantes. Por exemplo, para o YF_3 dopado com Érbio, independente do percentual de Er^{3+} no sistema, não haverá mudanças significativas na sua estrutura, pois em temperatura ambiente eles são isoestruturais à estrutura centro simétrica ortorrômbica com grupo espacial Pnma (D_{2h}^{16}). No entanto, em altas temperaturas, forma-se a estrutura hexagonal com grupo espacial p3m1 , conhecido como $\alpha\text{-YF}_3$. Portanto, feita uma medida de difração de raios X, com o intuito de identificar a estrutura do cristal, ocorrerão apenas ligeiros deslocamentos na posição angular dos picos no padrão de difração como função da concentração de Érbio. Isso é atribuído ao fato que o raio do íon Er^{3+} (0,88 Å) é ligeiramente menor que o do Y^{3+} (0,90 Å). Também, as características polimórficas desses sistemas são importantes, pois, em elevadas temperaturas, esses sistemas tendem a trocar a fase estrutural, e como tratamento térmico em elevadas temperaturas é usualmente aplicado nos LnF_3 , fazer uma breve revisão dos resultados descritos na literatura sobre essa questão é fundamental para esse trabalho e para trabalhos futuros com sistemas de LnF_3 , com ênfase no YF_3 .

Além da estrutura centro simétrica ortorrômbica com grupo espacial Pnma (D_{2h}^{16}), o YF_3 apresenta polimorfismo e é termicamente instável a elevadas temperaturas [144-151]. Thoma e Bruton [144] foram os primeiros a estudar sistematicamente o polimorfismo dos trifluoretos de lantanídeos [151]. Eles observaram que os trifluoretos de lantanídeos, LnF_3 ($\text{Ln} = \text{do Sm até o Lu, Y}$), sofrem dimorfismo em alta temperatura: do SmF_3 até o HoF_3 são isoestruturais (isomórficos) com a estrutura tipo tisonita (*tysonite-type structure*) enquanto que do ErF_3 até o LuF_3 são isoestruturais com a estrutura hexagonal e grupo espacial hexagonal p3m1 , semelhantes a do $\alpha\text{-UO}_3$, conhecida como $\alpha\text{-YF}_3$ [149, 151]. No entanto, a contaminação por oxigênio encontrada nas amostras de Thoma e Bruton, como descrito na seção experimental de seu trabalho [144] (sendo em torno de 300 ppm), influenciou na formação da estrutura, formando não mais LnF_3 , mas sistemas intermediários entre trifluoretos de lantanídeos (LnF_3) e óxido-fluoretos de lantanídeos ($\text{LnO}_x\text{-F}_{3-2x}$), com $0 \leq x \leq 0,2$ [4, 149-151]. A contaminação por oxigênio fez com que medidas da temperatura de transformação de fase polimórfica (ou transição de fase estrutural) e fusão divergissem entre as várias medidas encontradas na literatura [144-147, 152-159]. Algumas dessas divergências

podem ser observadas no diagrama de temperatura de transição de fase e fusão dos LnF_3 , encontrado no trabalho de Sobolev *et al.* [149], **Figura 2.17**:

Figura 2.17: Dados na literatura sobre temperaturas de transição de fase dos trifluoretos de lantanídeos.

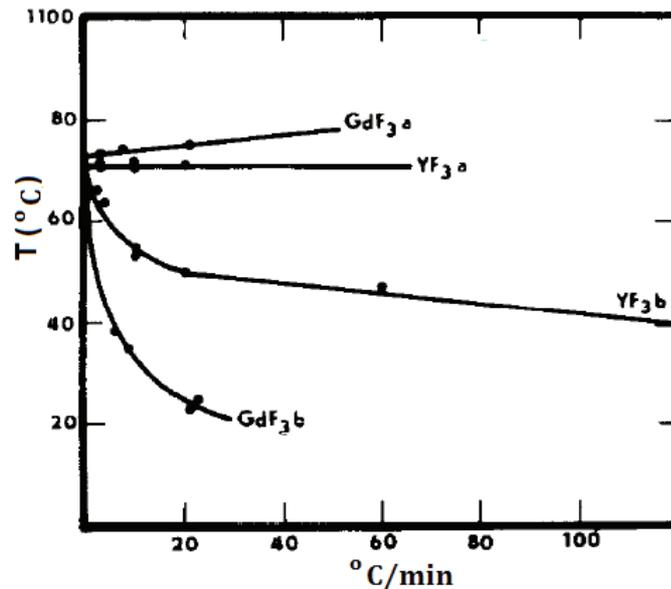


Fonte: Sobolev (1976) [149], adaptado pelo autor.

As curvas 1 e 2 na **Figura 2.17** são as retratadas no trabalho de Thoma e Bruton [144] e observa-se que os LnF_3 ($\text{Ln} = \text{Sm}$ ao Lu , Y) sofrem transição de fase polimórfica em elevadas temperaturas (acima de 800°C), como descrito no parágrafo anterior. Além disso, no diagrama (curvas 1 e 2) da **Figura 2.17**, os trifluoretos mais leves (La , Ce , Pr , Nd , Pm) não sofrem transição de fase polimórfica ao elevar a temperatura. Também, as curvas 1 e 2 descrevem que, em temperatura ambiente, para $\text{Ln} = \text{La}$ ao Pm , os LnF_3 são isomórficos, isto é, apresentam a mesma estrutura trigonal com grupo espacial $\text{P}\bar{3}\text{c1}$ (D_{3d}^4), no diagrama descrita como LaF_3 -type. Ademais, ainda em temperatura ambiente, para $\text{Ln} = \text{Sm}$ ao Lu , os LnF_3 são isomórficos a estrutura

centro simétrica ortorrômbica, com grupo espacial $Pnma (D_{2h}^{16})$ - descrita como β - YF_3 -type no diagrama. As curvas 3 e 4, na **Figura 2.17**, exibem outro diagrama, apontado no trabalho de Jones *et al.* [152], além das divergências nas temperaturas de transformação de fase polimórfica e fusão (sólido-liquido) com relação as curvas do autor [144], essas temperaturas praticamente coincidem para o Disprósio (Dy) e o Hólmio (Ho), sugerindo que possivelmente não existe temperatura de transição polimórfica para esses sistemas, ou seja, eles são monomórficos. Essas variações entre os autores [144] e [152] foram associadas à quantidade de impurezas de oxigênio em seus cristais [147, 149, 150], ou seja, os sistemas não eram LnF_3 puros, e sim um sistema binário entre as fases LnF_3 - Ln_2O_3 (Ln_2O_3 , óxido de lantanídeos). No entanto, a curva 6, na **Figura 2.17**, é o resultado de estudos dos autores [147, 155], onde um tratamento térmico de superaquecimento com um fluxo de ácido fluorídrico, HF, tem sido usado com o intuito de remover toda a impureza de oxigênio do sistema, portanto, os cristais LnF_3 produzidos dessa forma foram o mais puro possíveis. Logo, os resultados desses trabalhos são mais confiáveis quando se trata do estudo de transformação de fase polimórfica e fusão. A curva 6, considerando baixa temperatura, limita que os LnF_3 isomórficos a estrutura trigonal, com grupo espacial $P\bar{3}c1 (D_{3d}^4)$, são na verdade $Ln =$ do La ao Nd. Todos esses resultados foram discutidos no trabalho dos autores da ref. [149], que mostraram as variações no comportamento da temperatura de fusão e transição polimórfica com o percentual de oxigênio, através do estudo de diagramas de misturas químicas binárias, LnF_3 - Ln_2O_3 , para os lantanídeos $Ln = Gd, Tb, Ho, Er, e Y$. Uma conclusão bastante importante foi que o TbF_3 , DyF_3 e HoF_3 são monomórficos em baixa concentração de oxigênio (com menos de 5 mol% de Ln_2O_3), confirmando o resultado sugerido por Jones e Shand [152], e que o comportamento polimórfico desses trifluoretos é na verdade associado a solução sólida LnO_x - F_{3-2x} [149]. Outros resultados importantes foram às variações nas temperaturas de transformação polimórfica em função da taxa de aquecimento do sistema, como são expostos na **Figura 2.18** [149]:

Figura 2.18: Dependência das taxas de (a) aquecimento e (b) resfriamento das medidas de temperatura das transformações polimórficas hexagonal $p3m1$ (α -YF₃) \leftrightarrow ortorrômbica $Pnma$ (D_{2h}^{16}) (β -YF₃) para GdF₃ (0,005 peso% de oxigênio) e YF₃ (0,010-0,045 peso% de oxigênio).

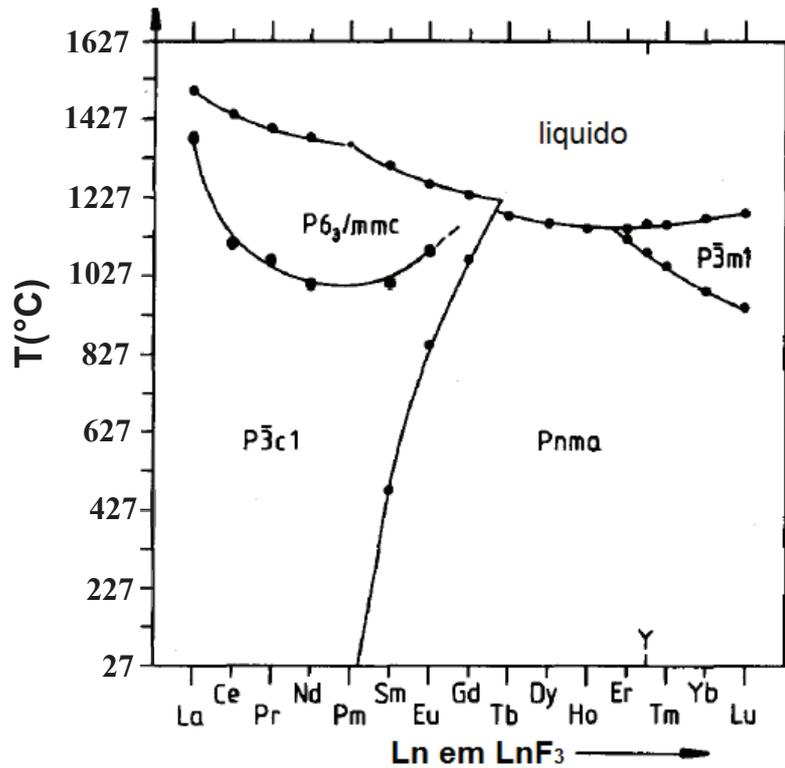


Fonte: Sobolev (1976) [149], adaptado pelo autor.

Resultados mais confiáveis (com baixa contaminação de oxigênio) sobre as temperaturas de transição polimórfica e fusão são resumidos no diagrama da **Figura 2.19** [151], onde tal diagrama é baseado não só a partir dos resultados desse trabalho [151], mas também dos resultados de outros autores [145-150, 155]. As informações no diagrama da **Figura 2.19** confirmam vários resultados obtidos por Sobolev *et al.* [149], que os trifluoretos TbF₃, DyF₃ e HoF₃ são monomórficos em concentrações relativamente desprezíveis de contaminação de oxigênio. Observa-se também na **Figura 2.19** o polimorfismo dos trifluoretos em alta temperatura, do ErF₃ ao LuF₃ são isoestruturais, com o grupo espacial hexagonal $p3m1$, conhecido como α -YF₃ [149, 151], essa transição de fase é rotulada como de primeira ordem [151]. É descrito também que em temperatura ambiente, do LaF₃ ao NdF₃ são isoestrutural com a fase estrutural trigonal, com o grupo espacial $P\bar{3}c1$ (D_{3d}^4), e do Sm ao Lu, são isoestrutural com a fase estrutural centro simétrica ortorrômbica e grupo espacial $Pnma$ (D_{2h}^{16}). Além dessas informações, como pode ser visto no diagrama da **Figura 2.19**, há também uma

transição de fase de segunda ordem para os trifluoretos do LaF_3 ao GdF_3 para a estrutura hexagonal $P6_3/mmc$, e transição de primeira ordem da estrutura $Pnma$ (D_{2h}^{16}) para $P\bar{3}c1$ (D_{3d}^4), para os trifluoretos do SmF_3 ao GdF_3 .

Figura 2.19: Regiões de estabilidade para as diferentes fases dos trifluoretos terras raras com alta pureza.



Fonte: Greis (1985) [151], adaptado pelo autor.

Com base nos resultados de Greis e Cader [151], a **Tabela 2.6** exibe alguns valores dessas temperaturas de transições para os trifluoretos de lantânio (LaF_3) e ítrio (YF_3), que são os dois sistemas de maior interesse no nosso grupo de pesquisa. No entanto, as temperaturas de transições dos outros LnF_3 podem ser obtidas na mesma referência [151]. Outros valores de temperatura de transformação polimórfica foram também obtidos para o YF_3 , tais como: 1045 °C [156], 1050 °C [152], 1052 °C [144, 159], 1065 °C [157], 1077 °C [146] e 1070 °C [150]. Tais divergências nesses valores são relacionadas à contaminação de oxigênio, como reportado nos parágrafos anteriores.

Tabela 2.6: Temperaturas de transição de fase para os trifluoretos de Lantânio (LaF₃) e Ítrio (YF₃).

LnF ₃	Ponto de fusão (°C)	Transição de primeira ordem (°C)	Transição de segunda ordem (°C)
YF ₃	1162	1082	
LaF ₃	1500		início = 802 até o máximo = 1377

Fonte: Elaborado pelo autor.

2.5 Técnicas analíticas

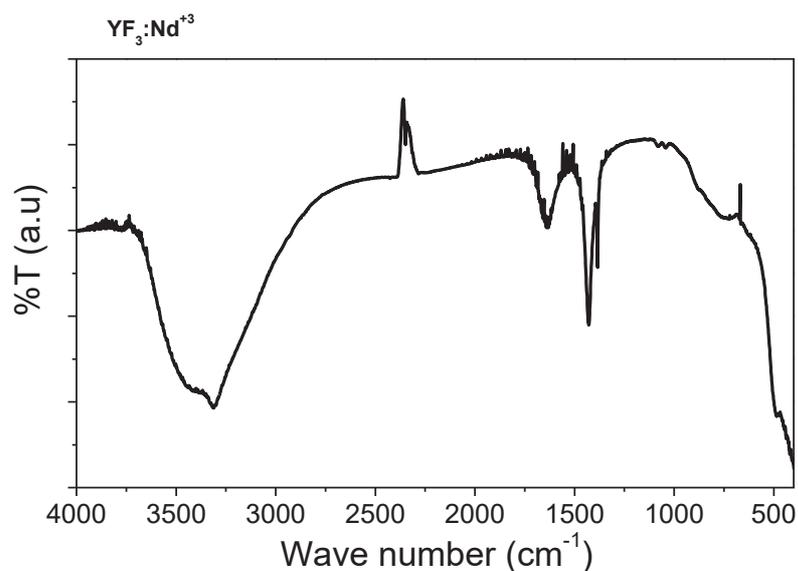
2.5.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

As três regiões do infravermelho são as seguintes: **Infravermelho próximo** - de 0,7 μm até 2,5 μm ; **Infravermelho médio** - de 2,5 μm a 25 μm ; e **Infravermelho distante** - de 25 μm até 1000 μm . O FTIR mede a absorção de fótons com frequências específicas que caracterizam as ligações químicas e são correspondentes ao tipo de ligação ou grupo de átomos em materiais líquidos e sólidos. O objetivo da medida de FTIR é determinar as variações na intensidade de um feixe de radiação comparando a intensidade incidente e a transmitida em função do comprimento de onda ou frequência (ou número de onda), onde essas variações podem ser mais bem definidas como *transmitância*, que é a razão da intensidade da luz depois de interagir com a amostra pela intensidade daquela incidente (princípio da lei de Beer-Lambert) [160, 161]. As variações na intensidade em função da frequência são relacionadas às excitações das ligações químicas e são específicas para o tipo de ligação e o grupo de átomos envolvidos na vibração, já que a movimentação dos átomos das moléculas causa variações na distribuição de cargas moleculares, gerando mudanças no dipolo elétrico e, conseqüentemente, criam um campo elétrico. A frequência da radiação incidente absorvida tem mesma frequência do campo elétrico criado pela movimentação dos átomos das moléculas [162, 163].

Nos nossos resultados, os espectros de FTIR foram registrados usando um espectrofotômetro Shimadzu IR Pretige-21, com o programa de aquisição configurado no modo estático em 100 acumulações. As medidas foram tomadas com o eixo vertical representando a transmitância e o horizontal o número de onda com intervalo entre 400–

4000 cm^{-1} como descrito na **Figura 2.20**. Usamos a técnica de pastilha de brometo de potássio (KBr) para formar os discos utilizados nas medidas. Para esses foram misturados 0,3 mg da amostra em pó com 150 mg de KBr, ou valores aproximados, mantendo uma razão amostra/KBr = 2/1000. Devido à característica higroscópica do KBr, este foi mantido em uma estufa em temperatura adequada para evitar a absorção de água durante o contanto com o meio ambiente, apenas sendo retirado da estufa durante o procedimento de mistura do KBr com as amostras. Os procedimentos de pesagens e misturas do KBr com as amostras, até o processo de formação das pastilhas e medidas, foram feitos de forma eficiente para evitar o contato das pastilhas com o ambiente, minimizando a absorção de água das misturas. Os seguintes acessórios e materiais foram utilizados para a preparação das pastilhas:

Figura 2.20: Espectro de FTIR da amostra em pó $\text{YF}_3:\text{Nd}^{3+}$.



Fonte: Elaborado pelo autor.

- KBr, grau espectroscópico (P/N 202-34141).
- Espátulas, balança (com precisão de 4 casas decimal) e etanol.
- Almofariz e pistilo, onde misturamos a amostra ao KBr para obter uma distribuição uniforme entre as concentrações misturadas.
- Molde para pastilhas (P/N 202-32010).

- Prensa hidráulica (P/N 200-64175). Mantivemos a mistura pressionada a 60 atm de 5 a 10 min.

As medidas de FTIR foram usadas para determinar os grupos de átomos ou moléculas adsorvidas na superfície, como também aqueles que constituem ligações atômicas e fazem parte da fase estrutural das partículas cristalinas formadas nas amostras produzidas nesse trabalho.

2.5.2 Difração de raios X (DRX)

Difração de raios X (DRX) é uma ferramenta utilizada na investigação da estrutura da matéria, revelando a fase estrutural de sistemas que possuem uma organização periódica dos átomos que o constituem, conhecidos como sistemas cristalinos. Outros usos foram desenvolvidos e hoje o método também é aplicado não somente para determinação da estrutura, como também em diversos problemas de análise química, estudo de equilíbrio de fase, determinação do tamanho de partículas, como também na determinação da orientação de um cristal ou um agregado policristalino [142, 149, 150]. O DRX é uma técnica na qual um feixe de raios X incide na amostra e em seguida os raios X difratados são recolhidos por um detector. A intensidade do feixe difratado é relacionada com o ângulo entre o feixe incidente e o feixe difratado, e pode ser definida como uma função desse ângulo, no qual essa relação é usualmente conhecida como padrão de difração. O DRX pode ser visto como um perito em digitais, pois cada fase cristalina exibe um padrão de difração, que é único e diferente quando comparado a qualquer outra fase (exceto os casos de isomorfismo, porém, ainda nesses casos as posições dos picos são ligeiramente deslocadas [144, 159]), assim como a impressão digital presente em nossas mãos. Além de identificar fases cristalinas, o padrão de difração também contribui com informações sobre a natureza da cristalinidade dos cristais [76, 164, 165]. Outra importante informação é que, no geral, picos de intensidade no padrão de difração com larguras à meia altura (FWHM) muito largas podem ser associados a uma fase amorfa [166, 167]. Neste trabalho, as medidas de DRX foram feitas em um difratômetro XRD-6000 Shimadzu usando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) operando em 40 kV/30 mA. Os dados foram coletados em modo de varredura contínuo, no intervalo 2θ de 10° à 70° , com velocidade

de varredura de 2°/min. Este equipamento é do laboratório LCCMAT do Instituto de Física da UFAL.

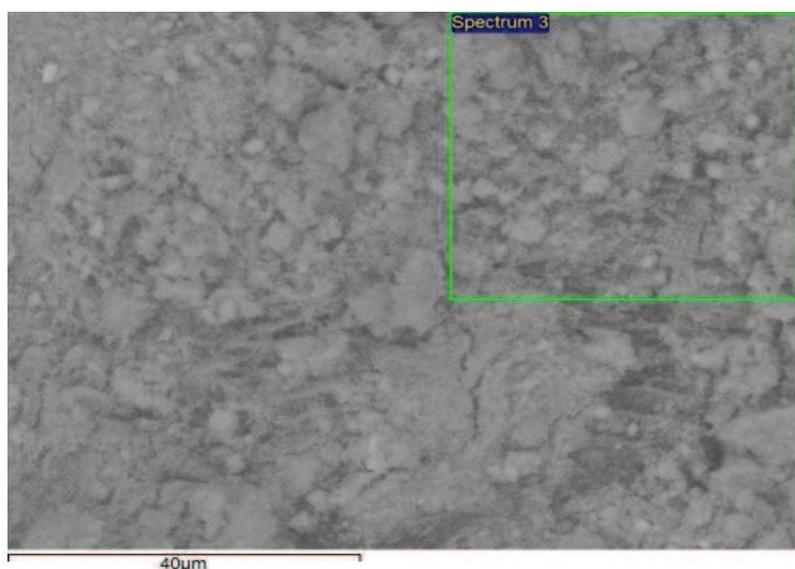
2.5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Energia dispersiva de raio X (EDX)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) providencia uma investigação da imagem da superfície de um material com alta ampliação e resolução do foco, seguindo o princípio básico de um microscópio convencional, no qual amplia uma imagem não vista a olho nu, possibilitando obter informações da superfície do material analisado, contudo, o MEV apresenta resolução espacial e foco muitas vezes superior a um microscópio tradicional [168]. Não apenas a informação topográfica do material é produzida pelo MEV, mas também informações com respeito à composição em regiões próximas a superfície do material são fornecidas quando o MEV atua em conjunto com o EDX (Espectroscopia de raios X por dispersão de energia), no qual detecta emissões de raios X de elementos individuais que fazem parte da composição e quantifica o peso percentual de cada um desses elementos presentes [169]. Portanto, o MEV em conjunto com o EDX é uma ferramenta poderosa que permite uma análise composicional e imagens da superfície das amostras com alta resolução. No MEV, a fonte de elétrons é focada (no vácuo) em uma sonda fina que direciona o feixe de elétrons para uma região específica da superfície da amostra. Quando os elétrons do feixe incidente penetram a superfície da amostra, interações ocorrem tanto entre eles e os elétrons dos átomos da composição como também com os núcleos dos átomos. Tais interações são associadas a colisões inelásticas e elásticas, respectivamente [168, 169]. Após as colisões e interações, emissões de elétrons (espalhamento) ou fótons (processo de ionização do átomo) podem resultar do material. Uma fração de elétrons ou fótons emitidos pode ser coletada por detectores apropriados. Através desse processo, a reprodução da imagem de uma região selecionada da superfície e a quantificação dos elementos presentes na composição pode ser registrada.

Neste estudo, as composições das amostras em pó foram determinadas quantitativamente usando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da Hitachi, modelo TM3000 acoplado a um espectrômetro de raios X de energia dispersiva (EDX)

Swift ED3000. Esse equipamento é do Grupo de Fotônica e Fluidos Complexos, estando lotado no laboratório de Fotônica. No procedimento de medida a vácuo, uma quantidade arbitrária de amostra em pó foi espalhada uniformemente sobre a superfície de um filme de carbono fixado a um suporte da câmara de vácuo. A região estudada foi focalizada com uma largura em torno de 90 μm (**Figura 2.21**), em que a tensão de aceleração e tempo de aquisição das medidas foram 15 kV e 30 s, respectivamente. Diversas medidas foram feitas para cada uma das amostras com o intuito de minimizar os erros nas medidas e no final obter médias mais corretas e seguras do peso percentual dos elementos presentes na composição das amostras.

Figura 2.21: Imagem da microscopia eletrônica de varredura (MEV) para amostra em pó de $\text{YF}_3:\text{Nd}^{3+}$.



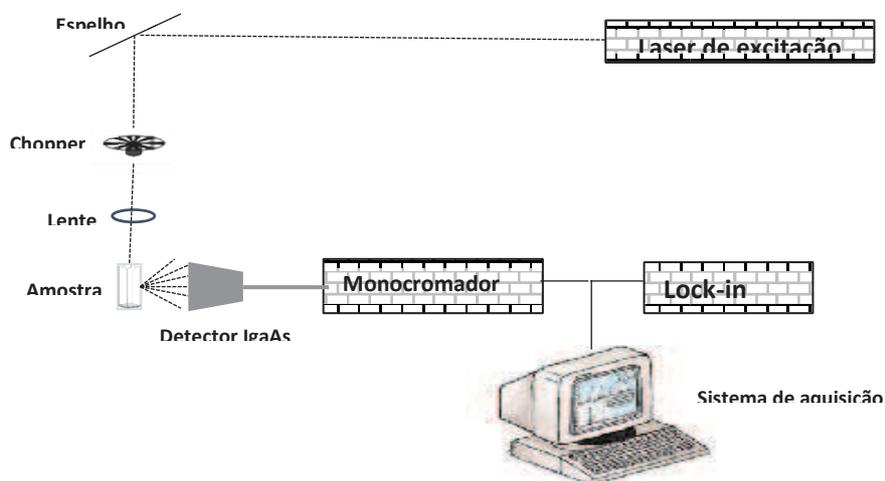
Fonte: Elaborado pelo autor.

2.5.4 Medidas de luminescência

As medidas ópticas das amostras em pó foram feitas utilizando uma fonte laser Coherent, modelo Chameleon Ultra II com comprimento de onda de excitação em 796 nm para excitar os íons de Nd^{3+} dopantes, e com potência de bombeio em torno de 150 mW. A luminescência dos íons de Nd^{3+} foi detectada na região do infravermelho através do uso de um detector InGaAs com resposta eficiente no intervalo espectral de 800 a 1700 nm, acoplado a um espectrômetro HORIBA, modelo iHR320, onde o sinal foi

amplificado por um lock-in da Stanford Research Systems, modelo SR530, e a leitura feita pelo sistema de aquisição⁸. Com o intuito de reproduzir uma análise comparativa dos espectros de luminescência das diferentes amostras produzidas, todas as medidas foram obtidas usando um arranjo experimental padronizado, onde um suporte de amostras⁹ foi projetado de forma a determinar uma posição (ou geometria) fixa para todas elas no processo de remoção e reposição das mesmas no suporte. Além disso, para cada uma das amostras, o processo de remoção e realocação no suporte e a respectiva medida foram repetidos quatro vezes, com o intuito de testar e ter confiabilidade no padrão configurado. Nas quatro repetições de medidas feitas para uma única amostra, os valores das medidas de intensidade de emissão tiveram uma variação desprezível, confirmando a confiabilidade do nosso arranjo para medidas comparativas das diferentes amostras. A **Figura 2.22** mostra a configuração do aparato experimental para as medidas de luminescência realizadas. Um chopper foi utilizado como sinal de referência. Introduzimos uma lente convergente de foco f entre a amostra e o feixe pós chopper para maximizar a intensidade do feixe de excitação na amostra.

Figura 2.22: Configuração do aparato experimental para medidas de luminescência das amostras em pó produzidas dopadas com 2 mol % de Nd^{3+} .



Fonte: Elaborado pelo autor

⁸ Computador acoplado ao sistema (monocromador + lock-in) com a função de obter e ler os dados através de programas específicos do monocromador, onde os sinais foram amplificados pelo lock-in.

⁹ As amostras em pó são introduzidas no interior de uma cubeta de vidro óptico com quatro faces polidas. Então, quando me refiro a “amostra”, na verdade estou me referindo ao sistema cubeta com a amostra em pó em seu interior. Portanto, o suporte foi feito para a cubeta ficar em uma posição fixa a cada vez que a colocávamos no suporte com as distintas amostras em seu interior.

3. Sínteses e efeitos do excesso de flúor e tratamento térmico nas propriedades estruturais e ópticas de YF₃ dopado com Nd³⁺

3.1 Síntese de submicro-nanomateriais a base de YF₃ dopados com íons de Nd³⁺

O oxigênio é a impureza mais predominante em LnF₃ e pode afetar tanto a temperatura de fusão e polimorfismo, como também a cristalinidade desses cristais. Uma reposição parcial de dois ânions de 2F⁻ por um de O²⁻ tem efeito sobre as modificações polimórficas na maioria dos LnF₃, em que hidrólise parcial conduz à formação de fases intermediárias LnO_xF_{3-2x}, com 0 ≤ x ≤ 0,2 (**Subseção 2.4.**) [149-151]. Portanto, a rota de síntese adotada nesse trabalho teve como objetivo evitar a contaminação por oxigênio, pois, como já relatado, tal contaminação influencia na formação (cristalinidade) e na estabilidade térmica da fase estrutural desejada, YF₃.

Quando as partículas cristalinas são relativamente contaminadas por ânions de oxigênio, a fase desejada YF₃ é instável e com baixa cristalinidade, e ao submetê-las a um tratamento térmico em temperaturas não tão elevadas (acima de 500 °C), essa estrutura sofre transição de fase e, conseqüentemente, deixa de ser trifluoreto de ítrio, YF₃, para ser fases intermediárias de óxido-fluoreto de ítrio, YO_xF_{3-2x} [4, 149-151], ou sofre uma transformação de fase completa para óxido de ítrio, Y₂O₃ [4]. Além disso, a baixa cristalinidade corresponde a defeitos no cristal, que podem aumentar a probabilidade de decaimentos não radiativos, ou seja, sítios de extinção (*quenching sites*) e armadilhas de defeitos de superfície (*surface defects trapping*), diminuindo as emissões fluorescentes dos TR³⁺ dopantes desses hospedeiros cristalinos [170, 171].

A rota empregada nesse trabalho é derivada daquela por precipitação homogênea [38, 46, 49] em meios de poliol (Etileno glicol, dietileno glicol e glicerol, por exemplo). Em nosso caso, o solvente poliol usado foi o etileno glicol. Processos assistidos por poliol são considerados eficientes para preparação de materiais de tamanho submicro ou nanométricos. O poliol atua como ambos, solvente e estabilizador, ligando-se a superfície das partículas em crescimento e limitando o crescimento delas, portanto,

nenhum agente de nivelamento foi necessário [38, 46]. Além disso, a rota de síntese utilizada nesse trabalho produz partículas de YF_3 com potencial aplicabilidade em sistemas biológicos, já que elas têm uma boa dispersibilidade em água [38], como também já foi demonstrado que esse material tem baixa toxicidade e excepcional biocompatibilidade com células MCF-7 de cancer de mama humano, quando os nanocristais de YF_3 são revestidos por quitosano [172]. Também, essa rota de síntese reduz de maneira eficiente a contaminação por oxigênio, de preferência por usarmos procedimentos de curto período de tempo e baixas temperaturas.

Nessa dissertação, o principal procedimento adotado para evitar a contaminação por oxigênio foi através do aumento da liberação de ânions de flúor (excesso do percussor flúor no procedimento de síntese), F^{-1} , com o intuito de melhorar a cristalinidade da fase YF_3 evitando partículas cristalinas com defeitos (devido à baixa cristalinidade) e possíveis surgimentos de vacâncias de ânions que aumentam a probabilidade da reposição de ânions de F^{-} por O^{2-} , em uma proporção de $2F^{-}$ para $1O^{2-}$ na estrutura YF_3 [149, 151].

O NH_4F foi empregado como fonte de flúor, e o excesso dessa quantidade desempenha um papel crucial na fase e cristalinidade das amostras policristalinas formadas. As amostras foram dopadas com 2 mol% de íons de Nd^{3+} , sendo esse íon escolhido porque suas propriedades espectroscópicas são bem conhecidas e eles podem atuar tanto como ativadores como sensibilizadores, ou seja, transferir e receber energia eficientemente de outras impurezas.

3.1.1 Reagentes

Foram utilizados os seguintes reagentes: Nitrato de ítrio (III) tetrahidratado ($Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$, Aldrich, 99,99%) e nitrato de neodímio (III) hexahidratado ($Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, Aldrich, 99,99%) foram selecionados como precursores terras raras (TR). Fluoreto de amônio (NH_4F , Aldrich, 99,99%) foi usado como fonte de flúor e o etileno glicol (EG) ($C_2H_6O_2$, Aldrich, 99,5%) como solvente.

3.1.2 Procedimentos de síntese

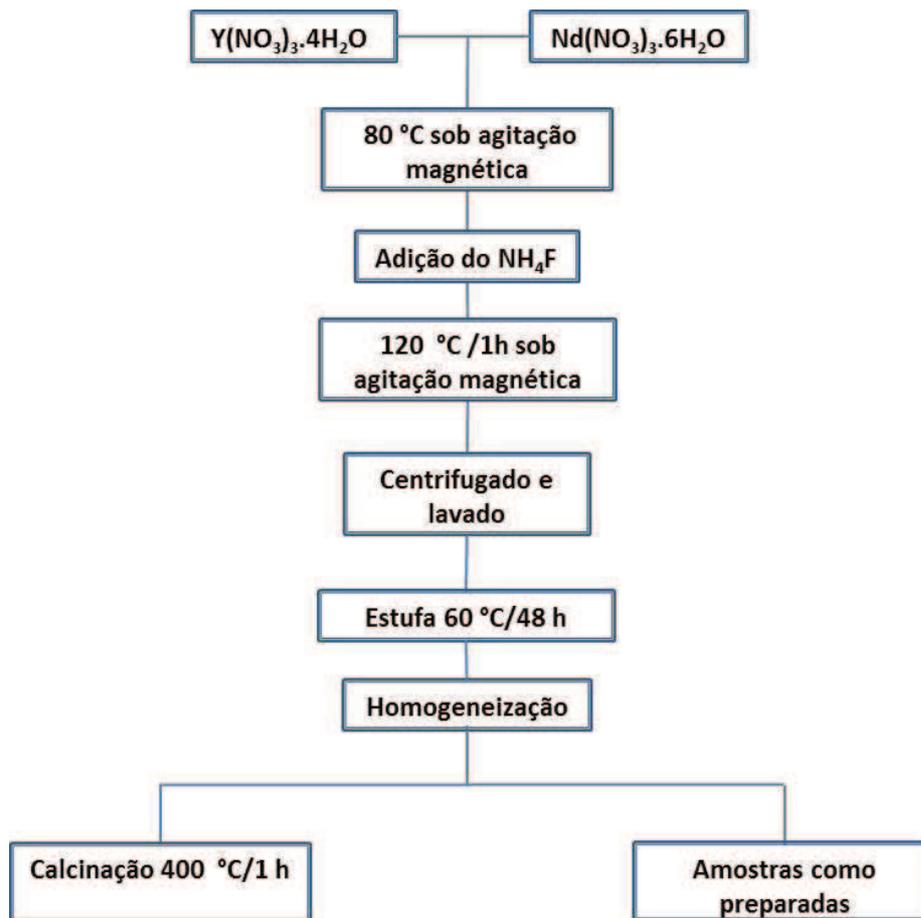
A metodologia empregada para a produção das amostras é resumida esquematicamente na **Figura 3.1**. Em um procedimento típico, medimos 20 ml de EG com um tubo *polypropylene conical* e despejamos essa quantidade no balão de fundo redondo de 125 ml, evitando molhar as bordas do balão, pois o etileno glicol é viscoso e na introdução dos reagentes, algumas quantidades podem ficar grudadas nessas bordas. Em seguida, 0,98 mmol de $Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$ e 0,02 mmol de $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ foram dissolvidos nos 20 ml de EG, aquecendo os precursores em torno de 80 °C, sob agitação magnética, para facilitar o processo de dissolução. Então, 3 mmol de NH_4F foram adicionados e a mistura foi mantida em 120 °C por 1 hora sob agitação vigorosa. Após 1 hora de reação, a solução foi deixada para resfriar naturalmente até a temperatura ambiente. Um precipitado branco foi formado e coletado por centrifugação (ver **Tabela 3.1**), lavado várias vezes com álcool etílico e água destilada para remover o EG residual. O produto resultante foi secado em uma estufa em 60 °C por 48 horas.

Tabela 3.1: Sequência metodológica para remoção do EG residual.

Velocidade (rpm)	tempo (min)	Material utilizado na lavagem
8.000	10 ± 2	Álcool etílico
9.000	10 ± 2	Álcool etílico
10.000	10 ± 2	Álcool etílico
11.000	10 ± 2	Água destilada

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 3.1: Metodologia empregada na síntese das amostras com e sem tratamento térmico. **Fonte:** autor.



Fonte: Elaborado pelo autor

O pó branco foi homogeneizado em um almofariz de ágata pressionando-o com o pistilo. O pó homogeneizado foi dividido em duas partes: uma parte foi tratada termicamente em 400 °C durante 1 hora, enquanto a outra se manteve sem TT. Rota similar foi aplicada usando outras razões molares de Y:F com o intuito de que o excesso de F⁻ prevenisse a contaminação por oxigênio durante o processo de formação do núcleo das partículas (processo de nucleação). O resumo das condições de sínteses é apresentado na **Tabela 3.2**, em que diferentes amostras foram produzidas variando a razão molar Y:Nd:NH₄F = 0,98:0,02:3+x (x = 0, 0,45, 0,9, 1,35 e 1,8), onde x = 0 corresponde aos reagentes em proporções estequiométrica. Portanto, o excesso do precursor flúor foi empregado em percentagens de 15, 30, 45 e 60%. As respectivas amostras serão referidas como 0F, 15F, 30F, 45F e 60F. Desta forma, temos um conjunto total de 10 amostras, 5 tratadas termicamente e 5 sem tratamento térmico.

Tabela 3.2: Amostras produzidas variando a razão molar Y:F, com o excesso de flúor em relação aos outros reagentes mantidos em proporção estequiométrica.

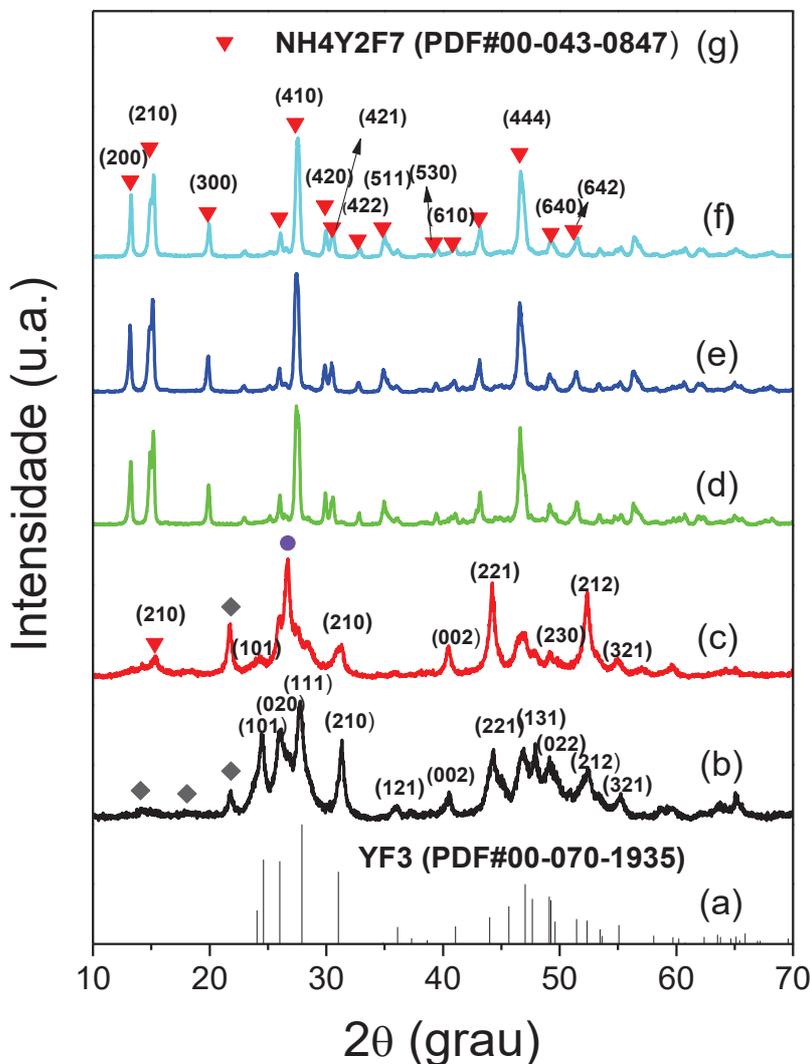
Amostra	Y(NO ₃) ₃ (mmol)	Nd(NO ₃) ₃ (mmol)	NH ₄ F (mmol)	Excess de flúor
0F	0,98	0,02	3	0
15F	0,98	0,02	3,45	15%
30F	0,98	0,02	3,90	30%
45F	0,98	0,02	4,35	45%
60F	0,98	0,02	4,80	60%

Fonte: Elaborado pelo autor

3.2 Investigação estrutural

A análise da fase estrutural das amostras dopadas com 2 mol% de Nd³⁺ foram feitas através de medidas de difração de raios X (DRX). A **Figura 3.2** mostra os padrões de difração das 5 amostras sem tratamento térmico, que foram obtidas usando as diferentes concentrações de NH₄F, com 0, 15, 30, 45 e 60% em excesso, e serão referidas como 0F, 15F, 30F, 45F e 60F, respectivamente. Os resultados mostram que quando a quantidade do excesso de NH₄F cresce, correspondendo as amostras 0F até 60F (**Figura 3.2 (b)-(f)**), mudanças na fase estrutural são observadas. Para a amostra 0F (**Figura 3.2 (b)**), produzida com os reagentes em proporção estequiométrica, os picos em 24,42° (101), 26,04° (020), 27,88° (111), 31,34° (210), 36,04° (121), 40,52° (002), 44,34° (221), 46,92° (131), 49,14° (022), 52,4° (212) e 55,24° (321) são bem indexados com aqueles do padrão da estrutura ortorrômbica YF₃ (as barras representam a estrutura ortorrômbica YF₃ (PDF # 00-070-1935), **Figura 3.2 (a)**). Ademais, os picos são relativamente largos, indicando que a amostra 0F tem baixa cristalinidade e, portanto, mais defeitos tendem a surgir nesse cristal [4, 170, 171]. Por outro lado, ainda na **Figura 3.2 (b)**, os picos em 14,06°, 18,06°, e 21,84° (losangos preenchidos em cinza) corresponde a uma fase secundária (ou espúria) presente na amostra 0F que não pôde ser identificada.

Figura 3.2: Padrões de DRX das amostras (a) estrutura ortorrômbica, (b) 0F, (c) 15F, (d) 30F, (e) 45F, (f) 60F sem TT. Barras e triângulos (preenchidos em vermelho) representam o padrão da fase ortorrômbica YF_3 e cúbica $NH_4Y_2F_7$, respectivamente.



Fonte: Elaborado pelo autor

Quando o excesso de NH_4F é 15% acima da proporção estequiométrica, correspondendo à amostra 15F (**Figura 3.2 (c)**), a fase majoritária ortorrômbica YF_3 é ainda obtida. No entanto, alguns picos indexados a fase YF_3 se tornaram mais estreitos e mais intensos quando comparados aos da amostra 0F, como é o caso daqueles nas direções dos planos $44,34^\circ$ (221) e $52,4^\circ$ (212). Isto sugere que nessas direções particulares a amostra 15F sem TT é mais cristalina (na fase YF_3) que a 0F. Por outro lado, ainda comparando o padrão da amostra 15F com aquele da 0F, os picos nas

direções $24,42^\circ$ (101), $26,04^\circ$ (020), $27,88^\circ$ (111), $31,34^\circ$ (210) e $36,04^\circ$ (121) sofreram uma forte redução, como também surgiram dois novos picos nas direções $26,7^\circ$ (círculo preenchido em roxo) e $14,88^\circ$ (triângulo preenchido em vermelho). Todas essas variações observadas quando crescido em 15% o excesso de NH_4F , mostram que apesar de ambas as amostras 0F e 15F corresponderem majoritariamente à fase ortorrômbica YF_3 , a microestrutura delas devem ser diferentes [173]. Ademais, as amostras 30F, 45F e 60F, correspondentes aos excessos de NH_4F em 30, 45 e 60% (**Figuras 3.2 (d), (e) e (f)**, respectivamente), apresentam simultaneamente uma fase única, com picos em $13,2^\circ$ (200), $14,84^\circ$ (210), $19,86^\circ$ (300), $27,36^\circ$ (410), $29,88^\circ$ (420), $30,51^\circ$ (421), $32,7^\circ$ (422), $34,83^\circ$ (511), $39,22^\circ$ (530), $40,83^\circ$ (610), $43,08^\circ$ (540), $46,58^\circ$ (444), $49,26^\circ$ (640) e $51,21^\circ$ (642), que são bem indexados àqueles do padrão de difração da fase cúbica $\text{NH}_4\text{Y}_2\text{F}_7$ (os triângulos preenchidos em vermelho representam a estrutura cúbica $\text{NH}_4\text{Y}_2\text{F}_7$ (ICSD PDF Card No.- 00-043-0847), **Figura 3.2 (g)**). É interessante notar que os dois novos picos, $14,88^\circ$ e $26,7^\circ$ (**Figura 3.2 (c)**), que surgiram com o excesso de 15% de NH_4F , têm grande possibilidade de serem vistos como sendo os picos $14,84^\circ$ (210) e $27,36^\circ$ (410), respectivamente, indexados à fase cúbica $\text{NH}_4\text{Y}_2\text{F}_7$. Tal possibilidade está relacionada ao fato que em processos de transformação de fase, alguns picos são vistos como transladados, correspondendo a uma transição de fase ocorrida [174]. Todos esses resultados indicam que o excesso de NH_4F conduz a um efeito de ligação de hidrogênio N-H-F entre os cátions NH_4^+ e os ânions F^- do YF_3 , que é o fator crítico responsável pela formação e estabilidade da estrutura $\text{NH}_4\text{Y}_2\text{F}_7$ [175]. Portanto, a transformação de fase da estrutura ortorrômbica YF_3 para a cúbica $\text{NH}_4\text{Y}_2\text{F}_7$ ocorre entre as amostras 0F até 30F, mantendo-se estável entre as amostra 30F até 60F. Felizmente, a indesejada estrutura $\text{NH}_4\text{Y}_2\text{F}_7$ pode ser facilmente decomposta na desejada YF_3 , quando aplicado um tratamento térmico em temperaturas em torno de 350°C [176].

A **Tabela 3.3** mostra o inverso da largura à meia altura (FWHM) dos picos de difração em $27,36^\circ$ associados ao plano (410), medidos a partir do padrão DRX das amostra 30F, 45F e 60F. É predito pela equação de Sherrer's [177] que o aumento de $1/\text{FWHM}$ corresponde a cristalitos (grãos) com tamanho maior e consequentemente melhor cristalinidade [4, 170]. Como pode ser visto na **Tabela 3.3**, variando de 30 até 60% o excesso de flúor (amostras 30F até 60F), o processo de crescimento tem sido melhorado e cristalitos com melhor formação foram obtidos. Portanto, a partir da

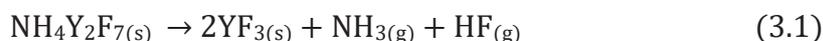
amostra 30F, quanto mais flúor é adicionado na preparação das amostras policristalinas, mais cristalinas (e na fase cúbica $\text{NH}_4\text{Y}_2\text{F}_7$) elas se tornam.

Tabela 3.3: 1/FWHM associada ao plano (410) medido a partir do padrão DRX da **Figura 3.2**, para amostras sem TT com excesso de NH_4F .

	30F	45F	60F
1/FWHM	3,414 \pm 0,006	3,617 \pm 0,003	3,756 \pm 0,009

Fonte: Elaborado pelo autor

As **Figuras 3.3 (b)-(f)** mostram os padrões DRX das amostras após o tratamento térmico em 400 °C por 1 hora. Em todos os casos foram observados picos bem definidos correspondendo unicamente à fase YF_3 . De acordo com esses dados, após o recozimento em 400 °C/1 h ocorreu a transição da fase cúbica $\text{NH}_4\text{Y}_2\text{F}_7$ para a ortorrômbica YF_3 . Este processo pode ser explicado pela reação de decomposição [174, 178, 179]:

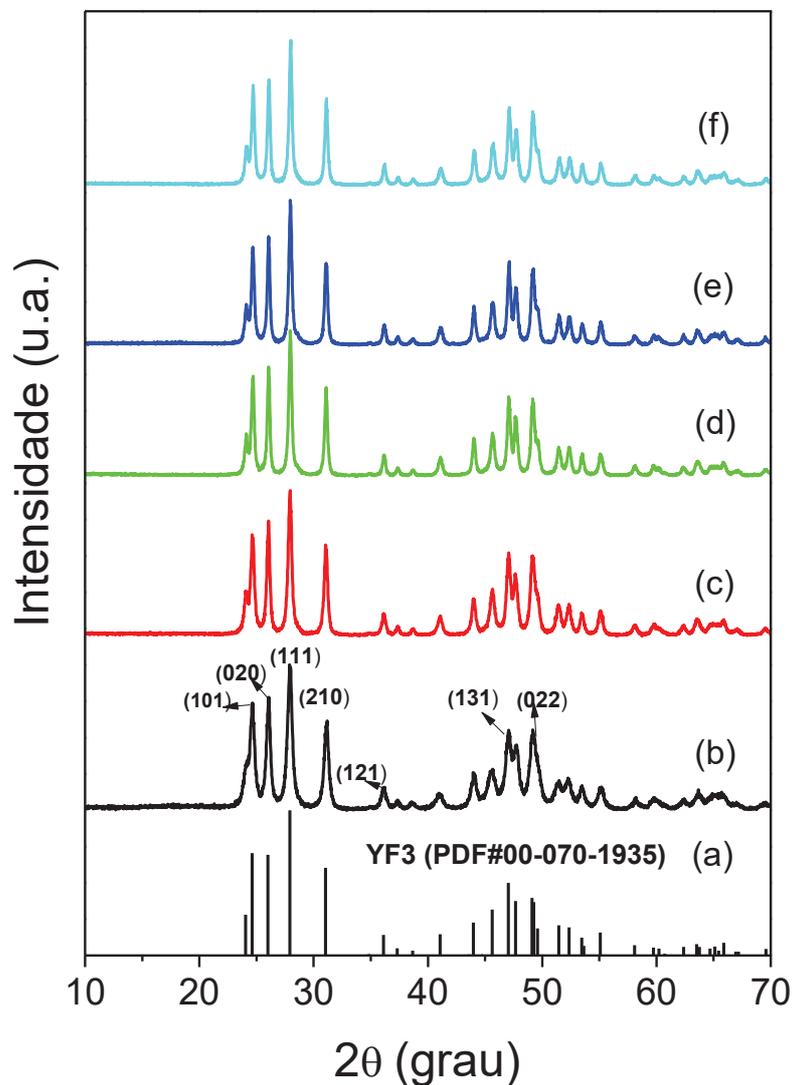


em que $\text{NH}_{3(g)}$ e $\text{HF}_{(g)}$ são gases de amônia e fluoreto de hidrogênio (ou ácido fluorídrico), respectivamente. É importante lembrar que o flúor é o mais eletronegativo dentre os elementos conhecidos, portanto, não é possível arrancar íons de flúor isolados da estrutura sólida $\text{NH}_4\text{Y}_2\text{F}_{7(s)}$, sem a presença de agentes de hidratação. Porém, impurezas como moléculas de H_2O e grupos OH^- são adsorvidos na superfície das partículas cristalinas¹⁰ formadas [44], e ao aplicar o tratamento térmico uma reação por

¹⁰ Uma partícula cristalina é usualmente obtida a partir da aglomeração de partículas cristalinas menores, usualmente chamadas de cristalitos ou grão cristalinos. Esse processo acontece devido à alta energia de superfície dessas partículas menores, que tentam reduzir sua energia livre de superfície por formar estruturas aglomeradas (*self-assembly*). Por exemplo, normalmente a morfologia resultante das submicro-nanopartículas cristalinas muda com as condições sintéticas, tal como natureza dos precursores ou solvente, tempo de preparação, temperatura, etc. No entanto, as diferenças na morfologia estão relacionadas aos diferentes processos de aglomeração dos grãos (*self-assembly*), em que esses normalmente apresentam a mesma forma.

hidrólise¹¹ entre essas impurezas e os cátions/ânions que formam a estrutura cristalina é estabelecida. A energia associada a essa reação é suficiente para dissociar a estrutura $\text{NH}_4\text{Y}_2\text{F}_7$ e ânions de F^- se combinam com os cátions de H^+ e são evaporados como gás $\text{HF}_{(g)}$.

Figura 3.3: Padrões de DRX das amostras (b) 0F, (c) 15F, (d) 30F, (f) 45F, (e) 60F tratadas termicamente em 400 °C por 1 hora. As barras em (a) representam o padrão da fase ortorrômbica YF_3 .



¹¹ Um tipo comum de hidrólise ocorre quando um sal de uma base fraca ou ácido fraco (ou os dois) é dissolvido em água. A água espontaneamente se ioniza em ânions hidróxido e cátions de hidrogênio. O sal também se dissocia em seus respectivos ânions e cátions. Um exemplo prático é a dissolução de acetato de sódio em água, que dá origem ao ânion acetato e ao cátion sódio. O íon de sódio reage pouco com os íons hidroxila, enquanto que os íons acetato se combinam com os íons de hidrogênio para produzir ácido acético.

Fonte: Elaborado pelo autor

Os valores de 1/FWHM dos picos de difração em torno de $27,88^\circ$ associados ao plano (111) (**Figura 3.3 (b)**) são mostrados na **Tabela 3.4**. A partir da amostra 0F até 30F o crescimento do valor de 1/FWHM pode ser associado ao correspondente aumento de tamanho do cristalito, que deve ser explicado pela alta liberação de ânions de flúor [44] com o crescimento do excesso de NH_4F , melhorando a cristalinidade dos cristalitos com fase estrutural YF_3 , no presente caso. Oposto a isso, cristalitos ligeiramente menores parecem ser produzidos quando variado o excesso de flúor (NH_4F) de 30 até 60% (amostras 30F até 60F). Tal resultado pode ser explicado quando voltamos aos valores da **Tabela 3.3**. Para as amostras 30F até 60F, sem tratamento térmico, mais cristalinas na fase $\text{NH}_4\text{Y}_2\text{F}_7$ elas são obtidas com o aumento do excesso de NH_4F , portanto, mais ligações de hidrogênio N-H-F devem ocorrer. Conseqüentemente, durante o processo de decomposição da fase $\text{NH}_4\text{Y}_2\text{F}_7$ para a YF_3 , maior tempo é necessário para quebrar o número de ligações N-H-F, restando menos tempo para ser gasto no processo de crescimento dos cristalitos.

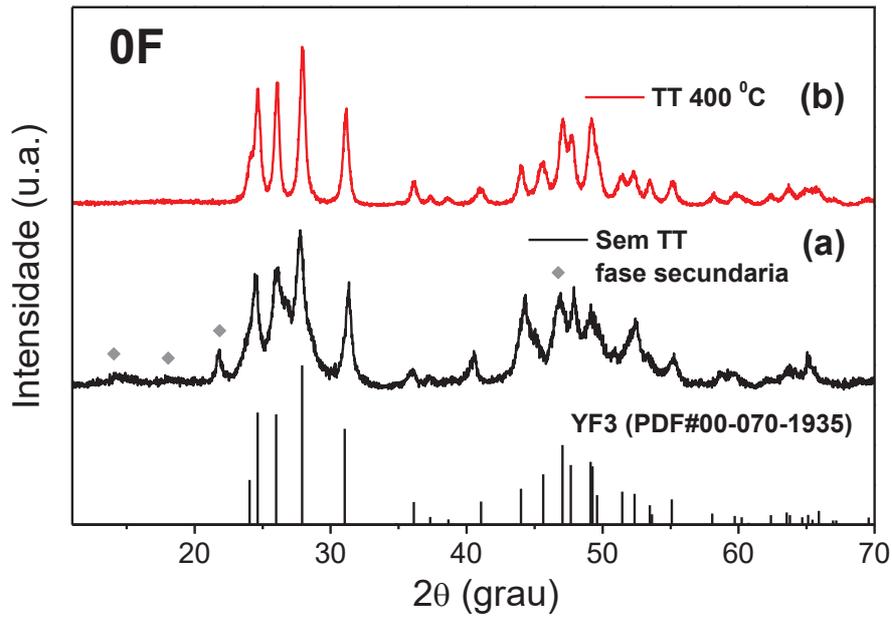
Tabela 3.4: 1/FWHM associada ao plano (111) medido a partir do padrão DRX da **Figura 3.3** para amostras com excesso de NH_4F e recozidas em 400°C por 1 hora.

	0F	15F	30F	45F	60F
1/FWHM	2,76±0,02	3,92±0,02	5,64±0,04	5,54±0,04	5,46±0,04

Fonte: Elaborado pelo autor

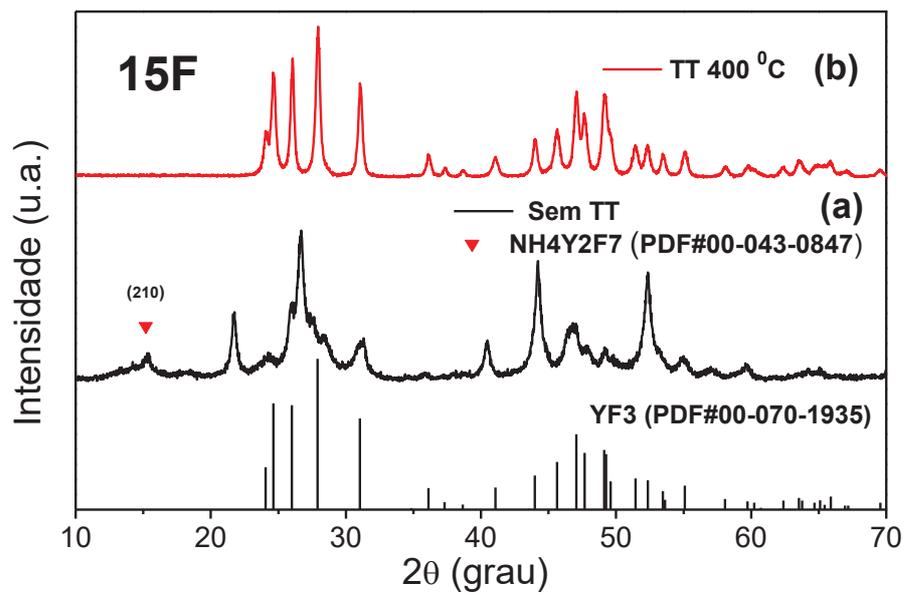
A partir das medidas de DRX, comparações entre amostras sem TT e recozidas, são apresentadas nas **Figuras 3.4** até **3.8**, correspondendo às amostras 0F, 15F, 30F, 45F e 60F, respectivamente:

Figura 3.4: Padrões de DRX das amostras (a) sem TT (b) recozida em $400^\circ\text{C}/1$ hora, produzidas com nenhum (0F) excesso de flúor (NH_4F). As barras representam o padrão da fase ortorrômbica YF_3 .



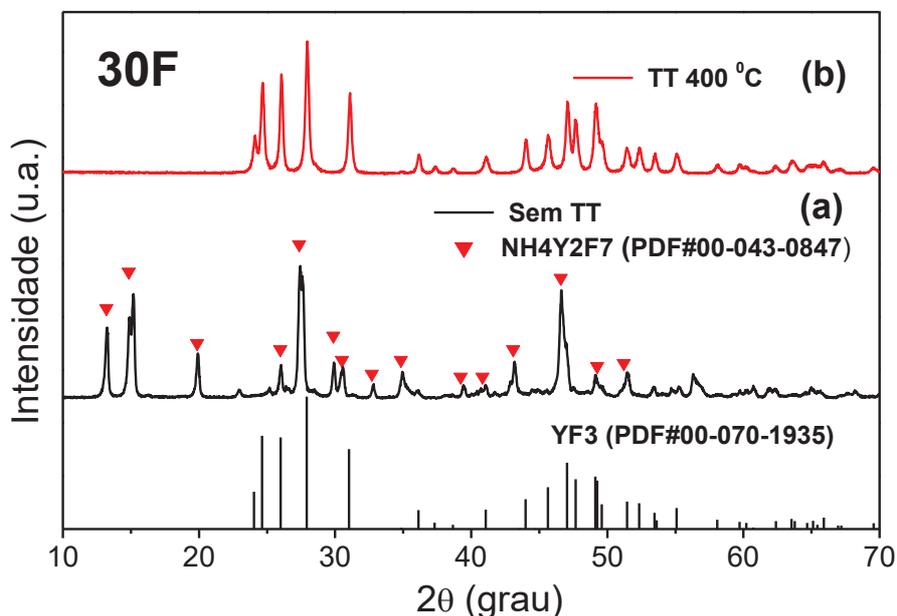
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 3.5: Padrões de DRX das amostras (a) sem TT (b) recozida em 400 °C/1 hora, produzidas com 15% (15F) em excesso de flúor (NH_4F). As barras e triângulos (preenchidos em vermelho) representam o padrão da fase ortorrômbica YF_3 e cúbica $\text{NH}_4\text{Y}_2\text{F}_7$, respectivamente.



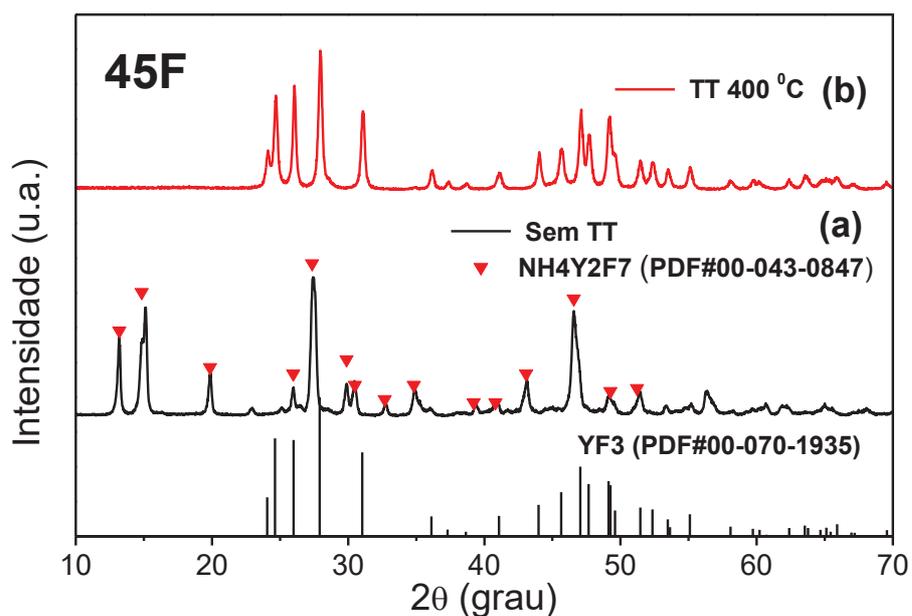
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 3.6: Padrões de DRX das amostras (a) sem TT e (b) recozida em 400 °C/1 hora, produzidas com 30% (30F) em excesso de flúor (NH₄F). As barras e triângulos (preenchidos em vermelho) representam o padrão da fase ortorrômbica YF₃ e cúbica NH₄Y₂F₇, respectivamente.



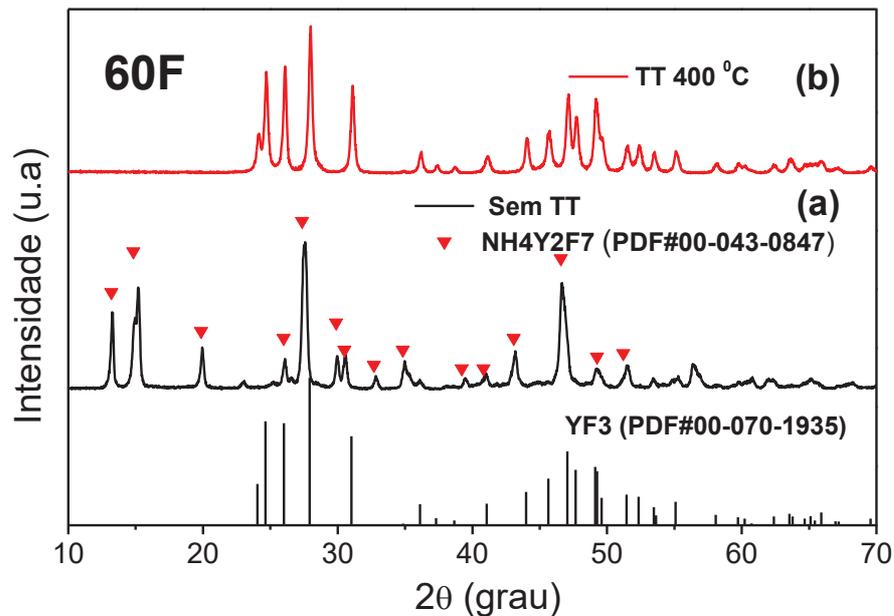
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 3.7: Padrões de DRX das amostras (a) sem TT e (b) recozida em 400 °C/1 hora, produzidas com 45% (45F) em excesso de flúor (NH₄F). As barras e triângulos (preenchidos em vermelho) representam o padrão da fase ortorrômbica YF₃ e cúbica NH₄Y₂F₇, respectivamente.



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 3.8: Padrões de DRX das amostras (a) sem TT e (b) recozida em 400 °C/1 hora, produzidas com 60% (60F) em excesso de flúor (NH₄F). As barras e triângulos (preenchidos em vermelho) representam o padrão da fase ortorrômbica YF₃ e cúbica NH₄Y₂F₇, respectivamente.



Fonte: Elaborado pelo autor

Medidas de EDX foram obtidas para quantificar o peso percentual dos átomos nas diferentes amostras. Os resultados obtidos para as amostras sem TT são apresentados na **Tabela 3.5**. Dos resultados apresentados observa-se que em adição aos componentes elementares ítrio (Y), neodímio (Nd) e flúor (F); também foram detectados o nitrogênio (N) e oxigênio (O). Observa-se que à medida que o NH₄F é acrescentado, a quantidade de nitrogênio também aumenta, estando em completo acordo com os resultados de DRX, em que mais cátions NH₄⁺ ligam-se aos ânions F⁻ da estrutura YF₃ através da ligação N-H-F, com o aumento do excesso de NH₄F. Por outro lado, a presença de oxigênio foi reduzida com o crescimento do excesso de NH₄F e este resultado é importante para demonstrar que o uso do excesso de flúor é eficiente para reduzir a presença de oxigênio nas amostras (**Tabela 3.5**). Para o conjunto de amostras tratadas termicamente, os resultados são apresentados na **Tabela 3.6**. Essas amostras apresentam uma única fase cristalina (ortorrômbica YF₃), confirmado pelas medidas de

DRX (**Figuras 3.3**), com quantidades bastante reduzidas de nitrogênio e oxigênio encontradas pelas medidas de EDX (**Tabela 3.6**). A redução na quantidade de nitrogênio para as amostras recozidas é um resultado esperado, já que durante o processo de recozimento, os gases $\text{NH}_{3(g)}$ e $\text{HF}_{(g)}$ são liberados, em acordo com $\text{NH}_4\text{Y}_2\text{F}_7(s) \rightarrow \text{YF}_3(s)$, como foi expresso pela **equação (3.1)**. Ademais, a amostra 0F, preparada com reagentes em proporção estequiométrica, apresentou ainda uma quantidade relevante de oxigênio em sua composição mesmo após o tratamento térmico, corroborando com o fato que as condições de síntese dessa amostra, não são as mais adequadas para produzir trifluoretos puros.

Tabela 3.5: Medidas de EDX quantificando as quantidades de átomos para as amostras sem TTs. Valores em peso%.

	0F	15F	30F	45F	60F
Nitrogênio	1,16±0,25	1,0±0,4	2,5±0,3	2,5±0,3	2,6±0,3
Oxigênio	3,7±0,2	3,2±0,3	1,7±0,2	1,0±0,2	1,48±0,4
Flúor	41,8±0,9	43,6±0,7	46,9±0,9	45,9±0,6	44,4±1,2
Ítrio	51,5±0,8	50,1±0,6	47,1±0,9	48,6±0,7	49,4±1,2
Neodímio	1,8±0,2	2,1±0,3	1,8±0,2	2,0±0,2	2,1±0,4

Fonte: Elaborado pelo autor

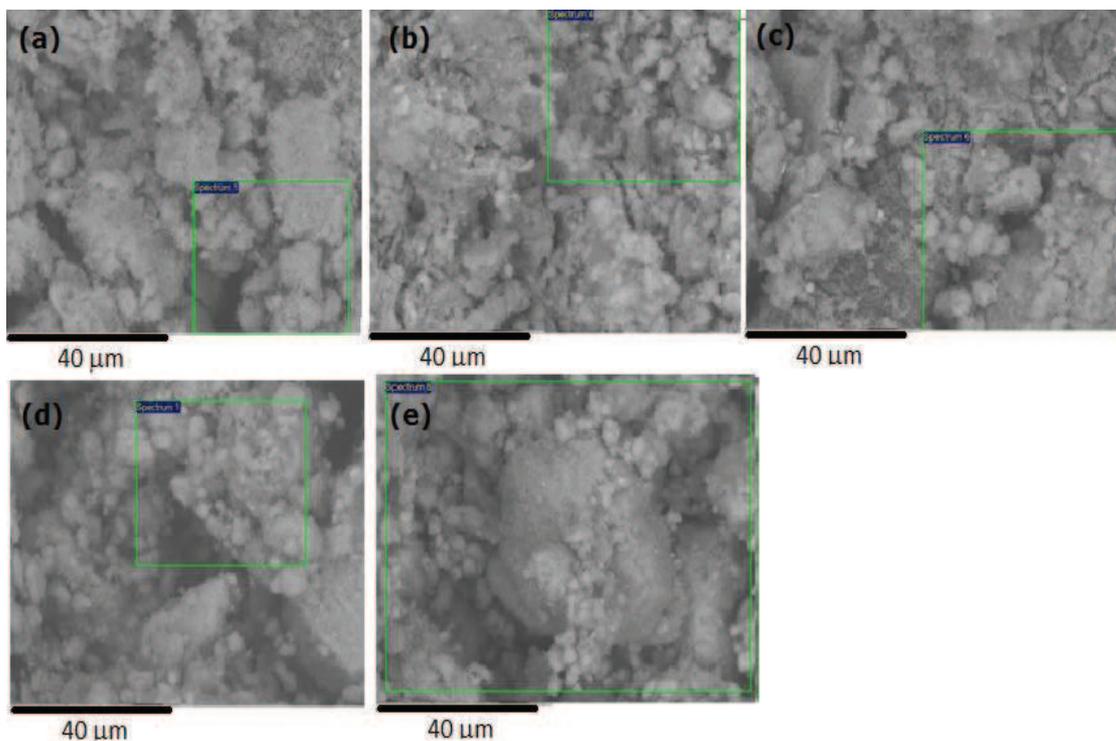
Tabela 3.6: Medidas de EDX quantificando as quantidades de átomos para as amostras recozidas em 400 °C/1 h. Valores em peso%.

	0F	15F	30F	45F	60F
Nitrogênio	0,4±0,2	0,7±0,4	0,6±0,1	0,5±0,1	0,7±0,2
Oxigênio	1,4±0,2	0,6±0,1	1,1±0,2	0,6±0,1	1,0±0,2
Flúor	45,3±0,8	43,8±0,8	44,5±0,5	43,0±0,7	43,7±0,4
Ítrio	51,2±0,9	52,9±0,8	51,7±0,6	54,0±0,7	52,9±0,5

Neodímio	1,8±0,1	2,2±0,2	2,0±0,2	2,1±0,2	1,8±0,2
-----------------	---------	---------	---------	---------	---------

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 3.9: Imagens de MEV da superfície das amostras (a) 0F, (b) 15F, (c) 30F, (d) 45F, (e) 60F sem TTs.

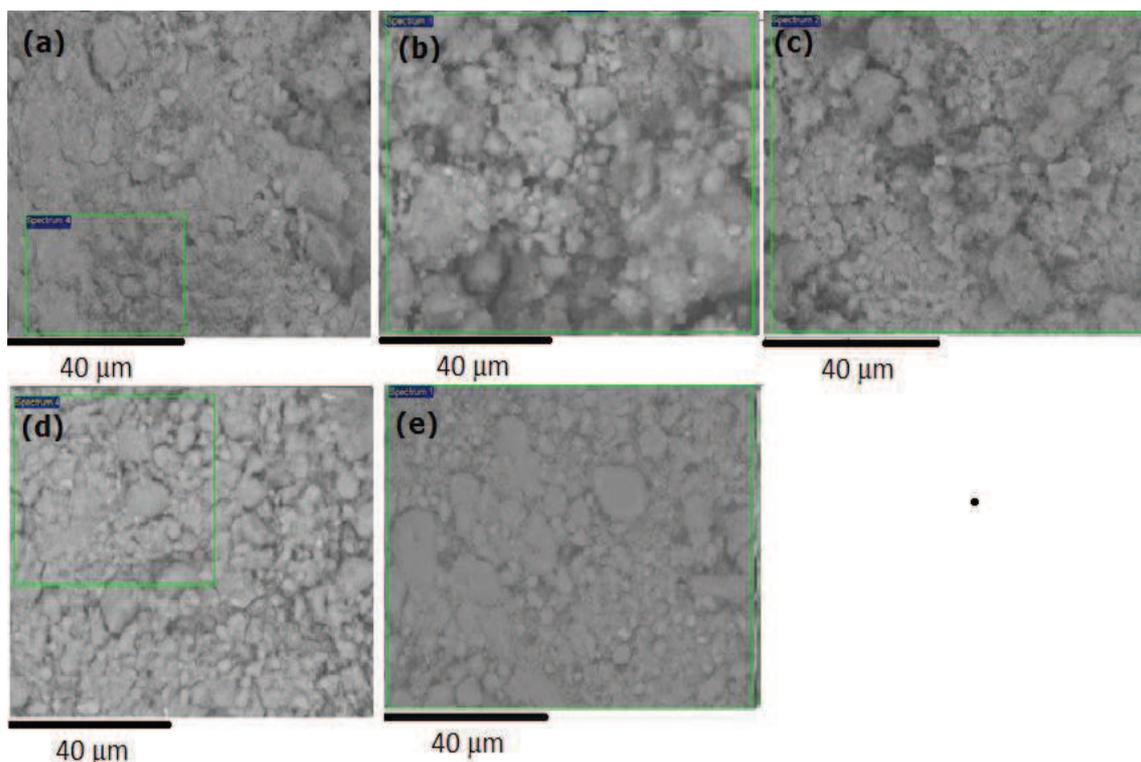


Fonte: Elaborado pelo autor

As imagens de MEV da superfície das amostras sem TT são reportadas na **Figura 3.9**. Não foram observadas diferenças significativas entre as superfícies das amostras sem TT com diferentes quantidades de excesso de flúor (NH_4F). Na **Figura 3.10** são exibidas as imagens das amostras depois do tratamento térmico. É interessante notar a diferença entre as imagens da **Figura 3.9** em relação àquelas da **Figura 3.10**. Parece que as amostras em pó sem TT ficam mais aglomeradas em determinadas regiões da superfície do filme de carbono utilizado no procedimento de medidas (**subseção 2.5.3.**), enquanto que as amostras recozidas são distribuídas de forma mais uniforme, resultando em pouca aglomeração. Embora as amostras sejam secadas após o processo de síntese, aquelas sem tratamento térmico naturalmente apresentam água ou radicais de OH devido ao próprio procedimento de sínteses. Isso deve facilitar a

aglomeração. Portanto, ao fazer o tratamento térmico e naturalmente esmagá-las novamente no almofariz, essas reduzem bastante a quantidade de impurezas, incluindo os radicais de OH e outras.

Figura 3.10: Imagens de MEV da superfície das amostras (a) 0F, (b) 15F, (c) 30F, (d) 45F, (e) 60F tratadas termicamente em 400 °C por 1 hora.



Fonte: Elaborado pelo autor

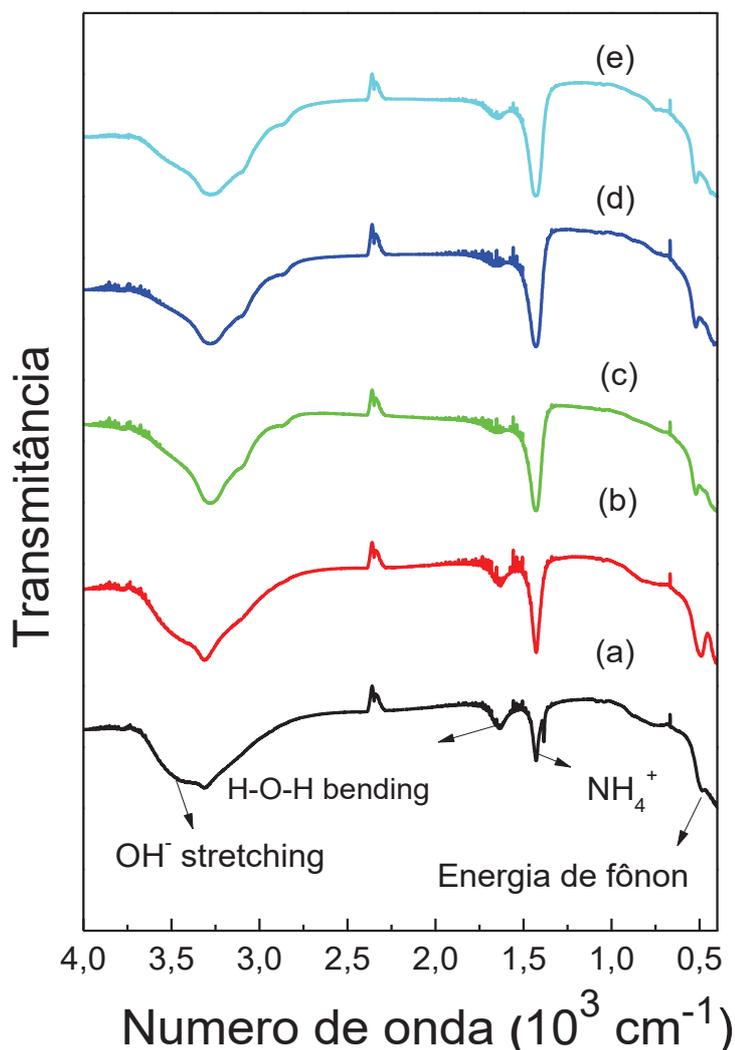
As medidas de FTIR das amostras em pó sem TT são exibidas na **Figura 3.11**. Três bandas em aproximadamente 1427, 1640 e 3375 cm^{-1} foram identificadas e podem ser relacionadas à vibração dos cátions de NH_4^+ , vibrações por flexão (*bending vibrations*) da ligação H–O–H e vibrações por estiramento (*stretching vibrations*) de grupos hidroxilas (OH), respectivamente. A relativa baixa intensidade das bandas associadas aos íons NH_4^+ para as amostras 0F e 15F (**Figura 3.11 (a) e (b)**, respectivamente) pode ser atribuída à baixa quantidade de excesso do precursor NH_4F usado nesses casos. Tais condições experimentais foram adequadas para formação da fase desejada YF_3 , porém, é provável que uma significativa quantidade de ligações N-H-F entre os cátions de NH_4^+ e ânions de F^- tenham ocorrido ou um arbitrário número de

cátions de NH_4^+ tenha sido adsorvido a superfície dos grãos cristalinos, nas mencionadas amostras. Além disso, essa suposição é reforçada pelos resultados do padrão de DRX da amostra 15F sem TT, através do surgimento do pico em $14,84^\circ$ (210) indexado a fase cúbica $\text{NH}_4\text{Y}_2\text{F}_7$ como foi mostrado na **Figura 3.2 (c)** (ou **Figura 3.5 (b)**). Por outro lado, as soluções saturadas favorecendo a formação da fase $\text{NH}_4\text{Y}_2\text{F}_7$, como no caso das amostras 30F, 45F e 60F (**Figura 3.11 (c)-(d)**), conduziram a vibrações mais intensas em torno da banda 1427 cm^{-1} em comparação com as amostras 0F e 15F. A influência dos arredores, acompanhada do crescimento do excesso de NH_4F , foi também notada ao monitorar as bandas associadas aos grupos hidroxilas. Com o aumento do excesso de flúor (NH_4F) da amostra 0F até 60F, ambas as bandas 1640 e 3375 cm^{-1} tornaram-se mais estreitas, como também houve uma ligeira redução na intensidade da banda em torno de 1640 cm^{-1} . Complementar às medidas de EDX, esses resultados demonstram que os átomos de oxigênio foram parcialmente incorporados na estrutura das moléculas de água adsorvidas na superfície das partículas, sendo sua quantidade reduzida eficientemente ao aumentar o excesso de precursor flúor. Também, é interessante notar que as bandas no intervalo de 700 até 400 cm^{-1} podem ser atribuídas a ligações moleculares do próprio cristal caracterizando sua energia de fônon [4].

Os efeitos causados pelo tratamento térmico foram também investigados por FTIR e são apresentados na **Figura 3.12**. A mudança mais notável ocorreu para a banda em 1427 cm^{-1} , atribuída às vibrações dos cátions NH_4^+ , tendo uma redução forte, quase desaparecida por completo, em todas as amostras recozidas. Portanto, o recozimento térmico foi capaz de transformar a fase cúbica $\text{NH}_4\text{Y}_2\text{F}_7$ na desejada fase ortorrômbica YF_3 , com desprezíveis traços de íons NH_4^+ possivelmente adsorvidos na superfície das partículas policristalinas. Este resultado corrobora com a quebra da ligação N-H-F por remover os cátions NH_4^+ através da liberação de gás $\text{NH}_{3(g)}$, suposto para as amostras 30F, 45F e 60F de acordo com os valores da largura a meia altura, $1/\text{FWHM}$, reportados na **Tabela 3.4**. Além do mais, as bandas em 1640 e 3375 cm^{-1} também sofreram uma forte redução, provavelmente porque as moléculas de água e os correspondentes grupos hidroxilas foram eficientemente eliminados com o recozimento em $400\text{ }^\circ\text{C}/1\text{h}$. Com relação às bandas no intervalo $700\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, que pode ser atribuída à energia de fônons da rede, essa sofreu uma notável mudança com o tratamento térmico, possivelmente relacionado à transição de fase cristalina (veja a comparação nas **Figuras. 3.13** até

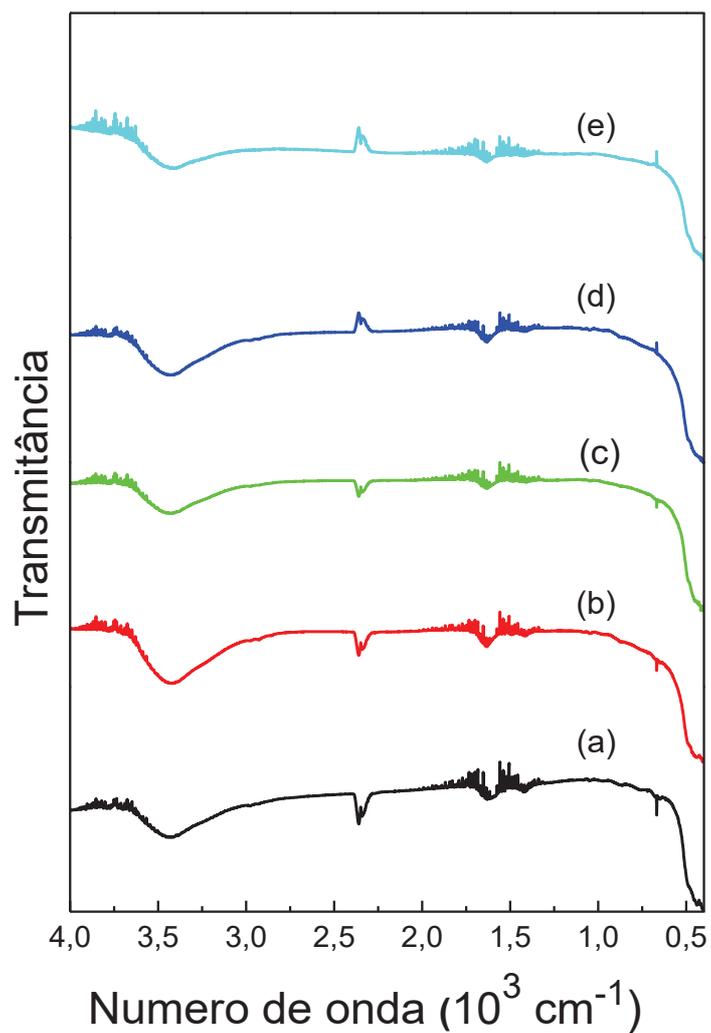
3.17). No entanto, as energias de fônons associadas a ambas as fases, se puderem ser atribuídas a essas bandas, são muito próximas e em torno de 500 cm^{-1} , em acordo com a literatura ($<500 \text{ cm}^{-1}$) [1-3] para a fase YF_3 . Portanto é possível que a energia de fônons da matriz na fase cúbica $\text{NH}_4\text{Y}_2\text{F}_7$ tenha um valor muito próximo daquela na fase ortorrômbica YF_3 .

Figura 3.11: Espectros de FTIR das amostras (a) 0F, (b) 15F, (c) 30F, (d) 45F, (e) 60F sem TT.



Fonte: Elaborado pelo autor

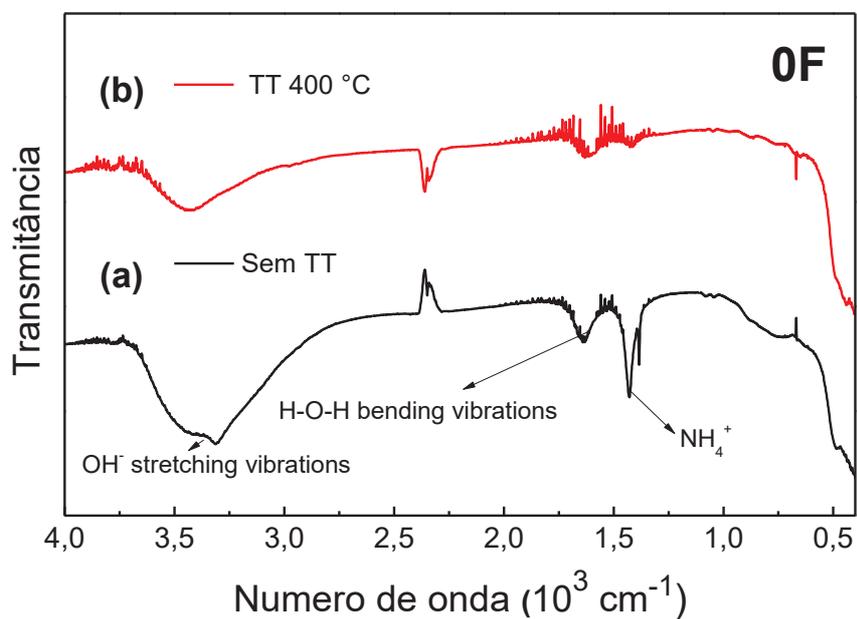
Figura 3.12: Espectros de FTIR das amostras (a) 0F, (b) 15F, (c) 30F, (d) 45F, (e) 60F após tratamento térmico em $400 \text{ }^\circ\text{C}$ por uma hora. Todas as amostras recozidas apresentam a fase desejada YF_3 .



Fonte: Elaborado pelo autor

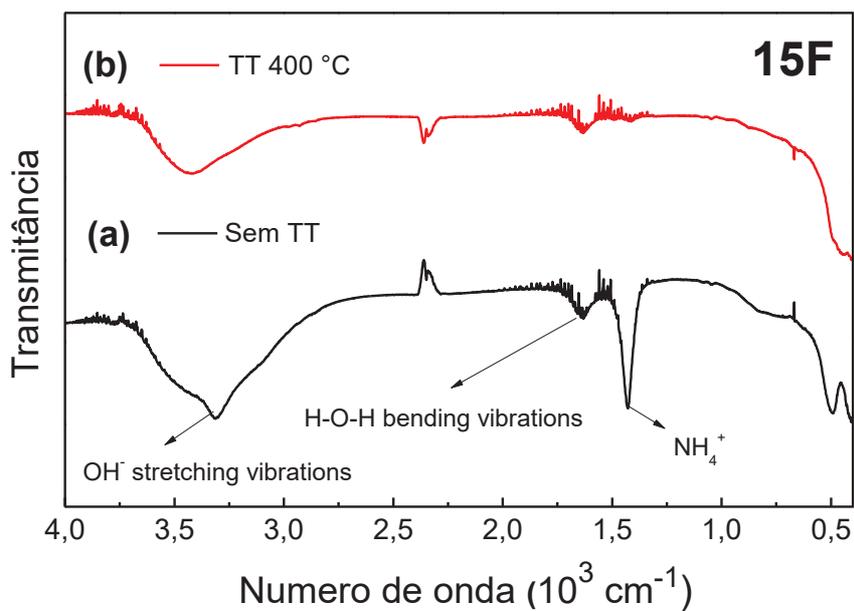
Comparações entre os resultados de FTIR das amostras sem TT e recozidas são apresentadas nas **Figuras. 3.13** até **3.17**, correspondendo às amostras 0F, 15F, 30F, 45F e 60F, respectivamente:

Figura 3.13: Espectros de FTIR das amostras (a) sem TT (b) recozida em 400 °C/1 hora, produzidas sem excesso de flúor (NH₄F).



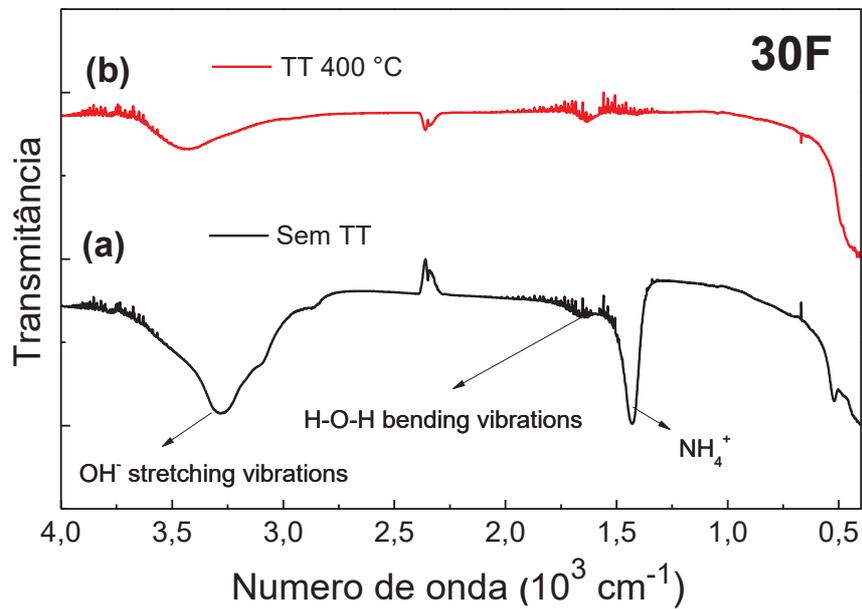
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 3.14: Espectros de FTIR das amostras (a) sem TT (b) recozida em 400 °C/1 hora, produzidas com 15% de excesso de flúor (NH₄F).



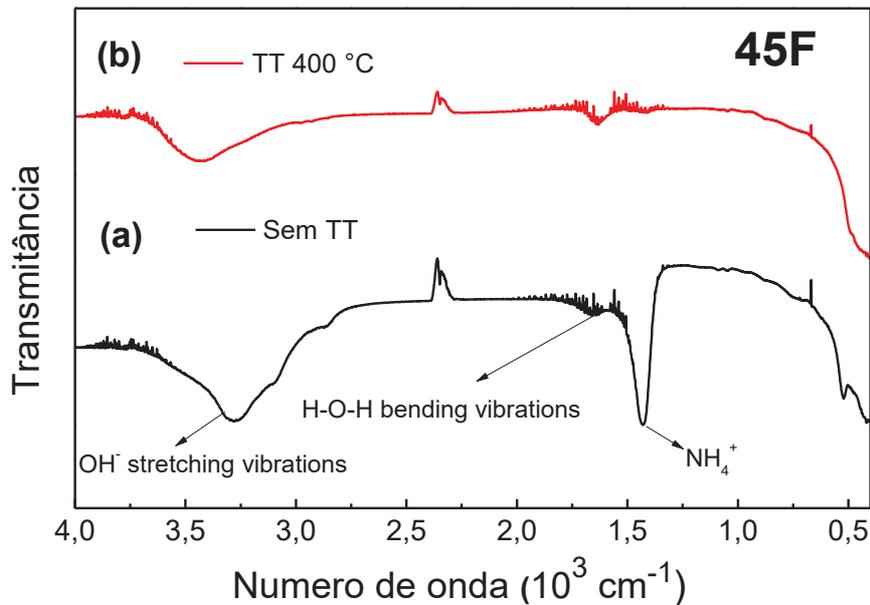
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 3.15: Espectros de FTIR das amostras (a) sem TT (b) recozida em 400 °C/1 hora, produzidas com 30% de excesso de flúor (NH₄F).



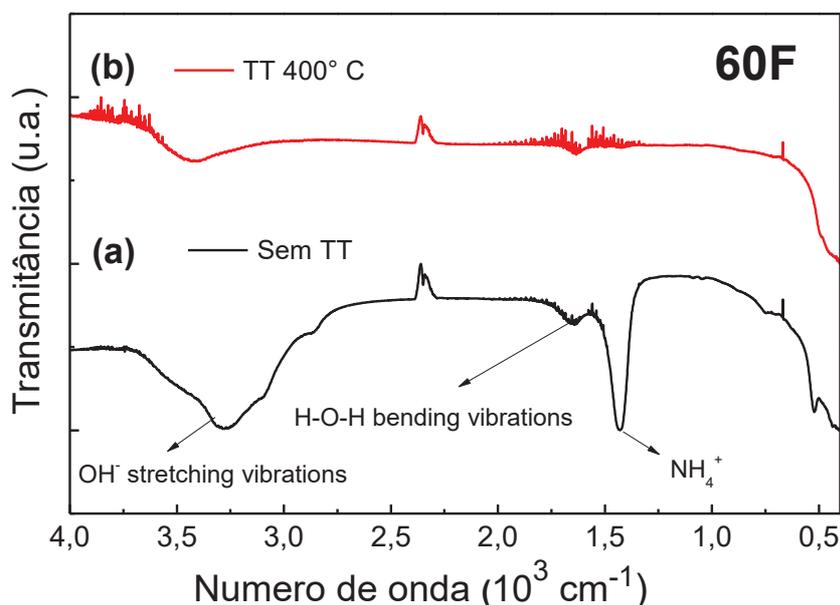
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 3.16: Espectros de FTIR das amostras (a) sem TT (b) recozida em 400 °C/1 hora, produzidas com 45% de excesso de flúor (NH₄F).



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 3.17: Espectros de FTIR das amostras (a) sem TT (b) recozida em 400 °C/1 hora. Produzidas com 60% de excesso de flúor (NH₄F).



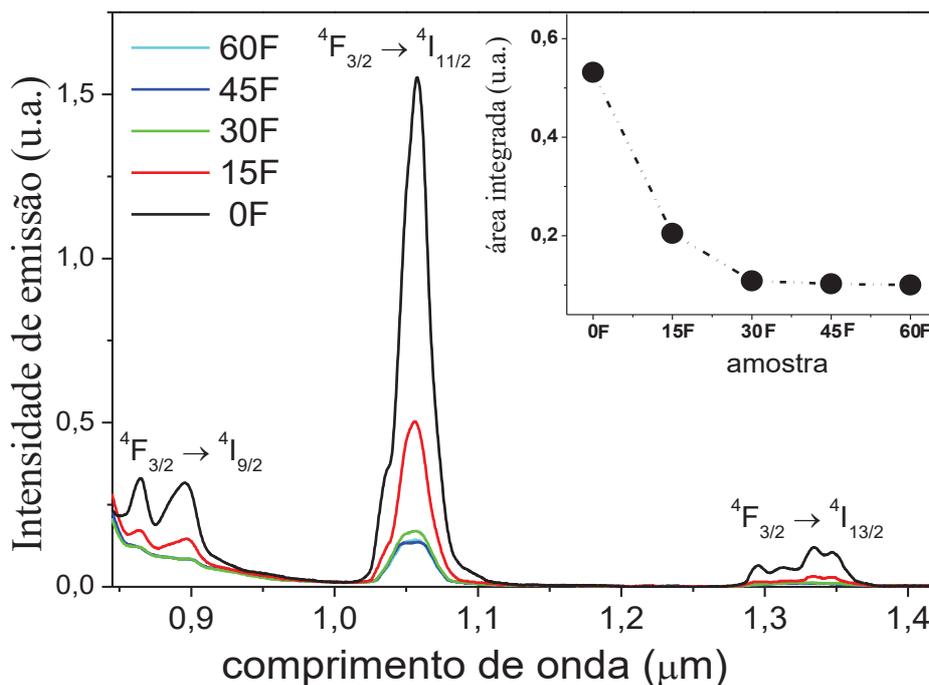
Fonte: Elaborado pelo autor

3.3. Propriedades ópticas

Os espectros de emissão das amostras sem TT sob excitação em 797 nm são apresentados na **Figura 3.18**. Em todos os casos, bandas em torno de 890 nm, 1060 nm e 1340 nm foram detectadas, correspondendo respectivamente às transições $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$, $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ e $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ dos íons de Nd³⁺. A emissão mais intensa é observada para a amostra 0F, provavelmente porque esta apresenta a fase cristalina YF₃ mais pura dentre todas as amostras, como foi discutido anteriormente, enquanto que as amostras apresentando fase majoritária NH₄Y₂F₇ mostraram ser ineficientes ao hospedar os íons de Nd³⁺ ativadores. Como pode ser visto no detalhe da **Figura 3.18** (área integrada da emissão versus o excesso de fluor), as amostras com fase majoritária YF₃ (0F e 15F) exibem uma intensidade de emissão bem maior que aquelas com fase cúbica NH₄Y₂F₇. Este resultado pode ser explicado através da dependência das propriedades ópticas dos íons TRs³⁺ com a estrutura da matriz hospedeira. De fato, quando os TRs³⁺ são incorporados na estrutura da rede cristalina, as componentes irregulares do campo

cristalino podem ligeiramente misturar as configurações de paridade ímpar na camada $4f^N$. Essa mistura permite que as transições $f-f$ ocorram¹², mas com certa dependência sobre a simetria do campo cristalino [180]. Portanto, acredita-se que as emissões dos íons TRs^{3+} dopantes dependem da fase do hospedeiro, e isto é atribuído à simetria local variada em que os TRs^{3+} são incorporados [181-185]. Portanto, hospedeiros com baixa simetria, tal como a fase ortorrômbica, tipicamente exercem campos cristalinos contendo mais componentes irregulares em torno dos íons dopantes em comparação com aqueles de alta simetria, tal como a fase cúbica $\text{NH}_4\text{Y}_2\text{F}_7$ [44, 184, 185]. Por sua vez, as componentes irregulares melhoram o acoplamento eletrônico entre os níveis de energia $4f$ e a configuração eletrônica superior (nível emissor), que faz crescer as probabilidades das transições $f-f$ dos íons, favorecendo a intensidade das emissões [185]. Ademais, a fase $\text{NH}_4\text{Y}_2\text{F}_7$ é higroscópica, e isso pode facilitar a interação entre os íons de Nd^{3+} e os grupos hidroxila, resultando em TE não radiativa para as impurezas de hidroxila. Outra razão, porém menos provável, é que a mudança de fase estrutural, passando de ortorrômbica YF_3 para cúbica $\text{NH}_4\text{Y}_2\text{F}_7$, tende a aumentar a energia de fônons da matriz. Essa informação de energia de fônons não foi obtida com clareza em nossos resultados, no entanto, é bem conhecido que a matriz YF_3 tem energia de fônons muito baixa ($\sim 350 \text{ cm}^{-1}$) [4].

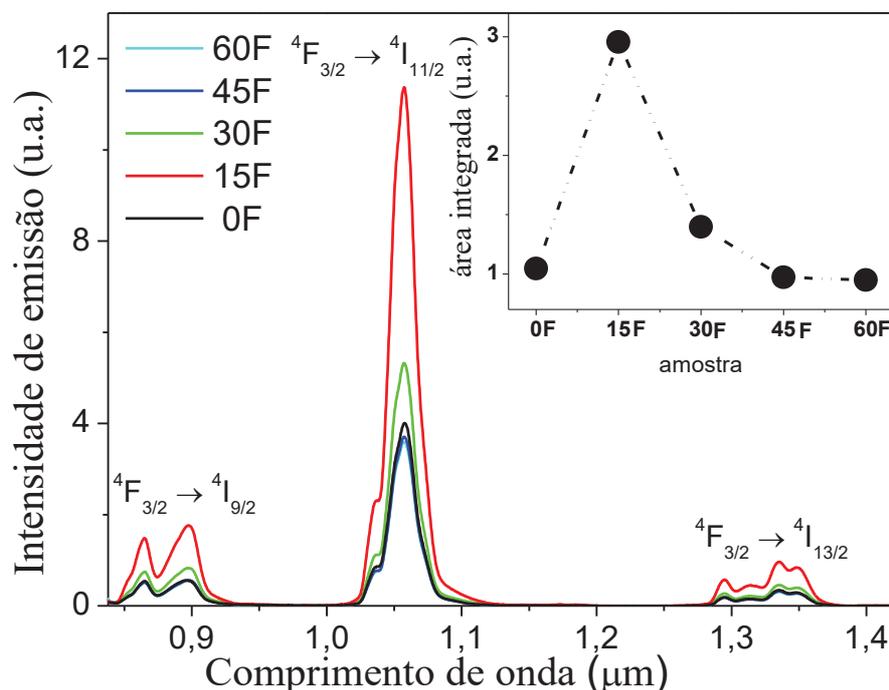
Figura 3.18: Espectros de emissão das amostras sem TT sob excitação em 797 nm. Detalhe: área integrada em função do aumento de excesso de flúor.



Fonte: Elaborado pelo autor

Após o tratamento térmico, todas as amostras foram cristalizadas na fase ortorrômbica YF_3 e seus espectros de emissão são apresentados na **Figura 3.19**. A emissão mais intensa foi observada para a amostra 15F (detalhe da **Figura 3.19**), porém todas as amostras tratadas termicamente apresentam emissões mais intensas. A amostra 15F apresenta intensidade do pico em torno de 1060 nm aproximadamente duas vezes maior que a amostra 30F e três vezes maior que as amostras 0F, 45F e 60F. É interessante notar que após o recozimento, a amostra 0F apresentou luminescência mais fraca do que as amostras 15F e 30F. Este resultado pode estar relacionado à alta quantidade de oxigênio na composição da amostra 0F, mostrando a importância de prevenir tal contaminação por meio do aumento da cristalinidade e consequentemente diminuindo os defeitos dos cristalitos com fase YF_3 . Em consequência, o aumento da cristalinidade diminui a probabilidade de efeitos de recombinação não radiativa [170, 171] e, portanto, aumenta a eficiência das emissões dos íons de Nd^{3+} dopantes.

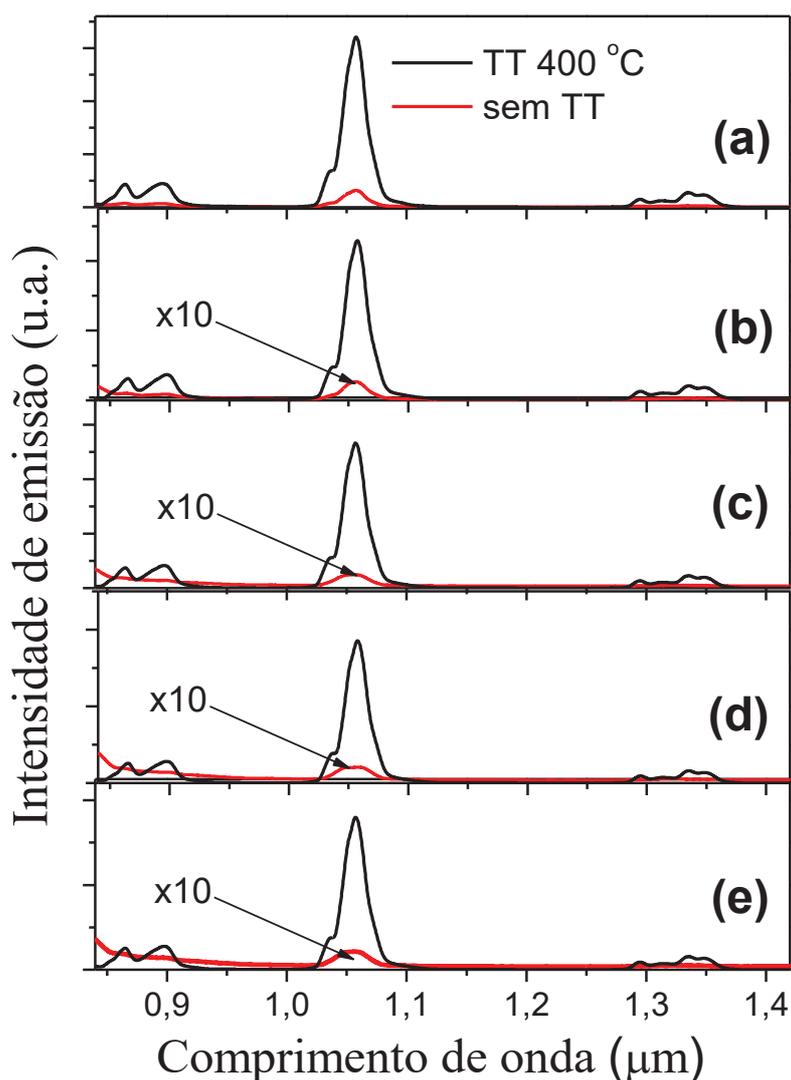
Figura 3.19: Espectros de emissão das amostras tratadas termicamente em 400 °C/1 h sob excitação em 797 nm. Detalhe: área integrada em função do excesso de flúor.



Fonte: Elaborado pelo autor

Comparando a intensidade das emissões entre as amostras antes e depois do tratamento térmico, aquelas tratadas termicamente tiveram a intensidade de emissão melhorada por mais de uma ordem de magnitude com relação às amostras sem TT (**Figura 3.20**). Este resultado pode ser atribuído a três principais razões: primeiro, a remoção dos gases $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{HF}(\text{g})$ e grupos OH^- durante a aplicação da temperatura em 400 °C. Segundo, os cristalitos tiveram sua cristalinidade melhorada, o que diminui a probabilidade de efeitos de recombinação não radiativa e consequentemente melhora as emissões. Terceiro, é provável que a transição da fase cúbica $\text{NH}_4\text{Y}_2\text{F}_7$ para a ortorrômbica YF_3 aumente a luminescência devido à simetria local do cristal.

Figura 3.20: Espectros de emissão para as amostras (a) 0F, (b) 15F, (c) 30F, (d) 45F, (e) 60F antes e depois do tratamento térmico em 400 °C/1 h sob excitação em 797 nm.



Fonte: Elaborado pelo autor

4. Conclusões finais e perspectivas

Um dos principais problemas de sínteses de fósforos luminescentes é a contaminação durante a fabricação, a qual em muitas situações é quase impossível de se evitar porque os elementos contaminantes fazem parte dos reagentes utilizados. Assim, nosso propósito foi usar um artifício na síntese do fósforo fluoreto de ítrio (YF_3) para minimizar a contaminação por oxigênio, o qual pode comprometer significativamente a eficiência de emissão dos íons Nd^{3+} que são incorporados na matriz. Portanto, sintetizamos fósforos de YF_3 dopados com Nd^{3+} usando um procedimento que demanda

um tempo curto e uma baixa temperatura, que se mostrou eficiente em minimizar a contaminação por oxigênio.

Os resultados mostraram que com o crescimento do NH_4F acima da proporção estequiométrica Y:F, as bandas em 1640 e 3375 cm^{-1} de FTIR, associadas a moléculas de água e a grupos hidroxilas, tornaram-se menos intensas. Também foi observado uma significativa redução na intensidade da banda em torno de 1640 cm^{-1} (H–O–H) com o aumento da quantidade de NH_4F . Uma possível explicação para esse resultado é a seguinte: com o aumento de NH_4F provavelmente mais cátions de NH_4^+ são adsorvidos na superfície dos grãos cristalinos e estes podem limitar o número de impurezas de moléculas de água adsorvidas ali, ou seja, o excesso de NH_4F possivelmente reduz a quantidade dessa impureza nas amostras. No entanto, em adição à formação da fase desejada (ortorrômbica YF_3), o excesso de NH_4F conduziu ao efeito de ligação de hidrogênio N-H-F entre os cátions NH_4^+ e os ânions de flúor F^- da fase YF_3 , e uma transição de fase da estrutura ortorrômbica YF_3 para a cúbica $\text{NH}_4\text{Y}_2\text{F}_7$ nas amostras sem excesso de flúor (0F) até àquelas com 30% de excesso de flúor (30F), mantendo-se estável e mais cristalina (nessa fase) para as amostras 30F-60F. Felizmente após tratamento térmico em $400\text{ °C}/1\text{h}$, a fase indesejada ($\text{NH}_4\text{Ln}_2\text{F}_7$) foi eliminada dando lugar à desejada (YF_3), por meio da reação de decomposição, com a evaporação dos gases $\text{NH}_3(\text{g})$ e $\text{HF}(\text{g})$. Também, a cristalinidade dos cristalitos, com fase estrutural YF_3 , para as amostras recozidas (0F até 30F), foi melhorada devido à alta liberação de ânions de flúor com o acréscimo da quantidade de NH_4F , reduzindo, portanto, a quantidade de impurezas de oxigênio. O tratamento térmico também foi eficiente na eliminação das impurezas de moléculas de água e grupos hidroxilas, como observado na forte redução da intensidade das bandas de FTIR em torno de 1640 e 3375 cm^{-1} . Dos resultados das medidas de EDX, foi observado que, nas amostras sem tratamento térmico, o uso do excesso de flúor diminuiu eficientemente a presença de oxigênio nessas amostras, e que as condições de síntese da amostra 0F não são adequadas para produzir trifluoretos puros, devido à quantidade de oxigênio presente em sua composição, mesmo após o recozimento.

A caracterização óptica mostrou que as amostras com fase majoritária $\text{NH}_4\text{Y}_2\text{F}_7$ não são boas hospedeiras para os íons de Nd^{3+} , pois produzem emissões com baixa intensidade em comparação com àquelas com fase majoritária YF_3 . Essa ineficiência pode estar relacionada à: 1) radiacais de OH, devido à existência de transferência não radiativa para essas impurezas e 2) a ordem de simetria do hospedeiro, onde matrizes

com baixa simetria, tal como a fase **ortorrômbica** YF_3 , favorecem a uma maior intensidade de emissão em comparação com as que possuem alta simetria, tal como a fase **cúbica** $NH_4Y_2F_7$.

O tratamento térmico melhorou extraordinariamente a intensidade das emissões das amostras em mais de uma ordem de magnitude. Essa melhoria foi atribuída aos seguintes motivos: remoção dos gases $NH_3(g) + HF(g)$ e grupos OH^- durante o tratamento térmico em $400\text{ }^\circ\text{C}$; melhora da cristalinidade, diminuindo a probabilidade de efeitos de recombinação não radiativa; e transição da fase **cúbica** para a **ortorrômbica**, melhorando as intensidades das emissões devido à baixa simetria local do cristal com fase **ortorrômbica**. Dentre as amostras tratadas termicamente, a 15F apresentou maior emissão. Também, a amostra 0F apresentou emissão menos eficiente que a 30F. Esse resultado foi relacionado à alta quantidade de oxigênio presente na composição da amostra 0F (mesmo após o tratamento térmico). Portanto, todos esses resultados corroboram para confirmar que é possível reduzir a presença de oxigênio nas amostras sinterizadas, além de ser possível promover um melhoramento da cristalinidade e do aumento da luminescência dos íons de Nd^{3+} através do tratamento térmico das amostras.

Como perspectivas podemos dizer o seguinte:

- Para complementar as informações com respeito às propriedades ópticas obtidas nesse trabalho, medidas de tempo de vida do nível $^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} com o excesso de NH_4F devem ser feitas, pois, a partir dessas é possível quantificar mais precisamente o efeito da presença de prováveis impurezas;

- Nosso trabalho foi executado com a temperatura e o tempo de tratamento térmico em 400°C e 1h, respectivamente. Assim, seria interessante tentar otimizar esses parâmetros, pois possivelmente podemos obter resultados similares ou melhores com tempos mais curtos e temperaturas maiores ou vice-versa;

- Os LnF_3 são conhecidos por suportar concentrações de TR^{3+} bem maiores que a utilizada no presente trabalho. Portanto, estudo das propriedades ópticas variando a concentração de íons dopantes é um método interessante para investigar os efeitos da presença de impurezas. Além disso, outras aplicações podem demandar maiores concentrações que a utilizada;

- O Nd^{3+} é um íon muito interessante para investigar os efeitos de quenching de concentração. No entanto, outros íons, por exemplo, o Eu^{3+} tem sido demonstrado ser

um eficiente “prova” (do inglês probe) de distorções estruturais e, portanto, seria importante usá-lo em nosso estudo;

- Por fim, para complementar a análise estrutural, se faz necessário obter medidas de microscopia de transmissão eletrônica (MTE).

Referências

- [1] M.M. Lage, A. Righi, J.Y. Gesland, R.L. Moreira, **"Raman-spectroscopic study of lanthanide trifluorides with the beta-YF₃ structure"**, Journal of Physics-Condensed Matter, 16 (2004) 3207-3218.
- [2] R. Vali, **"Infrared and Raman spectra and the band structure of yttrium trifluoride YF₃"**, Computational Materials Science, 50 (2011) 2391-2396.
- [3] W.R. Wilmarth, G.M. Begun, S.E. Nave, J.R. Peterson, **"The Raman-spectra of polycrystalline orthorhombic YF₃, SmF₃, HoF₃, YbF₃, and single-crystal TbF₃"**, Journal of Chemical Physics, 89 (1988) 711-715.
- [4] G.Q. Chai, G.P. Dong, J.R. Qiu, Q.Y. Zhang, Z.M. Yang, **"Phase Transformation and Intense 2.7 μ m Emission from Er³⁺ Doped YF₃/YOF Submicron-crystals"**, Scientific Reports, 3 (2013) 10.
- [5] K. Shimamura, E.G. Víllora, S. Nakakita, M. Nikl, N. Ichinose, **"Growth and scintillation characteristics of CeF₃, PrF₃ and NdF₃ single crystals"**, Journal of Crystal Growth, 264 (2004) 208-215.
- [6] A.S. Nizamutdinov, V.V. Semashko, A.K. Naumov, S.L. Korableva, R.Y. Abdulsabirov, A.N. Polivin, M.A. Marisov, **"Optical and gain properties of series of crystals LiF–YF₃–LuF₃ doped with Ce³⁺ and Yb³⁺ ions"**, Journal of Luminescence, 127 (2007) 71-75.
- [7] N.Y. Kirikova, M. Kirm, J.C. Krupa, V.N. Makhov, E. Negodin, J.Y. Gesland, **"Low-temperature high-resolution VUV spectroscopy of Ce³⁺ doped LiYF₄, LiLuF₄ and LuF₃ crystals"**, Journal of Luminescence, 110 (2004) 135-145.
- [8] P. Lecoq, M. Schussler, M. Schneegans, **"Progress and prospects in the development of new scintillators for future high energy physics experiments"**, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 315 (1992) 337-343.
- [9] P. Lecoq, M. Korzhik, **"Scintillator developments for high energy physics and medical imaging"**, IEEE Transactions on Nuclear Science, 47 (2000) 1311-1314.
- [10] R.Y. Zhu, **"Scintillating crystals for precision crystal calorimetry in high energy physics"**, in: A.D. Bross, R.C. Ruchti, M.R. Wayne (Eds.) Scifi 97: Conference on Scintillating Fiber Detectors, Amer Inst Physics, Melville, 1998, pp. 25-38.
- [11] P. Dorenbos, **"Scintillators for the detection X-rays, gamma rays, and thermal neutrons"**, in: S.R.D. Matter (Ed.).
- [12] M.J. Weber, **"Scintillator materials for calorimetry"**, in, Lawrence Berkeley Lab., CA (United States). Funding organisation: USDOE, Washington, DC (United States), 1994.
- [13] K. Kamada, T. Yanagida, K. Aoki, N. Solovieva, M. Nikl, A. Fukabori, A. Yoshikawa, **"Crystal growth and scintillation properties of Ce and Sr co-doped (Gd,Y)F₃ single crystals"** Journal of Crystal Growth, 313 (2010) 37-41.

- [14] B. Moine, C. Dujardin, H. Loutesse, C. Pedrini, C.M. Combes, A. Belsky, P. Martin, J.Y. Gesland, **"Spectroscopic and scintillation properties of cerium-doped LuF₃ single crystal"**, in: G.E. Matthews, R.T. Williams (Eds.) Proceedings of the 13th International Conference on Defects in Insulating Materials - Icdim 96, Trans Tech Publications Ltd, Zurich-Uetikon, 1997, pp. 245-248.
- [15] C. Dujardin, C. Pedrini, N. Garnier, A.N. Belsky, K. Lebbou, J.M. Ko, T. Fukuda, **"Spectroscopic properties of CeF₃ and LuF₃ : Ce³⁺ thin films grown by molecular beam epitaxy"**, Optical Materials, 16 (2001) 69-76.
- [16] P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk, E. van Loef, M. Globus, B. Grinyov, M. Ratner, V. Tarasov, Y. Zorenko, **"Heavy oxyde scintillators: Bulk crystals and thin films for radiation monitoring of environment and biological objects"** Proc. 5th Intern. Conf. Inorganic Scintillators and Their Applications, (1999) 577 -582
- [17] V.A. Tarasov, V.P. Seminozhenko, **"Applications of scintilltors in radiometry"**, Functional Materials for Science and Engineering: Collected Articles, 2001 590 -604.
- [18] L. Hughes, T.A. DeVol, **"On-line gross alpha radiation monitoring of natural waters with extractive scintillating resins"**, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 505 (2003) 435-438.
- [19] K. Nakata, A. Fujishima, **"TiO₂ photocatalysis: Design and applications"**, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 13 (2012) 169-189.
- [20] L.-W. Zhang, H.-B. Fu, Y.-F. Zhu, **"Efficient TiO₂ photocatalysts from surface hybridization of TiO₂ particles with graphite-like carbon"**, Advanced Functional Materials, 18 (2008) 2180-2189.
- [21] S. Lacombe, N. Keller, **"Photocatalysis: fundamentals and applications in JEP 2011"**, Environmental Science and Pollution Research, 19 (2012) 3651-3654.
- [22] J.M. Herrmann, **"Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants"**, Catalysis Today, 53 (1999) 115-129.
- [23] J.S. Lee, K.H. You, C.B. Park, **"Highly Photoactive, Low Bandgap TiO₂ Nanoparticles Wrapped by Graphene"**, Advanced Materials, 24 (2012) 1084-1088.
- [24] C. Dette, M.A. Perez-Osorio, C.S. Kley, P. Punke, C.E. Patrick, P. Jacobson, F. Giustino, S.J. Jung, K. Kern, **"TiO₂ Anatase with a Bandgap in the Visible Region"**, Nano Letters, 14 (2014) 6533-6538.
- [25] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, **"Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides"**, Science, 293 (2001) 269-271.
- [26] N. Serpone, P. Maruthamuthu, P. Pichat, E. Pelizzetti, H. Hidaka, **"Exploiting the interparticle electron-transfer process in the photocatalyzed oxidation of phenol, 2-chlorophenol and pentachlorophenol - chemical evidence for electron and hole transfer between coupled semiconductors "**, Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry, 85 (1995) 247-255.
- [27] J. Wang, R.H. Li, Z.H. Zhang, W. Sun, R. Xu, Y.P. Xie, Z.Q. Xing, X.D. Zhang, **"Efficient photocatalytic degradation of organic dyes over titanium dioxide coating upconversion luminescence agent under visible and sunlight irradiation"**, Applied Catalysis a-General, 334 (2008) 227-233.
- [28] W. Qin, D. Zhang, D. Zhao, L. Wang, K. Zheng, **"Near-infrared photocatalysis based on YF₃ : Yb³⁺, Tm³⁺/TiO₂ core/shell nanoparticles"**, Chemical Communications, 46 (2010) 2304-2306.
- [29] Q.L. Ye, X.X. Yang, C.L. Li, Z.Q. Li, **"Synthesis of UV/NIR photocatalysts by coating TiO₂ shell on peanut-like YF₃:Yb,Tm upconversion nanocrystals"**, Materials Letters, 106 (2013) 238-241.
- [30] R. Scheps, **"Upconversion laser processes"**, Progress in Quantum Electronics, 20 (1996) 271-358.

- [31] A. Rapaport, J. Milliez, M. Bass, A. Cassanho, H. Jenssen, **"Review of the Properties of Up-Conversion Phosphors for New Emissive Displays"**, Journal of Display Technology, 2 (2006) 68-78.
- [32] E. Downing, L. Hesselink, J. Ralston, R. Macfarlane, **"A three-color, solid-state, three-dimensional display"**, Science, 273 (1996) 1185-1189.
- [33] D.K. Chatterjee, Z. Yong, **"Upconverting nanoparticles as nanotransducers for photodynamic therapy in cancer cells"**, Nanomedicine, 3 (2008) 73-82.
- [34] M. Nyk, R. Kumar, T.Y. Ohulchanskyy, E.J. Bergey, P.N. Prasad, **"High Contrast in Vitro and in Vivo Photoluminescence Bioimaging Using Near Infrared to Near Infrared Up-Conversion in Tm³⁺ and Yb³⁺ Doped Fluoride Nanophosphors"**, Nano Letters, 8 (2008) 3834-3838.
- [35] Z. Tian, G.Y. Chen, X. Li, H.J. Liang, Y.S. Li, Z.G. Zhang, Y. Tian, **"Autofluorescence-free in vivo multicolor imaging using upconversion fluoride nanocrystals"**, Lasers in Medical Science, 25 (2010) 479-484.
- [36] A.M. Smith, M.C. Mancini, S. Nie, **"Bioimaging second window for in vivo imaging"**, Nature Nanotechnology, 4 (2009) 710-711.
- [37] M. Quintanilla, N.O. Nunez, E. Cantelar, M. Ocana, F. Cusso, **"Tuning from blue to magenta the up-converted emissions of YF₃:Tm³⁺/Yb³⁺ nanocrystals"**, Nanoscale, 3 (2011) 1046-1052.
- [38] N.O. Nunez, M. Quintanilla, E. Cantelar, F. Cusso, M. Ocana, **"Uniform YF₃:Yb,Er up-conversion nanophosphors of various morphologies synthesized in polyol media through an ionic liquid"**, Journal of Nanoparticle Research, 12 (2010) 2553-2565.
- [39] C. Cao, W. Qin, J. Zhang, Y. Wang, P. Zhu, G. Wang, G. Wei, L. Wang, L. Jin, **"Enhanced ultraviolet up-conversion emissions of Tm³⁺/Yb³⁺ codoped YF₃ nanocrystals"**, Journal of Fluorine Chemistry, 129 (2008) 204-209.
- [40] F. He, L. Wang, N. Niu, S.L. Gai, Y. Wang, P.P. Yang, **"Solvothermal Synthesis and Upconversion Properties of YF₃:Ln (Ln = Yb/Er, Yb/Tm, Yb/Ho) Nanoparticles"**, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 14 (2014) 3503-3508.
- [41] G. Wang, W. Qin, J. Zhang, J. Zhang, Wangyan, C. Cao, L. Wang, G. Wei, P. Zhu, R. Kim, **"Synthesis, growth mechanism, and tunable upconversion luminescence of Yb³⁺/Tm³⁺-codoped YF₃ nanobundles"**, Journal of Physical Chemistry C, 112 (2008) 12161-12167.
- [42] C. Peng, C.X. Li, G.G. Li, S.W. Li, J. Lin, **"YF₃:Ln(3+) (Ln = Ce, Tb, Pr) submicrospindles: hydrothermal synthesis and luminescence properties"**, Dalton Transactions, 41 (2012) 8660-8668.
- [43] M. Ocana, R. Rodriguezclemente, C.J. Serna, **"Uniform colloidal particles in solution - formation mechanisms"** Advanced Materials, 7 (1995) 212-216.
- [44] S. Sarkar, V. Mahalingam, **"Tuning the crystalline phase and morphology of the YF₃:Eu³⁺ microcrystals through fluoride source"**, Crystengcomm, 15 (2013) 5750-5755.
- [45] S. Wang, H. Xu, X. Chen, S. Zhong, J. Jiang, Y. Huang, S. Wang, R. Xu, **"Solvothermal synthesis of disk-like YF₃ superstructures"**, Journal of Crystal Growth, 310 (2008) 4697-4700.
- [46] N.O. Nunez, M. Ocana, **"An ionic liquid based synthesis method for uniform luminescent lanthanide fluoride nanoparticles"**, Nanotechnology, 18 (2007) 7.
- [47] E. Sarantopoulou, Z. Kollia, A.C. Cefalas, **"YF₃:Nd³⁺, Pr³⁺, Gd³⁺ wide band gap crystals as optical materials for 157-nm photolithography"**, Optical Materials, 18 (2001) 23-26.
- [48] J.A. Capobianco, J.C. Boyer, F. Vetrone, A. Speghini, M. Bettinelli, **"Optical spectroscopy and upconversion studies of Ho³⁺-doped bulk and nanocrystalline Y₂O₃"**, Chemistry of Materials, 14 (2002) 2915-2921.
- [49] K.C. Remani, S. Ghosh, **"Nanocrystalline Ceria through Homogeneous Precipitation in Alcohol-Water Mixed Solvent"**, Transactions of the Indian Ceramic Society, 68 (2009) 185-188.
- [50] M. Wang, Q.-L. Huang, J.-M. Hong, X.-T. Chen, **"Controlled synthesis of different morphological YF₃ crystalline particles at room temperature"**, Materials Letters, 61 (2007) 1960-1963.

- [51] F.H. Spedding, A.H. Daane, **"The preparation of rare earth metals"**, Journal of the American Chemical Society, 74 (1952) 2783-2785.
- [52] R.F. Barrow, **"Handbook on the physics and chemistry of rare-earths, vol 5 - gschneider,ka, eyring,l"**, in: Contemporary Physics, 1984, pp. 200-201.
- [53] J. Cajko, **"Wybourne, BG - spectroscopic properties of rare earths"**, in: Ceskoslovensky Casopis Pro Fysiku Sekce A, 1966, pp. 566-&.
- [54] S. Hufner, Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds, Academic Press, New York, 1978.
- [55] W.A. Pisarski, L. Zur, T. Goryczka, M. Soltys, J. Pisarska, **"Structure and spectroscopy of rare earth - Doped lead phosphate glasses"**, Journal of Alloys and Compounds, 587 (2014) 90-98.
- [56] D.S. Pytalev, D. Caurant, O. Majerus, H. Tregouet, T. Charpentier, B.N. Mavrin, **"Structure and crystallization behavior of La₂O₃ center dot 3B(2)O(3) metaborate glasses doped with Nd³⁺ or Eu³⁺ ions"**, Journal of Alloys and Compounds, 641 (2015) 43-55.
- [57] V.S. SASTRI, J.C.G. BUNZLI, V.R. RAO, V.R. RAYUDU, J.R. And PERUMAREDDI, Modern Aspects of Rare Earths and their Complexes, Amsterdam, North-Holland, 2003.
- [58] E. Fermi, L. Vortrage, **"Über die Anwendung der statistischen Methode auf die Probleme des Atombaues Falkenhagen, Quantentheorie und Chemie"**, Quantentheorie und Chemie, (1928) 95-111.
- [59] M.G. Mayer, **"Rare-Earth and Transuranic Elements"**, PHYSICAL REVIEW, 60 (1941) 184-187.
- [60] W.J. Miniscalco, **"Rare-Earth-Doped Fiber Lasers and Amplifiers (M. J. F. Digonnet, ed.)"**, in, Stanford University Press, Standford, California, 1993, pp. 19.
- [61] G.H. DIEKE, **"Spectra and Levels of the Free Ions"**, in: Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals, INTERSCIENCE PUBLISHERS, A Division of John Wiley & Sons, New York - London -Sidney-Toronto, Baltimore, Maryland, 1968, pp. 46-68.
- [62] G.H. Dieke, H.M. Crosswhite, **"The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths"**, Applied Optics, 2 (1963) 675-686.
- [63] H.M. Grosswhite, H. Crosswhite, **"Parametric model for f-shell configurations. I. The effective-operator Hamiltonian"**, Journal of the Optical Society of America B, 1 (1984) 246-254.
- [64] B.R. Judd, **"Configuration interaction in rare earth ions"**, Proceedings of the Physical Society of London, 82 (1963) 874-&.
- [65] K.W. Kramer, H.U. Gudel, R.N. Schwartz, **"Infrared-to-visible upconversion in LaCl₃:1% Er³⁺: Energy-level and line-strength calculations"**, Physical Review B, 56 (1997) 13830-13840.
- [66] S.R. Luthi, H.U. Gudel, M.P. Hehlen, J.R. Quagliano, **"Electronic energy-level structure, correlation crystal-field effects, and f-f transition intensities of Er³⁺ in Cs₃Lu₂Cl₉"**, Physical Review B, 57 (1998) 15229-15241.
- [67] J.B. Gruber, J.R. Quagliano, M.F. Reid, F.S. Richardson, M.E. Hills, M.D. Seltzer, S.B. Stevens, C.A. Morrison, T.H. Allik, **"Energy-levels and correlation crystal-field effects in er³⁺-doped garnets"**, Physical Review B, 48 (1993) 15561-15573.
- [68] J.C.G. Bunzli, A.S. Chauvin, C.D.B. Vandevyver, S. Bo, S. Comby, Lanthanide bimetallic helicates for in vitro imaging and sensing, in: O.S. Wolfbeis (Ed.) **"Fluorescence Methods and Applications: Spectroscopy, Imaging, and Probes"**, Blackwell Publishing, Oxford, 2008, pp. 97-105.
- [69] X. Chen, Y. Liu, D. Tu, **"In Vitro Luminescent Biodetection Based on Lanthanide-Doped Nanoprobes"**, in: Lanthanide-Doped Luminescent Nanomaterials, Springer Berlin Heidelberg, 2014, pp. 125-143.
- [70] Y. Liu, Q. Ju, X. Chen, **"Water-soluble lanthanides doped fluoride nanocrystals for biolabeling: Materials and photophysics"**, Reviews in Nanoscience and Nanotechnology, 1 (2012) 163-171.

- [71] Q. Ju, D. Tu, Y. Liu, H. Zhu, X. Chen, "**Lanthanide-doped inorganic nanocrystals as luminescent biolabels**", *Combinatorial chemistry & high throughput screening*, 15 (2012) 580-594.
- [72] D.K. Williams, B. Bihari, B.M. Tissue, J.M. McHale, "**Preparation and fluorescence spectroscopy of bulk monoclinic Eu³⁺: Y₂O₃ and comparison to Eu³⁺: Y₂O₃ nanocrystals**", *Journal of Physical Chemistry B*, 102 (1998) 916-920.
- [73] B.M. Tissue, B. Bihari, "**Lanthanide luminescence as a probe of nanocrystalline materials**", *Journal of Fluorescence*, 8 (1998) 289-294.
- [74] R.N. Bhargava, "**Doped nanocrystalline materials - Physics and applications**", *Journal of Luminescence*, 70 (1996) 85-94.
- [75] S. Zhou, L. He, S. Zhao, Y. Guo, J. Zhao, L. Shi, "**Size-Dependent Structural and Magnetic Properties of LaCoO₃ Nanoparticles**", *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 13522-13526.
- [76] C. Kittel, "**Introduction to Solid State Physics**", 7 ed., Wiley, 1995.
- [77] Y. Liu, D. Tu, H. Zhu, X. Chen, "**Lanthanide-doped luminescent nanoprobe: controlled synthesis, optical spectroscopy, and bioapplications**", *Chemical Society Reviews*, 42 (2013) 6924-6958.
- [78] X. Chen, Y. Liu, D. Tu, "**Crystal-Field Theory**", in: Springer-Verlag (Ed.) "Lanthanide-Doped Luminescent Nanomaterials", New York 2014, pp. 6-8.
- [79] S.W. Hao, L. Sun, G.Y. Chen, H.L. Qiu, C. Xu, T.N. Soitah, Y. Sun, C.H. Yang, "**Synthesis of monoclinic Na₃ScF₆:1 mol% Er³⁺/2 mol% Yb³⁺ microcrystals by a facile hydrothermal approach**", *Journal of Alloys and Compounds*, 522 (2012) 74-77.
- [80] T. Cao, T. Yang, Y. Gao, Y. Yang, H. Hu, F. Li, "**Water-soluble NaYF₄:Yb/Er upconversion nanophosphors: Synthesis, characteristics and application in bioimaging**", *Inorganic Chemistry Communications*, 13 (2010) 392-394.
- [81] P. Tanner, "**Lanthanide Luminescence in Solids**", in: P. Hänninen, H. Härmä (Eds.) *Lanthanide Luminescence*, Springer Berlin Heidelberg, 2011, pp. 183-233.
- [82] S.V. Eliseeva, J.C.G. Bunzli, "**Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences**", *Chemical Society Reviews*, 39 (2010) 189-227.
- [83] J.C.G. Bunzli, "**Lanthanide Luminescent Bioprobes (LLBs)**", *Chemistry Letters*, 38 (2009) 104-109.
- [84] J.C.G. Bunzli, C. Piguet, "**Taking advantage of luminescent lanthanide ions**", *Chemical Society Reviews*, 34 (2005) 1048-1077.
- [85] J. Lu, J. Song, M. Prabhu, J. Xu, K.-i. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, A. Kudryashov, "**High-power Nd: Y₃Al₅O₁₂ ceramic laser**", *Japanese journal of applied physics*, 39 (2000) L1048.
- [86] J. Siebenmorgen, K. Petermann, G. Huber, K. Rademaker, S. Nolte, A. Tünnermann, "**Femtosecond laser written stress-induced Nd: Y₃Al₅O₁₂ (Nd: YAG) channel waveguide laser**", *Applied Physics B*, 97 (2009) 251-255.
- [87] M. Sekita, H. Haneda, T. Yanagitani, S. Shirasaki, "**Induced emission cross section of Nd: Y₃Al₅O₁₂ ceramics**", *Journal of applied physics*, 67 (1990) 453-458.
- [88] N. Pavel, V. Lupei, J. Saikawa, T. Taira, H. Kan, "**Neodymium concentration dependence of 0.94-, 1.06- and 1.34- μ m laser emission and of heating effects under 809- and 885-nm diode laser pumping of Nd:YAG**", *Applied Physics B*, 82 (2006) 599-605.
- [89] N. Pavel, V. Lupei, T. Taira, "**1.34- μ m efficient laser emission in highly-doped Nd : YAG under 885-nm diode pumping**", *Optics Express*, 13 (2005) 7948-7953.
- [90] V. Lupei, A. Lupei, N. Pavel, T. Taira, A. Ikesue, "**Comparative investigation of spectroscopic and laser emission characteristics under direct 885-nm pump of concentrated Nd : YAG ceramics and crystals**", *Applied Physics B-Lasers and Optics*, 73 (2001) 757-762.
- [91] C.E. Webb, J.D. Jones, "**Handbook of Laser Technology and Applications: Laser design and laser systems**", CRC Press, 2004.

- [92] J. Qiu, M. Shojiya, R. Kanno, Y. Kawamoto, M. Takahashi, "**Selectively strong green up-conversion luminescence in Nd³⁺-Ho³⁺ co-doped ZrF₄-based fluoride glasses under 800 nm excitation**", Journal of Physics-Condensed Matter, 10 (1998) 11095-11102.
- [93] J. Qiu, M. Shojiya, Y. Kawamoto, "**Sensitized Ho³⁺ up-conversion luminescence in Nd³⁺-Yb³⁺-Ho³⁺ co-doped ZrF₄-based glass**", Journal of Applied Physics, 86 (1999) 909-913.
- [94] J. Qiu, M. Shojiya, Y. Kawamoto, K. Kadono, "**Energy transfer process and Tb³⁺ up-conversion luminescence in Nd³⁺-Yb³⁺-Tb³⁺ co-doped fluorozirconate glasses**", Journal of Luminescence, 86 (2000) 23-31.
- [95] S. Kück, L. Fornasiero, E. Mix, G. Huber, "**Excited state absorption and stimulated emission of Nd³⁺ in crystals. Part I: Y₃Al₅O₁₂, YAlO₃, and Y₂O₃**", Applied Physics B: Lasers and Optics, 67 (1998) 151-156.
- [96] K. Semwal, S.C. Bhatt, "**Study of Nd³⁺ ion as a Dopant in YAG and Glass Laser**", International Journal of Physics, 1 (2013) 15-21.
- [97] R.M. Macfarlane, F. Tong, A.J. Silversmith, W. Lenth, "**Violet cw neodymium upconversion laser**", Applied Physics Letters, 52 (1988) 1300-1302.
- [98] R.C. Powell, Physics of solid-state laser materials, Springer Science & Business Media, 1998.
- [99] B. Judd, "**Optical absorption intensities of rare-earth ions**", Physical Review, 127 (1962) 750.
- [100] G. Ofelt, "**Intensities of crystal spectra of rare-earth ions**", The Journal of Chemical Physics, 37 (1962) 511-520.
- [101] W.F. Krupke, "**Optical Absorption and Fluorescence Intensities in Several Rare-Earth-Doped Y₂O₃ and La F₃ Single Crystals**", Physical Review, 145 (1966) 325.
- [102] J.H. Campbell, T.I. Suratwala, "**Nd-doped phosphate glasses for high-energy/high-peak-power lasers**", Journal of Non-Crystalline Solids, 263–264 (2000) 318-341.
- [103] H. Ebendorff-Heidepriem, W. Seeber, D. Ehr, "**Spectroscopic properties of Nd³⁺ ions in phosphate glasses**", Journal of non-crystalline solids, 183 (1995) 191-200.
- [104] P. Ehrmann, J. Campbell, T. Suratwala, J. Hayden, D. Krashkevich, K. Takeuchi, "**Optical loss and Nd³⁺ non-radiative relaxation by Cu, Fe and several rare earth impurities in phosphate laser glasses**", Journal of Non-Crystalline Solids, 263 (2000) 251-262.
- [105] A. Kiel, in, Johns Hopkins University, New York, 1962.
- [106] L.A. Riseberg, H.W. Moos, "**Multiphonon orbit-lattice relaxation of excited states of rare-earth ions in crystals**", Physical Review, 174 (1968) 429-&.
- [107] T. Miyakawa, D.L. Dexter, "**Phonon sidebands, multiphonon relaxation of excited states, and phonon-assisted energy transfer between ions in solids**", Physical Review B, 1 (1970) 2961-&.
- [108] F.K. Fong, Theory of Molecular Relaxation, New York, 1975.
- [109] C.W. Struck, W.H. Fonger, "**Relation between inverse emission and absorption rates for multiphonon transitions**", Journal of Chemical Physics, 63 (1975) 1533-1537.
- [110] C.B. Layne, W.H. Lowdermilk, M.J. Weber, "**Multiphonon relaxation of rare-earth ions in oxide glasses**", Physical Review B, 16 (1977) 10-20.
- [111] C. Bibeau, S.A. Payne, H.T. Powell, "**Direct measurements of the terminal laser level lifetime in neodymium-doped crystals and glasses**", Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics, 12 (1995) 1981-1992.
- [112] S.A. Payne, C. Bibeau, "**Picosecond nonradiative processes in neodymium-doped crystals and glasses: Mechanism for the energy gap law**", Journal of Luminescence, 79 (1998) 143-159.
- [113] C.B. Layne, M.J. Weber, "**multiphonon relaxation of rare-earth ions in beryllium-fluoride glass**", Physical Review B, 16 (1977) 3259-3261.
- [114] J.A. Caird, A.J. Ramponi, P.R. Staver, "**quantum efficiency and excited-state relaxation dynamics in neodymium-doped phosphate laser glasses**", Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics, 8 (1991) 1391-1403.

- [115] J.H. Campbell, T.I. Suratwala, "**Nd-doped phosphate glasses for high-energy/high-peak-power lasers**", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 263 (2000) 318-341.
- [116] D.L. Dexter, "**A theory of sensitized luminescence in solids**", *Journal of Chemical Physics*, 21 (1953) 836-850.
- [117] T. Förster, "**10th Spiers Memorial Lecture. Transfer mechanisms of electronic excitation**", *Discussions of the Faraday Society*, 27 (1959) 7-17.
- [118] S.E. Stokowski, "**Laser Glass: An Engineered Material**", in: W. Yen, M. Levenson (Eds.) *Lasers, Spectroscopy and New Ideas*, Springer Berlin Heidelberg, 1987, pp. 47-88.
- [119] R.X. Yan, Y.D. Li, "**Down/Up conversion in Ln(3+)-doped YF₃ nanocrystals**", *Advanced Functional Materials*, 15 (2005) 763-770.
- [120] P.R. Ehrmann, J.H. Campbell, T.I. Suratwala, J.S. Hayden, D. Krashkevich, K. Takeuchi, "**Optical loss and Nd³⁺ non-radiative relaxation by Cu, Fe and several rare earth impurities in phosphate laser glasses**", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 263 (2000) 251-262.
- [121] P.R. Ehrmann, K. Carlson, J.H. Campbell, C.A. Click, R.K. Brow, "**Neodymium fluorescence quenching by hydroxyl groups in phosphate laser glasses**", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 349 (2004) 105-114.
- [122] S. Guan, Y. Tian, Y.Y. Guo, L.L. Hu, J.J. Zhang, "**Spectroscopic properties and energy transfer processes in Er³⁺/Nd³⁺ co-doped tellurite glass for 2.7- μ m laser materials**", *Chinese Optics Letters*, 10 (2012) 5.
- [123] F. Huang, Y. Zhang, L. Hu, D. Chen, "**Judd–Ofelt analysis and energy transfer processes of Er³⁺ and Nd³⁺ doped fluoroaluminate glasses with low phosphate content**", *Optical Materials*, 38 (2014) 167-173.
- [124] J. Pejchal, M. Nikl, F. Moretti, A. Vedda, K. Fukuda, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Y. Yokota, A. Yoshikawa, "**Luminescence mechanism and energy transfer in doubly-doped BaY₂F₈:Tm,Nd VUV scintillator**", in: 11th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials, IOP Publishing Ltd, Bristol, 2010.
- [125] A.G. Bluiett, D. Peele, K. Norman, E. Brown, U. Hömmerich, S.B. Trivedi, J.M. Zavada, "**Mid-infrared emission characteristics and energy transfer processes in doubly doped Tm, Tb: KPb₂Br₅ and Tm, Nd: KPb₂Br₅**", *Optical Materials*, 33 (2011) 985-988.
- [126] C. Jacinto, S.L. Oliveira, L.A.O. Nunes, T. Catunda, M.J.V. Bell, "**Thermal lens study of the OH⁻ influence on the fluorescence efficiency of Yb³⁺-doped phosphate glasses**", *Applied Physics Letters*, 86 (2005) 071911.
- [127] S. Stokowski, D. Krashkevich, "**Transition-metal ions in Nd-doped glasses: spectra and effects on Nd fluorescence**", in: *MRS Proceedings*, Cambridge Univ Press, 1985, pp. 273.
- [128] S. Payne, M.L. Elder, J.H. Campbell, G.D. Wilke, M.J. and Weber, *Solid-State Optical Materials*, A. J. Bruce and B. V. Hiremath, Westerville, 1991.
- [129] L. Zhang, H. Hu, "**The effect of OH⁻ on IR emission of Nd³⁺, Yb³⁺ and Er³⁺ doped tetrakisphosphate glasses**", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 63 (2002) 575-579.
- [130] F. Cusso, G. Lifante, J.A. Munoz, E. Cantelar, R. Nevado, A. Cino, M.P. De Micheli, W. Sohler, "**Spectroscopic investigation of proton exchanged Er-doped LiNbO₃ waveguides**", *Radiation Effects and Defects in Solids*, 155 (2001) 217-221.
- [131] G.J. De, W.P. Qin, J.S. Zhang, J.S. Zhang, Y. Wang, C.Y. Cao, Y. Cui, "**Effect of OH⁻ on the upconversion luminescent efficiency of Y₂O₃ : Yb³⁺, Er³⁺ nanostructures**", *Solid State Communications*, 137 (2006) 483-487.
- [132] A. Zalkin, D.H. Templeton, "**The Crystal Structures of YF₃ and Related Compounds**" *Journal of the American Chemistry Society*, 75 (1953) 2453-2458.
- [133] A.K. CHEETHAM, N. NORMAN, "**The Structures Of Yttrium and Bismuth Trifluorides by Neutron Diffraction**", *Acta Chemica Scandinavica*, 28 (1974) 55-60.

- [134] B.D. Cullity, **"Geometry of Crystals"**, in: Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley, Canada, 1978, pp. 34-40.
- [135] B.D. Cullity, **"Determination of Crystal Structure"**, in: Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley, Canada, 1978, pp. 324-345.
- [136] B.D. Cullity, **"Diffraction I: Directions of diffracted beams"**, in: Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley, Canada, 1978, pp. 91-93.
- [137] B.D. Cullity, **"Lattice geometry"**, in: Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley, Canada, 1978, pp. 501-504.
- [138] B.D. Cullity, **"Crystal systems"**, in: Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley, Canada, 1978, pp. 36-37.
- [139] B.D. Cullity, **"Diffraction I: Directions of Diffracted Beams"**, in: Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley, Canada, 1978, pp. 105.
- [140] B.D. Cullity, **"Diffraction II: Intensities of Diffracted Beams"**, in: Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley, Canada, 1978, pp. 107-126.
- [141] B.D. Cullity, **"Diffraction II: Intensities of Diffracted Beams"**, in: Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley, Canada, 1978, pp. 139-143.
- [142] K. Rotureau, J.Y. Gesland, P. Daniel, A. Bulou, **"Raman scattering study of Czochozki-grown tritrium fluoride single crystals"**, Mat. Res. Bull., **28** (1993) 813-819.
- [143] Orca, **"English: crystal structure of en:Yttrium trifluoride"**

Deutsch: Kristallstruktur von de:Yttrium(III)-fluorid", [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Kristallstruktur_Yttrium\(III\)-fluorid.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Kristallstruktur_Yttrium(III)-fluorid.png), in, 2009.

[144] R.E.Thoma, G.D. Brunton, **"Equilibrium Dimorphism of the Lanthanide Trifluorides"**, Inorg. Chem., **5** (1966) 1937-1939.

[145] F.H. Spedding, D.C. Henderson, **"HighTemperature Heat Contents and Related Thermodynamic Functions of**

Seven Trifluorides of the Rare Earths: Y, La, Pr, Nd, Gd, Ho, and Lu", J. Chem. Phys., **54** (1971) 2476-2483.

[146] F.H. Spedding, B.J. Beaudry, D.C. Henderson, J. Moorman, **"High temperature enthalpies and related thermodynamic**

functions of the trifluorides of Sc, Ce, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy,

Er, Tm, and Yb" The Journal of Chemical Physics, **60** (1974) 1578-1588.

[147] R.C. Pastor, M. Robinson, **"Congruent melting and crystal growth of LiRF₄"**, Mat. Res. Bull., **10** (1974) 501-510.

[148] A. Kozak, M. Samouël, A. Chretien, **"Crystalline miscibility of calcium, strontium and lead fluorides in cadmium fluoride-double fluoride CD₂BAF₆"**, REVUE DE CHIMIE MINERALE, **8** (1971) 805-&.

[149] B. Sobolev, P. Fedorov, D. Shteynberg, B. Sinitsyn, G. Shakhkalamian, **"On the problem of polymorphism and fusion of lanthanide trifluorides. I. The influence of oxygen on phase transition temperatures"**, Journal of Solid State Chemistry, **17** (1976) 191-199.

[150] B. Sobolev, P. Fedorov, K. Seiranian, N. Tkachenko, **"On the problem of polymorphism and fusion of lanthanide trifluorides. II. Interaction of LnF₃ with MF₂ (M= Ca, Sr, Ba), change in structural type in the LnF₃ series, and thermal characteristics"**, Journal of Solid State Chemistry, **17** (1976) 201-212.

[151] O. Greis, M. Cader, **"Polymorphism of high-purity rare earth trifluorides"**, Thermochemica acta, **87** (1985) 145-150.

[152] D. Jones, W. Shand, **"Crystal growth of fluorides in the lanthanide series"**, Journal of Crystal Growth, **2** (1968) 361-368.

[153] B. Zhigarnovsky, E. Ippolitov, **"Phase Diagram of the BaF₂-YbF₃ System"**, Neorg. Mater., **6** (1970) 1182-1183.

[154] B. Tanguy, M. VLASSE, J. PORTIER, M. Pouchard, "**Nonstoichiometry of europium fluorides**", Bulletin de la Societe Chimique de France, (1972) 946-&.

[155] R. Pastor, M. Robinson, K. Miller, "**Solid solution single crystals:(1- x) HoF 3· xErF 3**", Materials Research Bulletin, 9 (1974) 449-453.

[156] R.H. NAFZIGER, R.L. LINCOLN, N. RIAZANCE, "**High-temperature thermal analysis of the systems LaF3-YFa, SrF2-YF3 and MgF2-YF3**"

J. Inorg. Nucl. Chem, 35 (1973) 421-426.

[157] E. Ippolitov, A. Maklachkov, "**The condensed phase diagram of the BaF2-YF3 system**", Russian Journal of Inorganic Chemistry, 15 (1970) 753-755.

[158] J. Chassaing, Les fluorures ternaires d'yttrium et de rubidium, "**Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**", 37 (1975) 1554-1556.

[159] R. Thoma, G. Hebert, H. Insley, C. Weaver, "**Phase equilibria in the system sodium fluoride-yttrium fluoride**", Inorganic Chemistry, 2 (1963) 1005-1012.

[160] J.N. Cox, "**Fourier Transform Infrared Spectroscopy**", in: Encyclopedia of Materials Characterization: Surfaces, Interfaces, Thin Films, Butterworth-Heinemann

Boston

1992, pp. 416-426.

[161] C.S. Brian, "**Introduction to Infrared Spectroscopy**", in: Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Second Edition, Taylor and Francis Group, London, 2011, pp. 1-8.

[162] P.R. Griffiths, J.A. De Haseth, "**Introduction to vibrational spectroscopy**", in: Fourier Transform Infrared Spectrometry, John Wiley & Sons, New York, 2007, pp. 1-18.

[163] B. Georges, P. and McIntyre, "**Analytical Chemistry by Open Learning: Infrared Spectroscopy**", John Wiley and Sons, New York, 1987.

[164] B.D. Cullity, "**Elements of X-Ray Diffraction**", in: Addison-Wesley series in metallurgy and materials, Addison-Wesley

Canada, 1978, pp. 79-89.

[165] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, "**Determination of Crystal Structures by X-Ray Diffraction**", in: Solid State Physics, Brooks Cole, 1976, pp. 95-110.

[166] O. Mishima, L. Calvert, E. Whalley, "**Melting ice'I at 77 K and 10 kbar: A new method of making amorphous solids**", Nature, 310 (1984) 393-395.

[167] C. Koch, O. Cavin, C. McKamey, J. Scarbrough, "**Preparation of "amorphous"Ni60Nb40 by mechanical alloying**", Applied Physics Letters, 43 (1983) 1017-1019.

[168] J.B. BINDELL, "**Scanning Electron Microscopy**", in: J.C. Lindon (Ed.) Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Second Edition), Academic Press, Oxford, 1999, pp. 70-73.

[169] R.H. GEISS, "**Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy**", in: J.C. Lindon (Ed.) Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Second Edition), Academic Press, Oxford, 1999, pp. 120-124.

[170] Y.S. Chang, "**The effects of heat treatment on the crystallinity and luminescence properties of YInGe(2)O(7) doped with Eu(3+) ions**", Journal of Electronic Materials, 37 (2008) 1024-1028.

[171] B.S. Tsai, Y.H. Chang, Y.C. Chen, "**Nanostructured red-emitting MgGa2O4 : Eu3+ phosphors**", Journal of Materials Research, 19 (2004) 1504-1508.

[172] S. Gayathri, O.S.N. Ghosh, A.K. Viswanath, P. Sudhakara, M.J.K. Reddy, A. Shanmugaraj, "**Synthesis of YF3: Yb, Er upconverting nanofluorophores using chitosan and their cytotoxicity in MCF-7 cells**", International journal of biological macromolecules, 72 (2015) 1308-1312.

[173] C. Li, Y. Mei, J. Xie, W. Dai, G. Du, Z. Li, "**Controlled synthesis of YF3 nanocrystals with multiple morphologies in ethylene glycol**", Journal of Alloys and Compounds, 560 (2013) 10-14.

- [174] P. Ghosh, A. Patra, "**Tuning of crystal phase and luminescence properties of Eu³⁺ doped sodium yttrium fluoride nanocrystals**", *Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 3223-3231.
- [175] X. Liang, X. Wang, L.Y. Wang, R.X. Yan, Q. Peng, Y.D. Li, "**Synthesis and characterization of ternary NH₄Ln₂F₇ (Ln = Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) nanocages**", *European Journal of Inorganic Chemistry*, (2006) 2186-2191.
- [176] A. Mukherjee, A. Awasthi, S. Mishra, N. Krishnamurthy, "**Studies on fluorination of Y₂O₃ by NH₄HF₂**", *Thermochimica Acta*, 520 (2011) 145-152.
- [177] A.L. Patterson, The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination, *Physical Review*, 56 (1939) 978-982.
- [178] G. Adachi, B. Francis, K. Rajeshwar, E. Secco, J.C. Wong, "**Solid State Reaction Studies on La₂O₃-NH₄F and La (OH)₃-NH₄F**", in: *Reactivity of Solids*, Springer, 1977, pp. 785-789.
- [179] K. Rajeshwar, E.A. Secco, "**Study of NH₄EuF₄ in solid state reaction Eu₂O₃-NH₄F. Thermal analyses, calorimetry, and decomposition kinetics**", *Canadian Journal of Chemistry*, 55 (1977) 2628-2630.
- [180] F. Wang, X. Liu, "**Multicolor Tuning of Lanthanide-Doped Nanoparticles by Single Wavelength Excitation**", *Accounts of Chemical Research*, 47 (2014) 1378-1385.
- [181] D.E. Achatz, R. Ali, O.S. Wolfbeis, "**Luminescent Chemical Sensing, Biosensing, and Screening Using Upconverting Nanoparticles**", in: L. Prodi, M. Montalti, N. Zaccheroni (Eds.) *Luminescence Applied in Sensor Science*, 2011, pp. 29-50.
- [182] A. Aebischer, M. Hostettler, J. Hauser, K. Kramer, T. Weber, H.U. Gudel, H.B. Buergi, "**Structural and spectroscopic characterization of active sites in a family of light-emitting sodium lanthanide tetrafluorides**", *Angewandte Chemie-International Edition*, 45 (2006) 2802-2806.
- [183] K.W. Kramer, D. Biner, G. Frei, H.U. Gudel, M.P. Hehlen, S.R. Luthi, "**Hexagonal sodium yttrium fluoride based green and blue emitting upconversion phosphors**", *Chemistry of Materials*, 16 (2004) 1244-1251.
- [184] S. Heer, K. Kompe, H.U. Gudel, M. Haase, "**Highly efficient multicolour upconversion emission in transparent colloids of lanthanide-doped NaYF₄ nanocrystals**", *Advanced Materials*, 16 (2004) 2102-+.
- [185] F. Wang, X.G. Liu, "**Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals**", *Chemical Society Reviews*, 38 (2009) 976-989.