



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

**MICHAEL RONES MEDEIROS DE SOUSA**

**OTIMIZAÇÃO DO TEMPO DE TRATAMENTO TÉRMICO DE NANOCRISTAIS**  
***CORE E CORE-SHELL* DE  $\text{LaF}_3$  DOPADOS COM ÍONS TERRAS RARAS**

**MACEIÓ - AL**

**2016**

**MICHAEL RANNES MEDEIROS DE SOUSA**

**OTIMIZAÇÃO DO TEMPO DE TRATAMENTO TÉRMICO DE NANOCRISTAIS  
CORE E CORE-SHELL DE  $\text{LaF}_3$  DOPADOS COM ÍONS TERRAS RARAS**

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física pelo programa de Pós-Graduação em Física.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Jacinto da Silva  
Co-Orientador: Prof. Dr. Wagner Ferreira da Silva

**Maceió - AL**

**2016**

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

Bibliotecária Responsável: Janaina Xisto de Barros Lima

S725o Sousa, Michael Ronnes Medeiros de.  
Otimização do tempo de tratamento térmico de nonocristais core e core-shell de LaF<sub>3</sub> dopados com íons terra raras / Michael Ronnes Medeiros de Sousa. – 2017.  
89 f. : il.

Orientador: Carlos Jacinto da Silva.

Coorientador: Wagner Ferreira da Silva.

Dissertação (Mestrado em Física da Matéria Condensada) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Programa de Pós- Graduação em Física. Maceió, 2016.

Bibliografia: f. 78-89.

1. Nanopartículas. 2. Luminescência. 3. Core-shell – Tratamento térmico.  
I. Título.

CDU: 535.37



**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 do tempo de tratamento térmico de nanocristais core  
e core-shell de LaF3 dopados com íons terras raras”*

por

Michael Ronnes Medeiros de Sousa

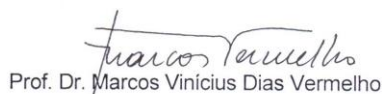
A Banca Examinadora composta pelos professores Carlos Jacinto da Silva (orientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Wagner Ferreira da Silva (co-orientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Heron Teixeira Amorim, do Instituto Federal de Alagoas e Marcos Vinícius Dias Vermelho, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, consideram o candidato **aprovado com grau “B”**.

Maceió, 30 de março de 2016

  
Prof. Dr. Carlos Jacinto da Silva

  
Prof. Dr. Wagner Ferreira da Silva

  
Prof. Dr. Heron Teixeira Amorim

  
Prof. Dr. Marcos Vinícius Dias Vermelho

À Deus.

Aos meus pais, Roberto e Marise, que me apoiaram e incentivaram em todos os momentos.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à Deus por sempre estar ao meu lado e ter me dado força para realização desse trabalho e pelas incontáveis graças que tem me concedido.

Aos meus pais pelo incentivo e grande apoio incondicional que me deram.

Agradeço a todos os professores que tive ao longo da minha vida, pois todos eles contribuíram direta ou indiretamente para que eu conseguisse chegar aqui e sempre serão um exemplo para mim. Em especial, agradeço a professora Dra. Edina Maria de Sousa Luz e a todos os professores de física da UESPI do campus Torquato Neto.

Ao meu orientador, Professor Dr. Carlos Jacinto da Silva, pela paciência, contínuo estímulo e dedicação na edição e discussões dos resultados, fatores fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu co-orientador, pelas contribuições e por sempre estar disposto a me ajudar.

Ao Laboratório de Química Analítica, do Instituto de Química da UFAL, pelo uso de seus equipamentos para o desenvolvimento desse trabalho, em especial à Lais e ao Nilson, que me apoiaram na realização das medidas.

Ao Laboratório LCCMAT, do Instituto de Física da UFAL, especialmente à Ana Rúbia, pelo seu tempo na realização de algumas medidas.

Aos colegas do Grupo de Fotônica e Fluidos Complexos do Instituto de Física da UFAL e em especial ao Wesley, Tasso, Patrícia e Alexsandro que participaram direta ou indiretamente nesta etapa.

Aos professores e colegas do Instituto de Física-UFAL, muito obrigado.

À CAPES pelo suporte financeiro.

## RESUMO

Nesta dissertação investigamos a otimização do tempo de tratamento térmico (TT) de nanocristais *core* e *core-shell* de  $\text{LaF}_3$  dopados e co-dopados com íons terras-raras. Para isso foram sintetizados vários conjuntos de amostras e submetidos a TT em  $500^\circ\text{C}$  por diferentes tempos [0 (sem TT), 5, 10, 30, 90 e 180 minutos]. Caracterizações estruturais usando difração de raios-X, FTIR e espectroscopia Raman foram realizadas, e ópticas por meio de luminescência. Foi observado que o TT não muda a fase hexagonal do  $\text{LaF}_3$ ; os picos de difração são intensificados devido ao melhoramento da cristalinidade; e impurezas de hidroxilas O-H e moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  são significativamente reduzidas. Nas amostras *core* foi observado que os modos de vibração de O-H e  $\text{H}_2\text{O}$  diminuem mais no tempo de TT de 180 minutos. No entanto, nas amostras *core-shell* co-dopadas com Yb/Er, pouca ou quase nenhuma diferença foi observada nos resultados de FTIR para tempos de TT a partir de 30 minutos. Em relação as propriedades ópticas, as emissões aumentam significativamente com o tempo de TT para todas as amostras estudadas, embora com comportamentos distintos. As amostras *core-shell* com  $\text{Yb}^{3+}$  no *shell*, mesmo aquelas com uma segunda camada não dopada, apresentaram uma redução nas emissões para o TT por 180 minutos em comparação com 90 minutos. Isso é uma indicação do efeito do TT na superfície fazendo o íon  $\text{Yb}^{3+}$ , que é um excelente doador de energia, interagir mais com a superfície das nanopartículas. Por outro lado, as amostras somente *core* co-dopadas com Er/Yb apresentaram emissão parecida nos tempos de TT de 90 e 180 minutos, provavelmente por existir uma competição menor entre as transferências de energias do  $\text{Yb}^{3+}$  para o  $\text{Er}^{3+}$  que do  $\text{Yb}^{3+}$  para as impurezas de superfície. Podemos afirmar, portanto, que o tempo otimizado de TT em  $500^\circ\text{C}$  é 90 minutos, inclusive para as emissões no infravermelho próximo do  $\text{Er}^{3+}$  em 1550 nm. Já as amostras dopadas com  $\text{Eu}^{3+}$ , os melhores tempos de TT foram: a partir de 30 minutos para amostras *core* e 180 minutos para *core-shell*. Para as amostras dopadas com  $\text{Nd}^{3+}$ , as *core-shell* apresentaram uma evolução mais regular, provavelmente devido à blindagem do *shell*. Também foi notável a similaridade das intensidades dos espectros para as amostras TT em 90 e 180 minutos para ambos os conjuntos (*core* e *core-shell*). Portanto, o TT em  $500^\circ\text{C}$  por 90 min é suficiente para obter o efeito desejado de eliminação de impurezas e aumento das emissões do íon  $\text{Nd}^{3+}$ . Por fim, é importante dizer que outras medidas são necessárias para uma melhor compreensão do que está ocorrendo nas superfícies das nanopartículas e devem ser feitas em breve.

**Palavras-chave:** Nanopartículas; Luminescência; Tratamento Térmico; *core-shell*.

## ABSTRACT

In this work, we investigated the annealing time optimization of core and core-shell LaF<sub>3</sub> nanocrystals doped and co-doped with rare earth ions. To this, several sets of LaF<sub>3</sub> samples were synthesized and submitted to thermal treatment (TT) at 500 °C for different times [0 (no TT), 5, 10, 30, 90, and 180 minutes]. Structural characterizations using x-ray diffraction, FTIR, and Raman spectroscopy were carried out, and optical characterization by means of luminescence. It was observed that the TT does not change the hexagonal phase of LaF<sub>3</sub>; the diffraction peaks are enhanced due to crystallinity improvement; and impurities of hydroxyl groups (O-H) and of H<sub>2</sub>O molecules are significantly reduced. In the core samples, these O-H and H<sub>2</sub>O vibration modes are more reduced for 180 minutes of TT. However, for the Yb/Er co-doped core and core-shell samples, little or almost no difference was observed in the FTIR results for TT times from 30 minutes. Regarding the optical properties, the emissions increased significantly with the time of TT for all the investigated samples, although with different behaviors. The core-shell samples with Yb<sup>3+</sup> in the shell, even those ones with a second undoped shell, showed a reduction in the emissions for 180 minutes of TT compared to those for 90 minutes of TT. This is an indication of the TT effect on the surface making the Yb<sup>3+</sup> ion, which is an excellent energy donor, interacts more with the surface of the nanocrystals. On the other hand, the samples only core, co-doped with Yb/Er, exhibited similar emission for TT of 90 and 180 minutes, most likely because there is less competition between the energy transfer from Yb<sup>3+</sup> to Er<sup>3+</sup> than from Yb<sup>3+</sup> to surface impurities. We can say, therefore, that the optimized time of TT at 500 °C is 90 minutes, including for the near-infrared emission from Er<sup>3+</sup> ions at 1550 nm. In relation to the Eu<sup>3+</sup> doped samples, the best TT times were: from 30 minutes for core samples and 180 minutes for core-shell. For Nd<sup>3+</sup> doped samples, the core-shell showed a more regular evolution, likely due to the shielding effect of the shell. It was also noted the similarity of the emission intensities for samples under TT for 90 and 180 minutes for both set of samples (core and core-shell). Therefore, the TT at 500 °C during 90 minutes is sufficient to obtain the desired effect of removing impurities and increasing the Nd<sup>3+</sup> emission. Finally, it is important to say that other measures are necessary for a better understanding of what is occurring on the surfaces of nanoparticles and they should be done soon.

**Keywords:** Nanoparticles; Luminescence; Annealing; Core-shell.



## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: DIAGRAMA DOS TERRAS-RARAS DESCOBERTOS A PARTIR DA CERITA.....	4
FIGURA 2: DIAGRAMA DOS TERRAS-RARAS DESCOBERTOS A PARTIR DA GADOLINITA. ....	4
FIGURA 3: ABUNDÂNCIA DOS TERRAS RARAS NA CROSTA TERRESTRE. ....	6
FIGURA 4: NÍVEIS DE ENERGIA PARA OS TERRAS-RARAS TRIVALENTES ( $TR^{3+}$ ).....	11
FIGURA 5: O ELEMENTO ÉRPIO EM SUA FORMA BRUTA. ....	12
FIGURA 6: DIAGRAMA SIMPLIFICADO DE NÍVEIS DE ENERGIA PARA O ÍON $Er^{3+}$ . ....	13
FIGURA 7: O ELEMENTO DE ÍTÉRIO EM SUA FORMA BRUTA. ....	15
FIGURA 8: DIAGRAMA SIMPLIFICADO DE NÍVEIS DE ENERGIA DO ÍON $Yb^{3+}$ . ....	15
FIGURA 9: O ELEMENTO NEODÍMIO EM SUA FORMA BRUTA. ....	16
FIGURA 10: DIAGRAMA PARCIAL DE NÍVEIS DE ENERGIA DO ÍON DE $Nd^{3+}$ MOSTRANDO AS PRINCIPAIS TRANSIÇÕES. .....	17
FIGURA 11: O ELEMENTO EURÓPIO EM SUA FORMA BRUTA. ....	18
FIGURA 12: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS NÍVEIS DE ENERGIA DO ÍON $Eu^{3+}$ . ....	19
FIGURA 13: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA ENTRE DOADOR E ACEITADOR: (I) TRANSFERÊNCIA RADIATIVA RESSONANTE, (II) TRANSFERÊNCIA NÃO RADIATIVA RESSONANTE, (III) TRANSFERÊNCIA NÃO RADIATIVA ASSISTIDA POR FÔNONS E (IV) RELAXAÇÃO CRUZADA.....	20
FIGURA 14: DIAGRAMA SIMPLIFICADO DE NÍVEIS DE ENERGIA PARA O SISTEMA $Er^{3+}/Yb^{3+}$ MOSTRANDO O PROCESSO DE EXCITAÇÃO E AS LINHAS DE EMISSÃO [74].....	21
FIGURA 15: ESQUEMA DE EXCITAÇÃO POR AEE. ....	23
FIGURA 16: PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA COMUNS EM LANTANÍDEOS. ....	24
FIGURA 17: DIFERENÇAS NOS TEMPOS DE EXCITAÇÃO PARA OS PROCESSOS VIA AEE E TE. ....	25
FIGURA 18: ESQUEMA DE POSSÍVEIS MECANISMOS DE <i>DOWN-SHIFTING</i> PARA EMISSÃO POR CDE EM (A) UM ÚNICO ÍON E (B) DOIS ÍONS. ....	26
FIGURA 19: ESQUEMA DE POSSÍVEIS MECANISMOS DE <i>QUANTUM CUTTING</i> PARA EMISSÃO POR CDE EM (A) UM ÚNICO ÍON E (B, C E D) DOIS ÍONS. ....	26
FIGURA 20: PRODUÇÃO DE RAIOS-X EM NÍVEL ATÔMICO. ....	28
FIGURA 21: DIFRAÇÃO DE RAIOS-X POR UMA FAMÍLIA DE PLANOS PARALELOS COM ESPAÇAMENTO INTERPLANAR D.....	29
FIGURA 22: (A) ESQUEMA DA INTERAÇÃO ENTRE UM FÓTON E UMA MOLÉCULA. (B) REPRESENTAÇÃO DA COLISÃO ELÁSTICA. (C) REPRESENTAÇÃO DA COLISÃO INELÁSTICA.....	31
FIGURA 23: DIAGRAMA DE BLOCOS ILUSTRANDO O SISTEMA DE ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	32
FIGURA 24: ESQUEMA DO PROCESSO DE ANÁLISE DE UMA AMOSTRA VIA FTIR. ....	33
FIGURA 25: CÉLULA UNITÁRIA DO CRISTAL $LaF_3$ . ....	37
FIGURA 26: BUSCA NO <i>WEB OF SCIENCE</i> POR TÓPICO: <i>CORE-SHELL AND TÓPICO: NANOCRYSTAL OR NANOPARTICLE</i> , MOSTRANDO A EVOLUÇÃO DA PESQUISA COM SISTEMAS <i>CORE-SHELL</i> . OBSERVA-SE QUE TRABALHOS COM TAIS SISTEMAS COMEÇARAM BASICAMENTE NO ANO 2000 E TEVE UM CRESCIMENTO BASICAMENTE EXPONENCIAL. NESSA BUSCA, REALIZADA NO DIA 05/02/2016, FORAM ENCONTRADOS 6.105 RESULTADOS, 145.179 CITAÇÕES, ÍNDICE H = 154. ....	42
FIGURA 27: DIFERENTES TIPOS DE SISTEMAS <i>CORE-SHELL</i> : (A) PARTÍCULAS ESFÉRICAS CONCÊNTRICAS; (B) PARTÍCULAS NÃO ESFÉRICAS; (C) SISTEMA COM MÚLTIPLOS E PEQUENOS NÚCLEOS REVESTIDOS COM A MESMA CAMADA; (D) MÚLTIPLAS CAMADAS CONCÊNTRICAS E (E) PEQUENO E MÓVEL NÚCLEO ENVOLVIDO POR CONCHA/CAMADA PARCIALMENTE VAZIA. ....	43
FIGURA 28: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS ESTRUTURAS <i>CORE</i> E <i>CORE-SHELL</i> : (A) AMOSTRAS <i>CORE</i> $LaF_3:TR^{3+}$ ; (B) AMOSTRAS <i>CORE-SHELL</i> $LaF_3:TR^{3+}@LaF_3$ E $LaF_3:TR^{3+}@LaF_3:TR^{3+}$ ; E (C) AMOSTRAS COM MÚLTIPLAS CAMADAS $LaF_3:TR^{3+}@LaF_3:TR^{3+}@LaF_3$ . ....	44

FIGURA 29: PADRÕES DE DRX PARA NANOPARTÍCULAS DE $\text{LaF}_3:1\text{Er}/10\text{Yb}$ TRATADAS TERMICAMENTE EM $500^\circ\text{C}$ EM DIFERENTES TEMPOS E NÃO TRATADAS TERMICAMENTE (RT), COM SEU PADRÃO DE LINHAS DO $\text{LaF}_3$ COM FASE HEXAGONAL.....	46
FIGURA 30: PADRÕES DE DRX PARA NANOPARTÍCULAS DE $\text{LaF}_3:1\text{Er}/10\text{Yb}@ \text{LaF}_3$ TRATADAS TERMICAMENTE EM $500^\circ\text{C}$ EM DIFERENTES TEMPOS E NÃO TRATADAS TERMICAMENTE (RT), COM SEU PADRÃO DE LINHAS DO $\text{LaF}_3$ COM FASE HEXAGONAL.....	47
FIGURA 31: PADRÕES DE DRX PARA NANOPARTÍCULAS DE $\text{LaF}_3:1\text{Er}/10\text{Yb}@ \text{LaF}_3:10\text{Yb}$ TRATADAS TERMICAMENTE EM $500^\circ\text{C}$ EM DIFERENTES TEMPOS E NÃO TRATADAS TERMICAMENTE (RT), COM SEU PADRÃO DE LINHAS DO $\text{LaF}_3$ COM FASE HEXAGONAL.....	47
FIGURA 32: ESPECTROS DE FTIR DAS NANOPARTÍCULAS DE: (A) $\text{LaF}_3:1\text{Er}/10\text{Yb}$ , (B) $\text{LaF}_3:1\text{Er}/10\text{Yb}@ \text{LaF}_3$ , (C) $\text{LaF}_3:1\text{Er}/10\text{Yb}@ \text{LaF}_3:10\text{Yb}$ , SEM E COM TRATAMENTOS TÉRMICOS EM DIFERENTES TEMPOS. ....	48
FIGURA 33: ESPECTROS RAMAN DOS NANOCRISTAIS DE: (A) $\text{LaF}_3:1\text{Er}/10\text{Yb}$ , (B) $\text{LaF}_3:1\text{Er}/10\text{Yb}@ \text{LaF}_3$ , (C) $\text{LaF}_3:1\text{Er}/10\text{Yb}@ \text{LaF}_3:10\text{Yb}$ , SEM E COM TRATAMENTO TÉRMICO A $500^\circ\text{C}$ POR DIFERENTES TEMPOS. ....	50
FIGURA 34: ESPECTROS RAMAN DAS NANOPARTÍCULAS DE $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/2\text{Ho}$ SEM (A) E COM TRATAMENTOS TÉRMICOS EM (B) $300^\circ\text{C}$ E (C) $500^\circ\text{C}$ POR 3 HORAS, COM SUAS RESPECTIVAS ENERGIAS DE FÔNON. RESULTADOS OBTIDOS POR P. Y. POMA [15].....	51
FIGURA 35: ESPECTROS DE EMISSÃO POR CAE DE NANOCRISTAIS DE $\text{LaF}_3:1\text{Er}/10\text{Yb}$ , $\text{LaF}_3:1\text{Er}/10\text{Yb}@ \text{LaF}_3$ , $\text{LaF}_3:1\text{Er}/10\text{Yb}@ \text{LaF}_3:10\text{Yb}$ , $\text{LaF}_3:1\text{Er}/10\text{Yb}@ \text{LaF}_3:10\text{Yb}@ \text{LaF}_3$ TRATADOS TERMICAMENTE A $500^\circ\text{C}$ EM DIFERENTES TEMPOS E SEM TRATAMENTO TÉRMICO (RT).....	55
FIGURA 36. ÁREA INTEGRADA DOS ESPECTROS DE EMISSÃO DOS NANOCRISTAIS (A) $\text{LaF}_3:1\text{Er}/10\text{Yb}$ , (B) $\text{LaF}_3:1\text{Er}/10\text{Yb}@ \text{LaF}_3$ , (C) $\text{LaF}_3:1\text{Er}/10\text{Yb}@ \text{LaF}_3:10\text{Yb}$ E (D) $\text{LaF}_3:1\text{Er}/10\text{Yb}@ \text{LaF}_3:10\text{Yb}@ \text{LaF}_3$ EM FUNÇÃO DO TEMPO DE TRATAMENTO TÉRMICO. ÁREA 1 = REGIÃO DO VERDE E ÁREA 2 = REGIÃO DO VERMELHO. ....	56
FIGURA 37: ESPECTROS DE EMISSÃO POR CDE DOS NANOCRISTAIS (A) $\text{LaF}_3:1\text{Er}/10\text{Yb}$ , (B) $\text{LaF}_3:1\text{Er}/10\text{Yb}@ \text{LaF}_3$ , (C) $\text{LaF}_3:1\text{Er}/10\text{Yb}@ \text{LaF}_3:10\text{Yb}$ E (D) $\text{LaF}_3:1\text{Er}/10\text{Yb}@ \text{LaF}_3:10\text{Yb}@ \text{LaF}_3$ TRATADOS TERMICAMENTE A $500^\circ\text{C}$ EM DIFERENTES TEMPOS. OS ESPECTROS DAS AMOSTRAS NÃO TRATADAS TERMICAMENTE (RT) SÃO TAMBÉM INCLUÍDOS.....	57
FIGURA 38: ÁREA INTEGRADA DA BANDA EM $1530\text{ nm}$ DOS ESPECTROS DE EMISSÃO DOS NANOCRISTAIS DE (A) $\text{LaF}_3:1\text{Er}/10\text{Yb}$ , (B) $\text{LaF}_3:1\text{Er}/10\text{Yb}@ \text{LaF}_3$ , (C) $\text{LaF}_3:1\text{Er}/10\text{Yb}@ \text{LaF}_3:10\text{Yb}$ E (D) $\text{LaF}_3:1\text{Er}/10\text{Yb}@ \text{LaF}_3:10\text{Yb}@ \text{LaF}_3$ EM FUNÇÃO DO TEMPO DE TRATAMENTO TÉRMICO EM $500^\circ\text{C}$ . ....	58
FIGURA 39: LUMINESCÊNCIA DAS AMOSTRAS (A) $\text{LaF}_3:5\text{Eu}$ E (B) $\text{LaF}_3:5\text{Eu}@ \text{LaF}_3$ SEM TRATAMENTO TÉRMICO (RT) E TRATADAS TERMICAMENTE A $500^\circ\text{C}$ EM DIFERENTES TEMPOS. A EXCITAÇÃO FOI EM $465\text{ nm}$ , PROVENIENTE DA LÂMPADA DO FLUORÍMETRO.....	60
FIGURA 40: DIAGRAMA SIMPLIFICADO DE NÍVEIS DE ENERGIA DO $\text{Eu}^{3+}$ . AS LINHAS SÓLIDAS INDICAM TRANSIÇÕES PERMITIDAS POR DIPOLE ELÉTRICO (DE), AS LINHAS TRACEJADAS TRANSIÇÕES PERMITIDAS POR DIPOLO MAGNÉTICO (DM) E AS LINHAS PONTILHADAS TRANSIÇÕES PROIBIDAS POR DE E DM. ....	61
FIGURA 41: LUMINESCÊNCIA DAS AMOSTRAS CORE (A) $\text{LaF}_3:5\text{Nd}$ E <i>CORE@SHELL</i> (B) $\text{LaF}_3:5\text{Nd}@ \text{LaF}_3$ SEM TRATAMENTO TÉRMICO (RT) E TRATADAS TERMICAMENTE A $500^\circ\text{C}$ POR DIFERENTES TEMPOS. ....	63
FIGURA 42: DIAGRAMA PARCIAL DE NÍVEIS DE ENERGIA DO ÍON DE $\text{Nd}^{3+}$ MOSTRANDO AS PRINCIPAIS TRANSIÇÕES. ....	63

## Sumário

<b>INTRODUÇÃO GERAL.....</b>	<b>1</b>
<b>1. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS.....</b>	<b>3</b>
1.1 TERRAS-RARAS .....	3
1.2 APLICAÇÕES .....	6
1.3 PROPRIEDADES .....	7
1.3.1 Propriedades espectroscópicas dos íons Terras-Raras .....	9
1.4 O ELEMENTO ÉRBIO E O ÍON $Er^{3+}$ .....	12
1.5 O ELEMENTO ITÉRBIO E O ÍON $Yb^{3+}$ .....	14
1.6 O ELEMENTO NEODÍMIO E O ÍON $Nd^{3+}$ .....	16
1.7 O ELEMENTO EURÓPIO E O ÍON $Eu^{3+}$ .....	17
1.8 PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA ENTRE ÍONS TERRAS-RARAS .....	19
1.8.1 Processos de transferência de energia.....	19
SISTEMAS CO-DOPADOS COM $Er^{3+}$ E $Yb^{3+}$ .....	21
1.9 LUMINESCÊNCIA.....	22
1.9.1 Conversão ascendente de energia.....	22
1.9.2 Absorção de estado excitado .....	23
1.9.3 Conversão ascendente por transferência de energia .....	23
1.9.4 Conversão descendente de energia .....	25
1.10 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA.....	27
1.10.1 Difração de raios-X.....	27
1.10.2 Espectroscopia Raman.....	30
1.10.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) .....	33
1.10.4 Espectroscopia de luminescência .....	34
<b>2. SÍNTESE E OTIMIZAÇÃO DO TEMPO DE TRATAMENTO TÉRMICO DE NANOCRISTAIS CORE E CORE-SHELL DE <math>LaF_3</math> CO-DOPADOS COM <math>Yb^{3+}/Er^{3+}</math></b>	<b>36</b>
2.1 MATRIZ HOSPEDEIRA.....	36
2.2 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE $LaF_3:Ln^{3+}$ .....	38
2.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE NANOCRISTAIS CORE E CORE-SHELL DE $LaF_3$ CO-DOPADOS COM $Yb^{3+}/Er^{3+}$ .....	41
2.3.1 Sistema <i>Core-Shell</i> .....	41
2.4 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL .....	45
2.4.1 Difração de Raios-X (DRX).....	45
2.4.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de <i>Fourier</i> (FTIR) .....	48
2.4.3 Espectroscopia Raman.....	49
2.5 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO .....	52
<b>3. OTIMIZAÇÃO DO TEMPO DE TRATAMENTO TÉRMICO NAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE NANOPARTÍCULAS CORE E CORE-SHELL DE <math>LaF_3</math> DOPADAS E CO-DOPADOS COM ÍONS TERRAS-RARAS .....</b>	<b>53</b>

3.1	CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA .....	53
3.1.1	Emissão por CAE no visível de nanocristais <i>core</i> e <i>core-shell</i> de LaF <sub>3</sub> co-dopados com Yb <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup> 53	
3.1.2	Emissão por CDE de nanocristais <i>core</i> e <i>core-shell</i> de LaF <sub>3</sub> co-dopados com Yb <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup> .....	56
3.2	LUMINESCÊNCIA DE NANOCRISTAIS <i>CORE</i> E <i>CORE-SHELL</i> DE LaF <sub>3</sub> DOPADOS COM EU <sup>3+</sup> .....	59
3.3	LUMINESCÊNCIA DE NANOCRISTAIS <i>CORE</i> E <i>CORE-SHELL</i> DE LaF <sub>3</sub> DOPADOS COM ND <sup>3+</sup> .....	61
3.4	CONCLUSÕES DO CAPÍTULO .....	64
<b>4.</b>	<b>CONCLUSÕES FINAIS E PERSPECTIVAS.....</b>	<b>66</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>69</b>

## Introdução Geral

Nos últimos anos, um considerável esforço foi dedicado à pesquisa de nanopartículas (NPs) luminescentes. Com o intuito de alcançar dispositivos com resoluções melhores, alto brilho e longos tempos de respostas os pesquisadores estudaram, extensivamente, vários materiais inorgânicos luminescentes e, dentre esses, podemos dizer que os dopados com íons terras raras (TRs) têm atraído enormemente os espectroscopistas.

Esses materiais dopados com íons TRs apresentam propriedades luminescentes fascinantes que têm atraído grande interesse para as mais diversas aplicações, tais como, lâmpadas e *displays* [1], componentes de equipamentos de telecomunicações ópticas [2], sensoriamento luminescente e imageamento/mapeamento [3], materiais como meios ativos de lasers [4], novos dispositivos optoeletrônicos [5], cintiladores [6], imagens de ressonância magnética [7], diodos emissores de luz (LEDs) [8] e marcadores fluorescentes biológicos [9-10]. No entanto, no campo da ciência de nanomateriais, uma grande dificuldade está na escolha do hospedeiro de íons luminescentes e principalmente na otimização desses sistemas, pois suas propriedades ópticas podem ser bastante influenciadas pelo processo de sínteses ou tratamentos pós-sínteses. Ademais, é conhecido que a intensidade da luminescência dos íons TRs pode ser melhorada utilizando uma matriz hospedeira adequada. Normalmente aquelas à base de óxidos ou fluoretos são as mais promissoras por apresentarem uma boa estabilidade química, janela de transparência ampla e energia de fônon baixa, características que possibilitam melhorar as propriedades luminescentes dos íons TRs [11]. Essas são características importantes, mas, não são as únicas, por exemplo, a presença de impurezas indesejáveis em tais materiais pode alterar significativamente suas propriedades ópticas. Dentre as matrizes hospedeiras que apresentam as características interessantes apontadas acima, estão o fluoreto de lantânio ( $\text{LaF}_3$ ) e o óxido de ítrio ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), que embora sejam bem conhecidas, nos últimos anos tem sido observado uma evolução exponencial de trabalhos sobre as metodologias para obtenções destas, como também estudos relacionados às suas propriedades e potencialidades [12].

Uma forma de investigar o potencial de determinado hospedeiro luminescente é dopá-lo com íons TRs, pois, isso nos permite estudar efeitos ópticos, como, por exemplo, as conversões ascendente (CAE) e descendente (CDE) de energia e estas são geralmente muito susceptíveis a qualidade do hospedeiro, principalmente quando se refere a presença de

impurezas, mas também as suas propriedades intrínsecas (energia de fônon, índice de refração, fase cristalina, etc) [13].

Recentemente *Sales et al.*, [14] e também *Poma et al.* [15] estudaram os efeitos de tratamento térmico (TT) por três horas usando diferentes temperaturas (de temperatura ambiente até 900°C) na matriz nanocristalina LaF<sub>3</sub> co-dopada com Yb/Er [14] e Yb/Tm e Yb/Ho [15]. Ao final foi demonstrado que para se obter tal matriz com emissão eficiente e fase única é necessário fazer o TT em 500°C por 3 horas. No entanto, não foi testado nenhum outro tempo de TT, de forma que otimização deste se faz necessário. Por exemplo, talvez o TT em 900°C em apenas alguns minutos seja o suficiente. Estudo similar a este foi feito por *Zhu et al.* [16], onde demonstraram que com TT em 500°C já não se tem a fase pura do LaF<sub>3</sub> e sim uma mista. No entanto, a rota de sínteses usada por esses autores é totalmente diferente, inclusive não usam como solvente água destilada, que é o da nossa síntese. Portanto, ainda são necessários muitos estudos para que se possam estabelecer metodologias e critérios para a produção, por exemplo, de LaF<sub>3</sub> ou de forma mais geral LnF<sub>3</sub> (onde Ln = Lantanídeos) para uso nas diferentes aplicações tecnológicas. Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi estudar as propriedades ópticas e estruturais das NPs de fluoreto de lantânio (LaF<sub>3</sub>) dopadas e co-dopadas com íons TRs com intuito de encontrar um melhor tempo de tratamento térmico que maximiza ou otimiza a luminescência dos TRs nessa matriz.

Este trabalho está organizado da seguinte forma: o capítulo 1 é dedicado ao estudo dos íons TRs, mostrando de forma breve as suas origens, suas aplicações e propriedades. Falamos de forma resumida dos íons Er, Yb, Eu e Nd sendo destacados seus diagramas de níveis de energia, possibilitando uma melhor compreensão do estudo desenvolvido neste trabalho. Abordamos também os processos de transferência de energia entre íons TRs, sendo exemplificado com os íons Er<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>. Também de forma resumida, abordamos CAE e CDE e seus respectivos mecanismos geradores de emissão. Por fim, são apresentadas algumas das técnicas utilizadas ao longo dessa dissertação, tais como DRX, Raman, FTIR e luminescência.

No Capítulo 2 são apresentados os procedimentos experimentais, as sínteses dos nanomateriais investigados e o efeito do tempo de tratamento térmico nas propriedades estruturais de nanocristais *core* e *core-shell* de LaF<sub>3</sub> co-dopados com Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>.

No capítulo 3 abordamos os efeitos do tempo de tratamento térmico nas propriedades ópticas de nanocristais de LaF<sub>3</sub> em várias formas (*core* e *core-shell*) dopados e co-dopados com Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> e Nd<sup>3+</sup>. Por fim, no capítulo 4 apresentamos as conclusões dessa dissertação e as perspectivas.

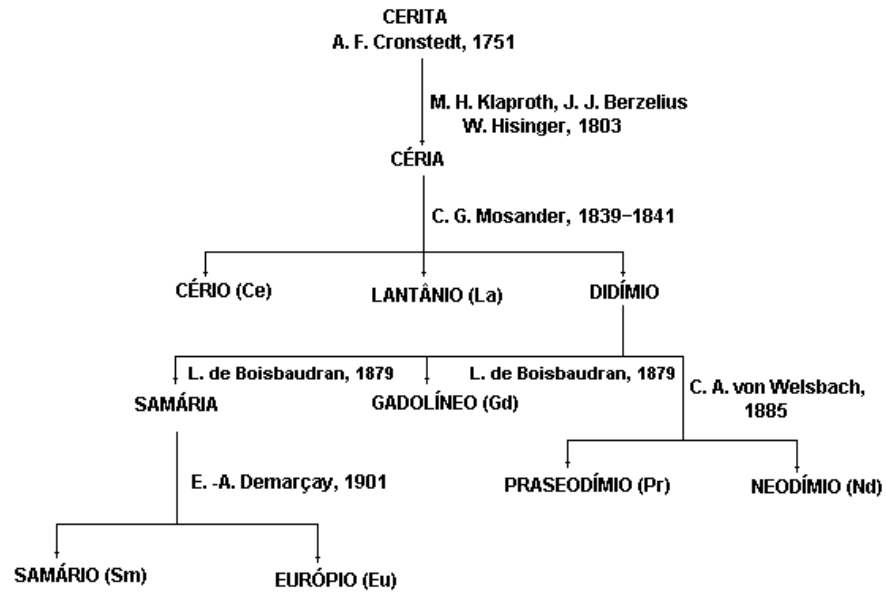
# 1. Considerações Teóricas

## 1.1 Terras-Raras

Alguns cientistas do final do século XVIII acreditavam que os óxidos de metais eram elementos simples e utilizavam a expressão “terra” para classificá-los [17]. Em 1751, um mineralogista sueco, *Axel F. Cronstedt* descobriu um elemento (o cério) quando da obtenção de um mineral pesado, a cerita, onde muitos cientistas afirmaram ser o primeiro elemento TR, nome este dado devido ter sido encontrado em um mineral raro. Porém, existem bastantes repercussões e controvérsias quanto a este elemento ser o primeiro TR e, devido à este fato, atribuiu-se o ano de 1787 [18] como o início da história dos TRs, que foi quando o capitão *Carl Axel Arhenius* encontrou um mineral escuro, a iterbina (também conhecido como gadolinita), em uma pequena vila, *ytterby*, próximo a Estocolmo [19].

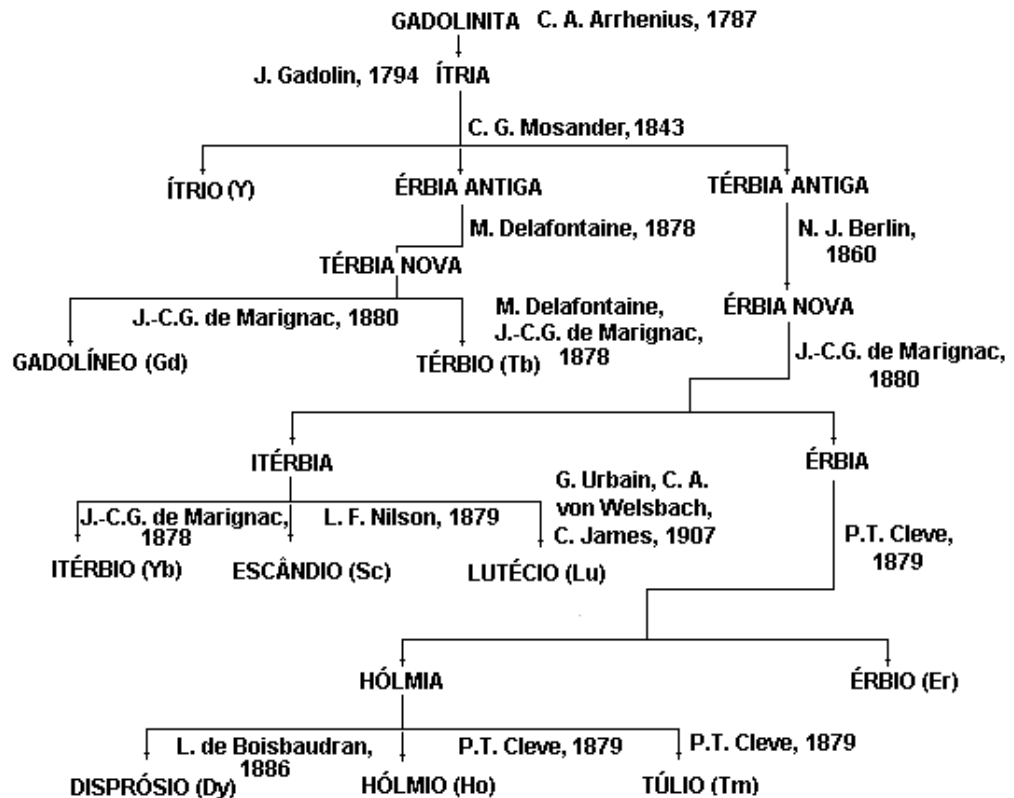
Este grupo de elementos foi pouco explorado durante anos simplesmente por apresentar algumas dificuldades ou empecilhos, ou seja, devido ao fato de constituírem uma família que apresenta propriedades físicas e químicas semelhantes, exigindo um trabalho imenso para separá-los com obtenção de espécie relativamente pura. Devido à isso muitos cientistas deixaram de estudar e analisar estes elementos e só por volta de 1907 foi que praticamente todos os terras raras foram isolados, onde passaram a ser conhecidos e estudados com mais frequência. Nas figuras 1 e 2 são mostrados os diagramas dos minerais, dos elementos e seus respectivos descobridores.

Figura 1: Diagrama dos terras-raras descobertos a partir da cerita.



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 2: Diagrama dos terras-raras descobertos a partir da gadolinita.



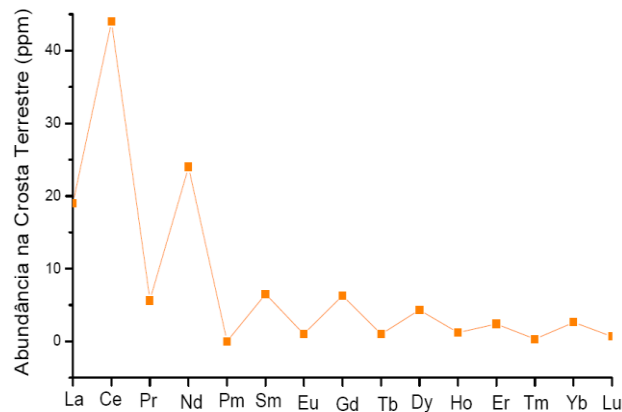
Fonte: Elaborado pelo autor



Segundo os estudiosos, os TRs formam um grupo especial com 17 elementos químicos, para os quais se utiliza o símbolo Ln, correspondendo aos elementos de números atômicos de 57 a 71 (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu) mais o escândio (Sc) e o ítrio (Y) [20]. Mas, segundo a comissão de nomenclatura em química inorgânica da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), deve-se usar os termos lantanídeos para designar os elementos do La ao Lu e o termo TRs um pouco menos restrito pela inclusão dos elementos Sc e o Y [21]. Alguns livros também colocam os actinídeos como sendo parte dos TRs [22].

Com base em pesquisas, podemos verificar que a expressão TRs é inadequada para designar estes elementos que receberam esta denominação porque foram inicialmente conhecidos em formas de seus óxidos, isto é, *J. G. Gadolin* em 1794 descobriu em um mineral sueco uma nova terra em forma impura, a qual chamou de yterbia e posteriormente de yttria. Mais tarde no ano de 1803, nesse mesmo mineral, foi descoberta uma nova terra que foi chamada de céria, conhecida e identificada hoje como gadolinita, onde esses elementos se assemelham aos materiais conhecidos como TRs. Porém, o termo TR não é usado pelo fato de ser um material escasso, como o próprio nome sugere, pois os lantanídeos, por exemplo, o cério que é considerado o minério mais abundante, é tão comum quanto os elementos zinco e estanho. Podemos também ver que outros TRs como o túlio e lutécio que são considerados os menos abundantes na crosta terrestre, são muito mais abundante que a prata e o bismuto [23]. De forma geral, os TRs são mais abundantes (com exceção do promécio que não é encontrado de forma natural na terra) do que muitos outros elementos. A figura 3 exhibe a abundância dos elementos TRs na crosta terrestre e é notável a predominância dos elementos mais leves comparados aos mais pesados.

Figura 3: Abundância dos Terras Raras na crosta terrestre.



Fonte: Abrão, (1994) [24].

## 1.2 Aplicações

Os íons TRs têm potencial para as mais diversificadas aplicações, ocupando um papel de grande importância na pesquisa, abrangendo campos como biologia, química, geologia, metalúrgica, ciência dos materiais, medicina, ciências nucleares, física, etc [25]. A fabricação de camisas de lâmpões marcou o início da industrialização dos TRs, onde essa aplicação só ocorreu 100 anos após a descoberta dos primeiros TRs. Com a fabricação das camisas de lâmpões a gás, suas propriedades foram se tornando mais conhecidas e exploradas, ou seja, os seus compostos passaram a ser mais utilizados, tais com, na produção de “mischmetal” para pedras de isqueiro, baterias recarregáveis e aplicações metalúrgicas [26-27].

Devido aos avanços tecnológicos os TRs passaram a ganhar novas aplicações e, de fato, os 17 elementos constituintes do grupo dos TRs concentram-se em áreas de alta tecnologia. Até o momento não são conhecidos substitutos que proporcionem o mesmo desempenho, podendo tal afirmação ser verificada claramente hoje em dia, pois o universo de suas aplicações é muito abrangente. Por exemplo, são utilizados em catalizadores, no tratamento de emissões automotivas, no craqueamento de petróleo, na fabricação de lasers, como materiais luminescentes, ”fósforos” na fabricação de lâmpadas fluorescentes e tubos de raios catódicos de aparelhos de televisão, etc. [26, 28, 29]. A tabela a seguir mostra aplicações de TRs com os mais diversos usos industriais. Embora, os TRs podem ser encontrados em muitos países, como China, Rússia, Austrália, Canadá, Estados Unidos, Índia, Malásia e Brasil, eles são difíceis de serem extraídos em volumes que sejam economicamente viáveis [30].

Tabela 1: Uso e aplicações dos terras raras

<b>Uso industrial</b>	<b>Aplicação de terras raras</b>
Veículos elétricos, híbridos, <i>plug-in</i> .	Imãs permanentes
Motores elétricos em veículos convencionais e avançados.	Imãs permanentes
Geração de energia eólica e hidrelétrica	Imãs permanentes
Ferramentas elétricas sem fio	Imãs permanentes
Sistema integrado automático de Partida.	Imãs permanentes
Unidades de discos rígidos para Computadores	Imãs permanentes
Dispositivo pessoal móvel sem fio	Imãs permanentes
Equipamentos para diagnóstico por imagem (MRI).	Imãs permanentes
Unidades de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC).	Catalisadores
Conversores catalíticos e outras tecnologias para redução de emissões atmosféricas.	Catalisadores
Indústria automotiva	Ligas metálicas ferrosas contendo TRs.
Indústria aeroespacial, geração de energia nuclear, fabricação e operação de satélites, linhas de transmissão de energia, sistemas de refrigeração magnética, entre outros.	Ligas metálicas não ferrosas contendo TRs
Lâmpadas fluorescentes compactas e lineares, LEDs, entre outros itens de iluminação.	Fósforos
Telas planas de TV e <i>displays</i>	Fósforos (excitados por UV em baixa pressão).
Detectores de raios X e raios gama	Fósforos
Pós para polimento de vidros e lentes	Pós para polimento
Fabricação de vidros e lentes	Fabricação de vidros e lentes especiais (mudanças de propriedades físico-químicas de vidros e lentes).
Fibras ópticas para telecomunicações	Fibras ópticas dopadas com TRs.
Sensores de gases, incluindo CO.	Cerâmicos
Lasers para usos diversos (medicina, defesa e outros)	Cerâmicos
Dispositivos de armazenagem de energia (capacitores cerâmicos, de tântalo e de outros tipos dopados com TRs).	Cerâmicos

### 1.3 Propriedades

As inúmeras aplicações dos TRs são devido às suas propriedades, principalmente as espectroscópicas e magnéticas. As propriedades químicas e físicas desses elementos são muito semelhantes, sendo isto uma consequência da sua configuração eletrônica. Todos os átomos neutros possuem em comum a configuração eletrônica  $6s^2$  e uma ocupação variável da camada  $4f$  (com exceção do lantânio, que não possui nenhum elétron no seu estado

fundamental) por ser energeticamente mais favorável. Porém, para os íons trivalentes este efeito desaparece e é observado um aumento regular na configuração  $4f^n$  ( $n = 0 - 14$ ).

A tabela 2 mostra as configurações eletrônicas dos elementos TRs. Apenas os elementos Escândio (Sc) e Ítrio (Y) não derivam da configuração do gás nobre Xenônio (Xe). Todos os outros elementos possuem a configuração base do Xenônio seguida do preenchimento sequencial da camada  $4f$ . A propriedade mais relevante dos elementos TRs é que, com exceção dos elementos Sc, Y, La, Yb e Lu, todos possuem a camada  $4f$  incompleta. Esta camada é interna e acima dela estão as  $6s$  e  $5d$ . Mesmo os orbitais  $5p$  e  $5s$  são mais externos que a  $4f$  por terem uma extensão radial maior [31]. As camadas que participam das ligações do elemento são as mais externas  $5d$  e  $6s$ . Desta forma, observar-se que a camada  $4f$ , ainda que incompleta, fica blindada, ou seja, fica protegida do ambiente químico pelas camadas mais externas.

Tabela 2: Configurações eletrônicas dos átomos e dos íons terras-raras. Os colchetes representam a distribuição eletrônica do gás nobre correspondente.

NÚMERO ATÓMICO	ELEMENTO QUÍMICO	SÍMBOLO QUÍMICO	CONIGURAÇÃO ELETRÔNICA DO ÁTOMO	CONIGURAÇÃO ELETRÔNICA DO ÍON TRIVALENTE
21	Escândio	Sc (21)	[Ar] $3d^1 4s^2$	
39	Ítrio	Y (39)	[Kr] $4d^1 5s^2$	
57	Lantânio	La (57)	[Xe] $4d^1 6s^2$	[Xe] $4f^0$
58	Cério	Ce (58)	[Xe] $4f^1 5d^1 6s^2$	[Xe] $4f^1$
59	Praseodímio	Pr (59)	[Xe] $4f^3 6s^2$	[Xe] $4f^2$
60	Neodímio	Nd (60)	[Xe] $4f^4 6s^2$	[Xe] $4f^3$
61	Promécio	Pm (61)	[Xe] $4f^5 6s^2$	[Xe] $4f^4$
62	Samário	Sm (62)	[Xe] $4f^6 6s^2$	[Xe] $4f^5$
63	Európio	Eu (63)	[Xe] $4f^7 6s^2$	[Xe] $4f^6$
64	Gadolínio	Gd (64)	[Xe] $4f^7 5d^1 6s^2$	[Xe] $4f^7$
65	Térbio	Tb (65)	[Xe] $4f^9 6s^2$	[Xe] $4f^8$
66	Disprósio	Dy (66)	[Xe] $4f^{10} 6s^2$	[Xe] $4f^9$
67	Hólmio	Ho (67)	[Xe] $4f^{11} 6s^2$	[Xe] $4f^{10}$
68	Érbio	Er (68)	[Xe] $4f^{12} 6s^2$	[Xe] $4f^{11}$
69	Túlio	Tm (69)	[Xe] $4f^{13} 6s^2$	[Xe] $4f^{12}$
70	Ítérbio	Yb (70)	[Xe] $4f^{14} 6s^2$	[Xe] $4f^{13}$
71	Lutécio	Lu (71)	[Xe] $4f^{14} 5d^1 6s^2$	[Xe] $4f^{14}$

Como podemos observar na tabela 2, os elementos Yb e Lu são os únicos que possuem a camada 4f completa. No Sc, Y e La os orbitais parcialmente preenchidos são respectivamente o 3d, 4d e 5d que são internos às camadas  $4s^2$ ,  $5s^2$  e  $6s^2$ . Dentre os lantanídeos, todos podem apresentar o estado de oxidação 3+. Alguns, no entanto, aparecem também em estados 2+ e 4+. As camadas externas totalmente preenchidas tornam os TRs quimicamente muito semelhantes. As diferenças aparecem nas propriedades físicas como, por exemplo, as estruturas cristalinas formadas por um único elemento, as propriedades magnéticas provenientes do desemparelhamento de elétrons da camada 4f e principalmente as propriedades ópticas, que serão discutidas mais detalhadamente a seguir.

### 1.3.1 Propriedades espectroscópicas dos íons Terras-Raras

Como já foram mencionados, os elétrons da camada 4f dos íons TRs trivalentes sofrem uma forte blindagem dos elétrons das camadas externas 5s e 5p. Esta blindagem faz com que os TRs não sintam significativamente a influência do campo cristalino e, portanto, os estados de energia dos TRs apresentam o mesmo caráter atômico em diferentes ambientes químicos. Além disso, podemos observar que os íons TRs possuem um grande número de níveis que podem proporcionar emissões desde o infravermelho até o ultravioleta sendo que muitas ocorrem na região do visível, veja figura 4.

As transições dos íons  $TR^{3+}$  são na maioria das vezes atribuídas a interações por dipolo elétrico. Para explicar a observação experimental de transições eletrônicas entre estados 4f, B. Judd [31] e G. Ofelt [32] trabalhando independentemente, consideraram as transições nos TRs como oriundas de uma mistura de estados da configuração  $4f^n$  e  $5d$ . Desta mistura surge o conceito de transição por dipolo elétrico forçado e as transições podem ser explicadas quantitativamente. Esta teoria é conhecida como teoria de Judd-Ofelt. Entretanto, não será necessária uma abordagem desta para este trabalho. Ao invés disso, pode-se entender bastante das propriedades espectroscópicas estudadas nessa dissertação, olhando-se rapidamente o que acontece na absorção e na emissão ópticas desses íons TRs.

- **ABSORÇÃO**

Os íons lantanídeos absorvem radiação em bandas definidas e muito estreitas (transições  $f-f$ ) comparadas as dos materiais semicondutores como os *quantum dots* [33, 34, 35]. De acordo com as regras de seleção para o espectro atômico [36], as transições  $f-f$  dos

íons lantanídeos isolados são proibidas. Esta regra diz que em uma molécula centrossimétrica ou íon, as únicas transições permitidas são aquelas acompanhadas da troca de paridade [37, 38] como, por exemplo, a transição  $f-d$ . Lembre-se que os números quânticos secundários  $p$  e  $f$  são ímpares e  $s$  e  $d$  são pares. Assim, por exemplo, quando a simetria do íon é removida com um campo externo antissimétrico e/ou com a mistura de algum estado de paridade oposta, as transições passam a ser permitidas, que é o caso das transições  $f-f$ . A blindagem dos elétrons do orbital  $4f$  também nos mostra que o espectro de absorção dos íons lantanídeos é fracamente perturbado depois da complexação desses íons com ligantes orgânicos.

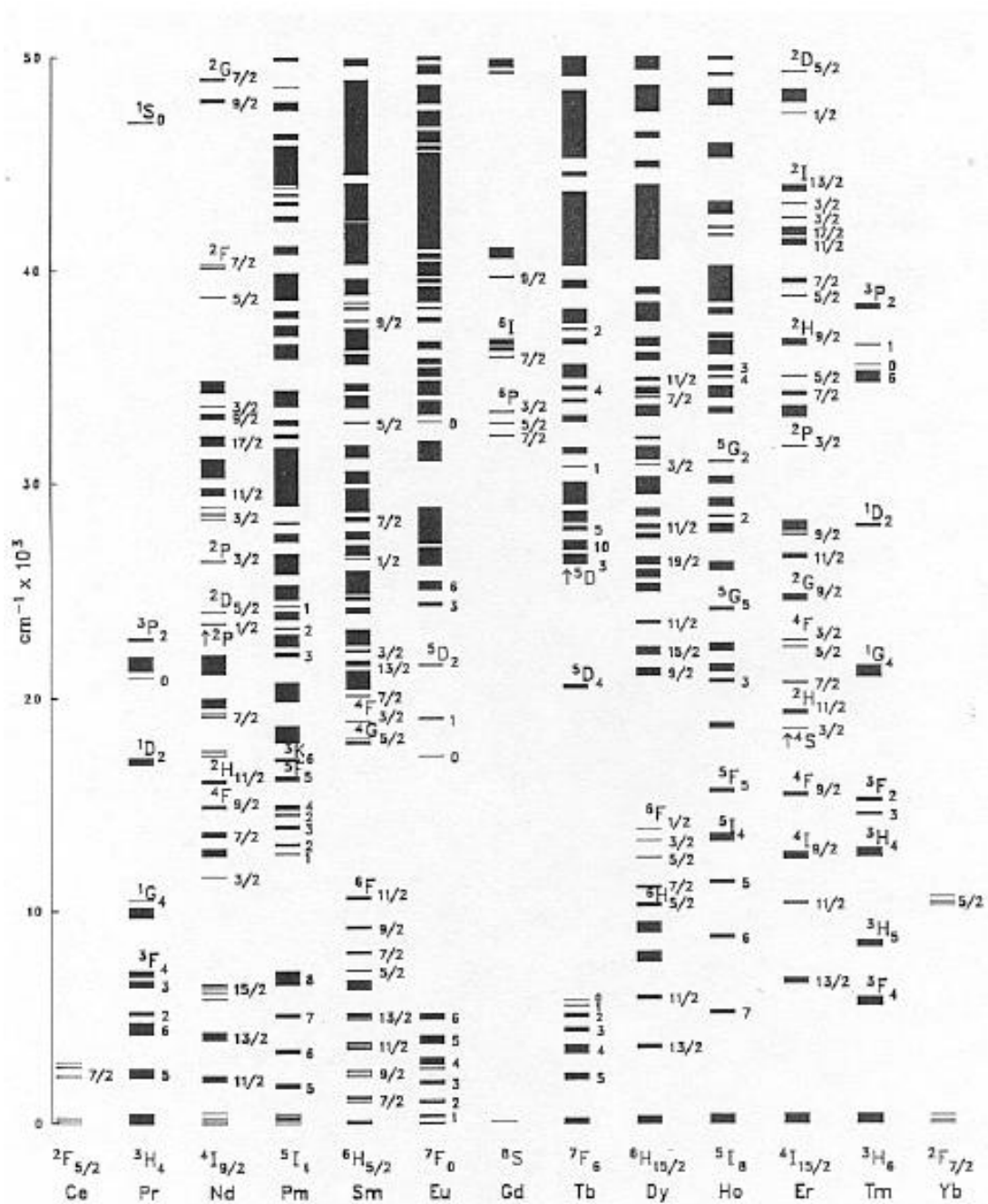
- **LUMINESCÊNCIA**

As emissões dos íons TRs<sup>3+</sup> surgem de transições radiativas entre os níveis de configurações eletrônicas da camada  $4f^n$ . Na ausência de qualquer interação entre os elétrons, os níveis estariam degenerados. Mas, devido às interações Colombianas, a degenerescência é removida e os níveis separam-se, podendo atingir valores próximos a  $20.000\text{ cm}^{-1}$ . Existem ainda algumas outras interações que devem ser levadas em conta, como é o caso das interações spin-órbita que podem levar a separações da ordem de  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Os valores relativamente grandes das constantes de acoplamento spin-órbita fazem com que os níveis individuais  $J$  estejam bem separados [38, 39]. Assim, aproximadamente, cada íon lantanídeo trivalente é caracterizado por um estado fundamental, com um valor único de momento angular orbital  $J$  e por um primeiro estado excitado localizado em energia geralmente muito acima do estado fundamental, em relação a  $K_B T$  que é  $\sim 208\text{ cm}^{-1}$  para  $T = 300\text{ K}$ . Portanto, o primeiro estado excitado só é essencialmente termicamente excitado em temperaturas muito altas. No entanto, os íons  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  são exceções onde seus primeiros estados excitados estão situados suficientemente perto do estado fundamental e assim eles são ocupados por elétrons em temperaturas próximas da ambiente [39].

Podem-se classificar, de modo geral, os íons TRs em três grupos em virtude de suas faixas de emissão [40]:

1.  **$\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Dy}^{3+}$**  são emissores eficientes na região do visível, embora cada um em bandas específicas. Por exemplo, o  $\text{Sm}^{3+}$  emite bem um tom amarelado; o  $\text{Eu}^{3+}$  é famoso por sua emissão no vermelho, sendo um íon muito atrativo para diversas aplicações; o  $\text{Er}^{3+}$  é conhecido por sua emissão na região do verde; e o  $\text{Tm}^{3+}$  pela emissão no azul [42, 43, 44]. Portanto, cada íon tem sua particularidade.

Figura 4: Níveis de energia para os terras-raras trivalentes ( $\text{TR}^{3+}$ ).



Fonte: Carnall, (1988) [41].

2.  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  são emissores eficientes na região do infravermelho próximo. Por exemplo, a emissão em  $\sim 1550$  nm do  $\text{Er}^{3+}$  tem sido muito explorada para amplificadores ópticos; a emissão do  $\text{Nd}^{3+}$  em  $\sim 1060$  nm tem sido a mais utilizada para ação laser por ser muito eficiente; a única banda do  $\text{Yb}^{3+}$  em torno de 1020 nm tem sido amplamente explorada para várias aplicações, inclusive refrigeração óptica, mas

também para lasers sintonizáveis e de pulsos curtos [45, 46, 47, 48, 49, 50, 51]. Podemos citar outras bandas de outros íons, mas podemos dizer que essas são as mais conhecidas e exploradas.

3.  $La^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$  e  $Lu^{3+}$  são caracterizados por apresentarem o primeiro estado excitado próximo a banda de absorção da matriz, sendo muitas vezes usados para absorver radiação dessa ou como sensibilizador sob excitação no ultravioleta, ou seja, absorve radiação nessa região e transferem para outros íons. Nesse ponto, esses íons, principalmente o  $Gd^{3+}$  tem sido explorado para células solares e *quantum cutting* [52, 53, 54].

#### 1.4 O elemento Érbio e o íon $Er^{3+}$

O Érbio é um metal mole, flexível, resistente, branco acinzentado e possui um brilho prateado metálico (veja figura 5). É o elemento TR de número atômico 68 e de configuração eletrônica  $[Xe]4f^{12}6s^2$ . Este é encontrado frequentemente em seu estado de oxidação eletrônica 3+ e com configuração eletrônica  $4f^{11}$ , conseqüentemente apresenta uma grande variedade de níveis nesta configuração.

Figura 5: O elemento érbio em sua forma bruta.



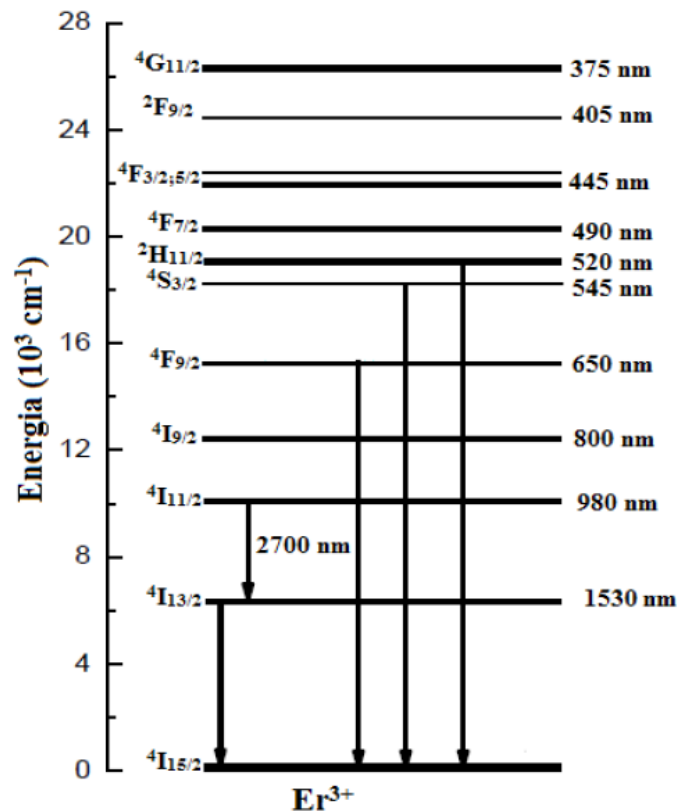
Fonte: <http://www.infoescola.com/elementos/elementos-quimicos/iterbio/>, acessado em junho de 2015.

Dentre os íons TRs, o íon de érbio é o que mais se destaca em relação a sua eficiência, ou seja, este é o que apresenta maior eficiência em suas características de emissão por CAE



(*upconversion*), sendo largamente estudado no estado trivalente ( $Er^{3+}$ ) [55] e é comumente citado como “rico no fenômeno de luminescência” [56]. Do ponto de vista de desenvolvimento de dispositivos fotônicos baseados em CAE, os níveis de energia de maior interesse são  $^2H_{12}$ ,  $^4S_{3/2}$  e  $^4H_{9/2}$ , responsáveis por luminescência na região espectral do visível em 530 nm, 550 nm e 650 nm, respectivamente, além da emissão de grande interesse em telecomunicações em 1550 nm relativa à transição  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  [57, 58]. No entanto, as principais bandas de absorção com possibilidade de se usar bombeamento com laser de diodo são  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  (em 980 nm) e  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$  (em 800 nm). Além de características espectroscópicas relevantes para caracterizar o desempenho de dispositivos fotônicos [59, 60], como, por exemplo, seção de choque, tempo de vida, taxas de transições radiativas e não radiativas, os efeitos da transferência de energia são também decisivos. Outra transição de grande importância é a  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  (em 2800 nm), pois sua aplicação no campo da medicina é extremamente relevante, uma vez que esta faixa de energia apresenta uma alta absorção da água possibilitando aplicação laser para realização de cortes de precisão em tecidos humanos e redução da necessidade de anestesia em cirurgias de pele [61].

Figura 6: Diagrama simplificado de níveis de energia para o íon  $Er^{3+}$ .



Fonte: Miniscalco, (1993) [62].

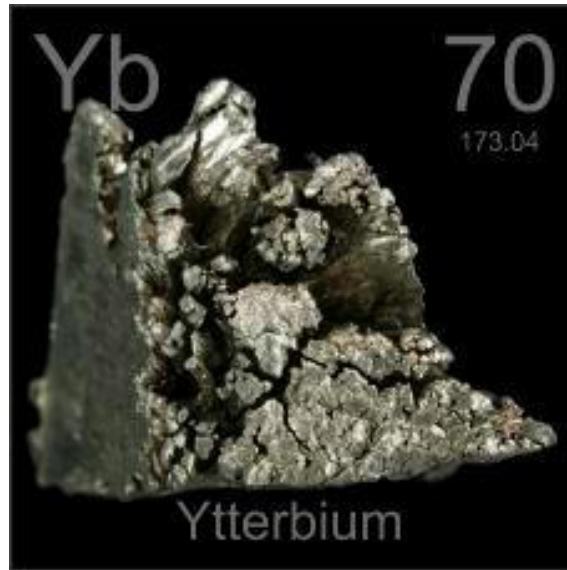
O érbio também está presente nos mesmos minérios dos outros TRs como a monazita, bastnasita e gadolinita. São conhecidos 15 isótopos de érbio dos quais 6 formam a mistura isotrópica que dá origem ao metal e os outros 9 são radioativos. O érbio é obtido por redução de seu fluoreto com cálcio a altas temperaturas, ou também pela extração por solvente como tem ocorrido comumente para obtenção do metal.

Quimicamente o érbio é um metal medianamente reativo, não oxida em contato com ar atmosférico logo que é exposto, como ocorre os outros metais. Porém, quando levado diante do aquecimento ou atmosfera úmida o érbio sofre oxidação, formando óxido de érbio, que apresenta uma coloração pastel. O érbio forma diversos compostos como acetato, haletos, oxalato, sulfato, óxido, hidróxido, carbonato, nitratos e hidretos. Os óxidos de érbio assim como dos demais TRs apresentam acentuada banda de absorção no UV, infravermelha e visível, o que possibilita a posterior caracterização desses metais, sendo esta propriedade também responsável pela coloração de seus sais e outros compostos. A figura 6 mostra o diagrama simplificado de níveis de energia do  $\text{Er}^{3+}$ . O número à direita de cada estado excitado é o comprimento de onda (em nanômetros) a partir do estado fundamental. As setas indicam as transições radiativas reportadas para matrizes vítreas.

### 1.5 O elemento Itérbio e o íon $\text{Yb}^{3+}$

O Itérbio é um metal sólido presente na família dos lantanídeos de símbolo químico Yb e de aspecto físico maleável, dúctil e macio, bom condutor de eletricidade e de cor branco-prateado (veja figura 7). O Itérbio tem número atômico 70 e apresenta configuração eletrônica  $[\text{Xe}]4f^{14}6s^2$ . Este material pode ser encontrado no estado oxidação 3+ com configuração eletrônica  $4f^{13}$  quando imerso em meios vítreos e/ou cristalinos. Fazendo uma comparação com outros íons TRs como, por exemplo, o  $\text{Nd}^{3+}$  e o  $\text{Tm}^{3+}$ , o íon de  $\text{Yb}^{3+}$  é quem apresenta o diagrama de níveis mais simples consistindo de apenas um estado excitado ( $^2F_{5/2}$ ) que corresponde à energia de  $\sim 10.200 \text{ cm}^{-1}$  (980 nm). O nível  $^2F_{7/2}$  corresponde ao seu estado fundamental.

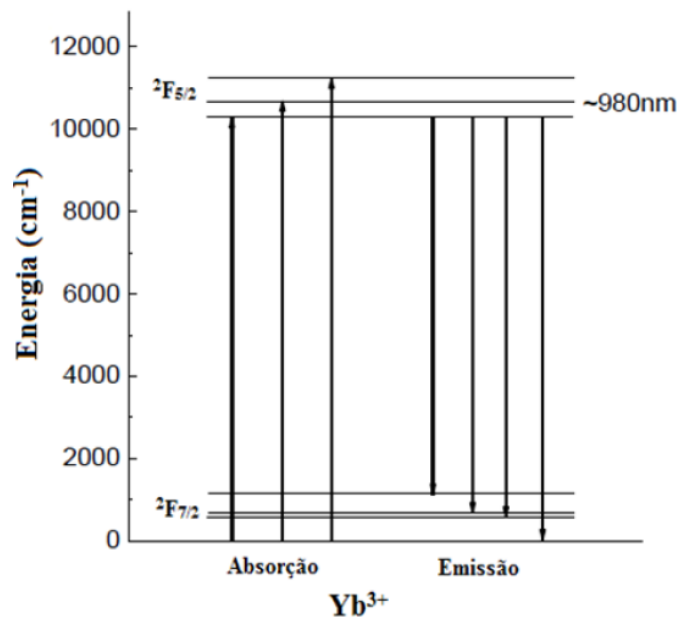
Figura 7: O elemento de Itérbio em sua forma bruta.



Fonte: <http://www.infoescola.com/elementos/elementos-quimicos/iterbio/>, acessado em junho de 2015.

Aplicações com esse íon em sistemas excitados com lasers de diodo comerciais têm despertado muito interesse, principalmente devido ao potencial desse íon e também por apresentar um baixo custo. Este íon apresenta tempo de vida longo, banda de absorção óptica larga e seções de choque de absorção e de emissão altas, o que faz dele um excelente sensibilizador em sistemas co-dopados. A figura 8 apresenta os níveis de energia do  $Yb^{3+}$ .

Figura 8: Diagrama simplificado de níveis de energia do íon  $Yb^{3+}$ .



Fonte: Elaborado pelo autor.

Apesar de ser estável, possui a necessidade de permanecer em um recipiente fechado livre de ar e umidade, pois reage com ambos. Ele é reativo com todos da família dos halogênios formando haletos de itérbio, além de reagir lentamente com água fria e rapidamente com água quente formando hidróxido de itérbio e hidrogênio gasoso. Ele tem motivado pesquisas para várias aplicações, tais como, lasers de alta potência excitados por diodo [63], lasers de pulsos ultra-curtos [64], refrigeração óptica [65], lasers sintonizáveis [66], entre outros. Ele é também utilizado na produção de ácidos, em tubos de raios-X, na melhoria da resistência mecânica do aço, e em forma de pó pode causar queimaduras nos olhos e riscos de explosões [67].

### 1.6 O elemento Neodímio e o íon $\text{Nd}^{3+}$

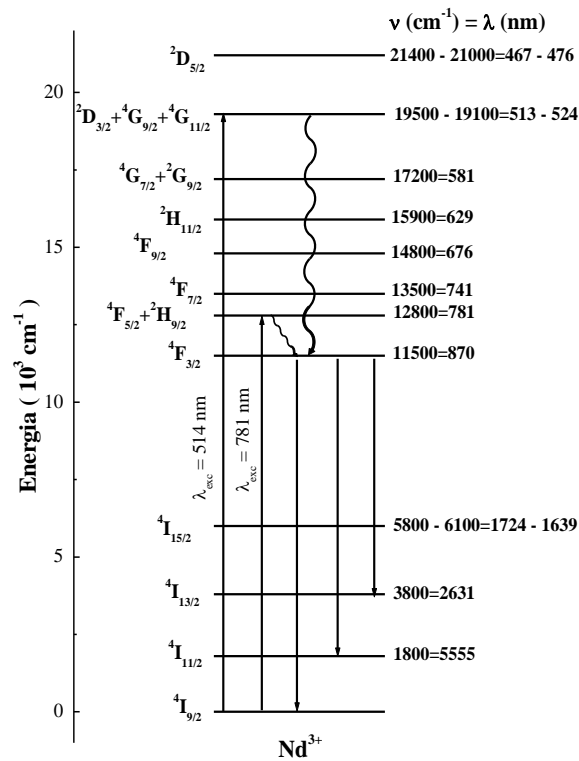
Neodímio é um elemento de transição interna localizado na família dos lantanídeos. Ele é um metal que possui propriedades semelhantes a do praseodímio, com o qual ele é comumente encontrado e até mesmo foi confundido no passado em virtude de estarem juntos formando o didímio, que é um mineral encontrado na bastnasita e monazita. Estes minerais são responsáveis não somente pela presença do neodímio e praseodímio, mas da maior parte dos lantanídeos. É um metal branco prateado levemente acinzentado, é maleável e dúctil além de resistente à ação de agentes químicos (veja figura 9).

Figura 9: O elemento Neodímio em sua forma bruta



Fonte: <http://www.infoescola.com/elementos/elementos-quimicos/iterbio/>, acessado em junho de 2015.

Figura 10: Diagrama parcial de níveis de energia do íon de  $Nd^{3+}$  mostrando as principais transições.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O Neodímio tem número atômico 60 e apresenta configuração eletrônica  $[Xe]4f^46s^2$ . Ele pode ser encontrado em três estados de oxidação: 2+ ( $4f^4$ ), o mais comum 3+ ( $4f^3$ ) e o 4+ ( $4f^2$ ). Dentre essas configurações, até o momento  $Nd^{3+}$  é a que tem sido mais explorada do ponto de vista tecnológico. Durante a década de 70 houve um grande impulso na utilização de lasers de alta potência, nos quais empregavam como meio ativo o  $Nd^{3+}$  em matrizes cristalinas e vítreas, o que elevou o interesse em estudar esse íon em outros sistemas. O neodímio no estado 3+ tornou-se o mais importante dentre os TRs, uma vez que apresenta uma emissão em ~1060 nm que é a mais utilizada nas pesquisas científicas e tem importantes aplicações como lasers industriais aplicados à medicina e à odontologia [68].

## 1.7 O elemento Európio e o íon $Eu^{3+}$

O Európio (veja figura 11) é um metal de transição interna pertencente à família dos lantanídeos e apresenta uma cor cinza prateada, é duro e maleável e possui propriedades semelhantes às do chumbo. Logo que exposto ao ar forma óxido de európio.

A descoberta do európio se iniciou no ano de 1890 com o cientista *Paul-Émile L. de Boisbaldran* (1838-1912) ao analisar uma amostra composta por samário e gadolínio. Usando espectrometria foi observado um espectro diferente, o que levou *Eugène-Anatole Demarcay* (1852-1903) a pesquisar a origem do espectro, descobrir e isolar o metal no ano de 1901 [69]. O Európio recebeu este nome em homenagem ao continente europeu, e até bem recentemente este elemento ainda não tinha sido isolado em sua forma pura em virtude da dificuldade de separação. O Európio tem número atômico 63 e apresenta configuração eletrônica  $[\text{Xe}]4f^76s^2$ . Este é o mais reativo dos lantanídeos, e logo que exposto ao ar reage com o oxigênio formando óxido de európio,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ; reage violentamente com água e ácidos concentrados ou diluídos liberando energia e hidrogênio. Sua reação com água é semelhante à do cálcio. Atualmente o Európio é obtido através da reação de seu óxido com o lantânio.

Figura 11: O elemento Európio em sua forma bruta.

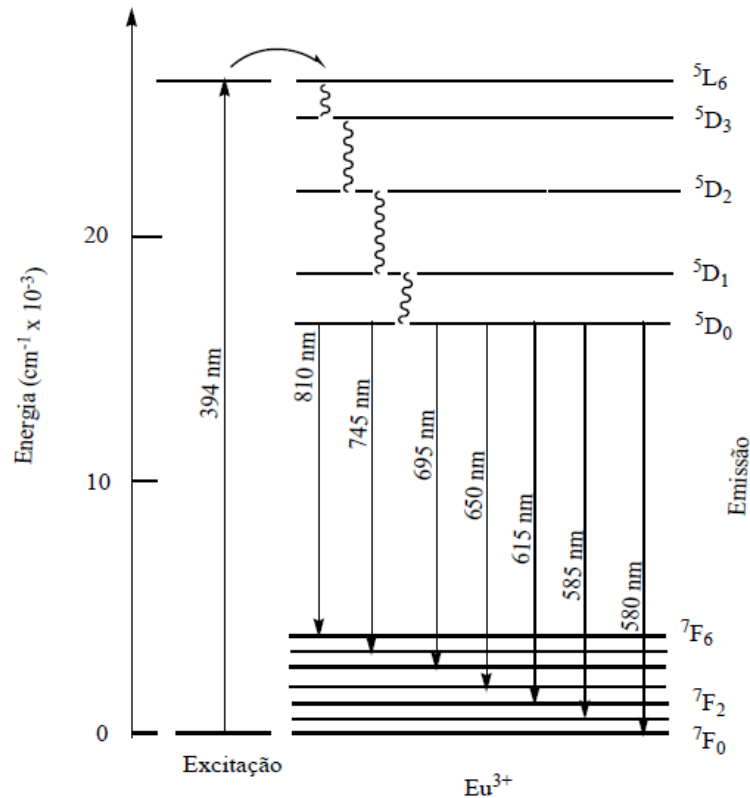


Fonte: <http://www.infoescola.com/elementos/elementos-quimicos/iterbio/>, acessado em junho de 2015.

O Európio é encontrado na monazita e bastnasita, podendo ocorrer também em outros minérios, porém é mais abundante nesses dois. Ele é obtido a partir da redução térmica sob vácuo do seu óxido com o lantânio metálico catalisado por tântalo. O Európio não possui uso industrial atualmente, porém, as pesquisas mostram que o metal possui propriedades de absorção de nêutrons e poderá ser utilizado em reatores nucleares, sendo seus

usos basicamente para: Dopagem de vidros e plásticos para lasers; Foi muito utilizado em cinescópios de televisores em cores, é usado em conjunto com cristais líquidos para mostradores, como tela de computadores; tem utilização em alguns reatores nucleares como absorvedor de nêutrons. A figura 12 mostra o diagrama simplificado de níveis de energia para o  $\text{Eu}^{3+}$ , onde são apresentadas transições a partir de estados excitados.

Figura 12: Representação esquemática dos níveis de energia do íon  $\text{Eu}^{3+}$



Fonte: Elaborado pelo autor.

## 1.8 Processos de transferência de energia entre íons Terras-Raras

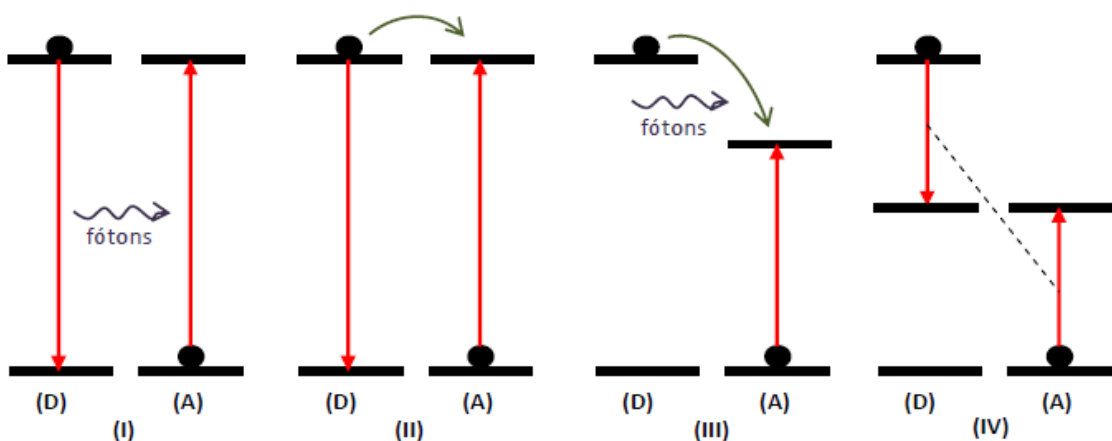
### 1.8.1 Processos de transferência de energia

Ao longo dos últimos 60 anos muitos trabalhos foram desenvolvidos para descrever os processos de transferência de energia (TE) entre os íons TRs e naturalmente para estudar as probabilidades com que estes processos ocorrem. O desenvolvimento inicial do tratamento teórico de TE devido à interação dipolo-dipolo elétrico por um único passo, ou como é conhecido na literatura TE estática (*single-step process*), foi feito por *Förster* [70] e posteriormente foi estendido por *Dexter* [71] para incluir as interações multipolares de mais

altas ordens. Por isso normalmente se referem a TE não-radiativa estática como um processo de *Förster-Dexter* (F-D). Ele trata da sensibilização de um íon chamado doador (D) transferindo sua energia para um outro íon chamado aceitador (A) em uma matriz isolada, sendo que os íons D e A podem ser ou não da mesma espécie. Por estar presente nas mais comuns situações, por exemplo, nos processos físicos e químicos que ocorrem em nossos corpos, TE e seus efeitos é um dos processos mais estudados na ciência. Quando se trata de um material co-dopado, devemos distinguir, antes de tudo, as TEs entre os íons TRs de mesma espécie e entre diferentes íons TRs. As interações entre pares de íons têm papel fundamental sobre o tempo de vida de níveis emissores e, portanto, sobre a eficiência de fluorescência desses. Por exemplo, normalmente quando a concentração de íons luminescentes (dopantes) aumenta é observado uma diminuição do tempo de vida dos níveis de energia, que reflete em aumento das taxas não-radiativas [72].

A transferência radiativa ressonante ocorre quando há emissão de fótons pelo doador e absorção destes fótons pelo aceitador sem a necessidade de fônons serem doados ou recebidos da rede. Quando a transferência ocorre devido à interação eletromagnética multipolar entre os níveis do doador e do aceitador, sem necessidade de emissão do doador e sem a participação de fônons, chamamos de transferência de energia não radiativa ressonante. Quando a TE não radiativa não apresenta as condições de ressonância, a matriz hospedeira pode participar do processo fornecendo ou absorvendo energia, por meio de fônons, fazendo possível, portanto, com que a TE ocorra. Este mecanismo é denominado TE não radiativa assistida por fônons. A figura 13 apresenta diagramas de energias que representa alguns possíveis mecanismos de transferência de energia entre doador e aceitador [73].

Figura 13: Representação esquemática de transferência de energia entre doador e aceitador: (I) transferência radiativa ressonante, (II) transferência não radiativa ressonante, (III) transferência não radiativa assistida por fônons e (IV) relaxação cruzada.





Fonte: Elaborado pelo autor.

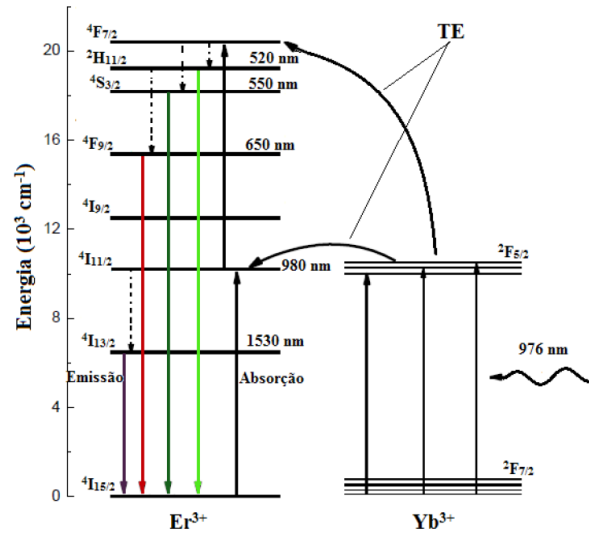
*Quenching* de concentração é a redução do tempo de vida de fluorescência (portanto, da eficiência quântica de fluorescência) do estado emissor de um íon com o aumento da concentração deste íon. Na Figura 13 (II) e (IV) temos os processos conhecidos como auto-supressão (*self-quenching*), os quais se referem à troca de energia entre pares de íons. Esta troca pode ocorrer de duas formas: uma é relaxação cruzada (RC), em que dois íons vizinhos trocam energia (Fig. 13(IV)); e o outro é migração de energia (ME) de um íon para o próximo (Fig. 13 (II)).

### SISTEMAS CO-DOPADOS COM $Er^{3+}$ E $Yb^{3+}$

As bandas de absorção do  $Er^{3+}$  são relativamente fracas para comprimentos de onda superiores a 550 nm. Por essa razão, íons doadores, tais como  $Yb^{3+}$ , são adicionados na matriz para aumentar a absorção da excitação e, por meio de TE excitar os íons  $Er^{3+}$ , aumentando assim a eficiência das emissões.

A transferência de energia entre  $Yb^{3+}$  e  $Er^{3+}$  ocorre devido à sobreposição da banda de emissão do  $Yb^{3+}$  ( $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ ) com a de absorção do  $Er^{3+}$  para a transição ( $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ ) [74]. Outra informação relevante é que a banda de absorção do  $Yb^{3+}$  na grande maioria dos hospedeiros é muito larga e forte, tendo pico em ~980 nm, região onde existem lasers compactos, baratos e comerciais. Isso facilita e muito os experimentos. A figura 14 representa o diagrama simplificado de níveis de energia para o par de íons  $Er^{3+}$  e  $Yb^{3+}$  esquematizando a TE do  $Yb^{3+}$  para o  $Er^{3+}$  e as possíveis emissões do  $Er^{3+}$ .

Figura 14: Diagrama simplificado de níveis de energia para o sistema  $Er^{3+}/Yb^{3+}$  mostrando o processo de excitação e as linhas de emissão [74].



Fonte: Elaborado pelo autor.

No mecanismo de excitação, temos inicialmente um fóton de excitação sendo absorvido por um íon de  $\text{Yb}^{3+}$ , o qual provoca a sua promoção do estado fundamental  $^2F_{7/2}$  para o estado excitado  $^2F_{5/2}$ . O  $\text{Yb}^{3+}$  excitado transfere sua energia para um íon de  $\text{Er}^{3+}$  excitando-o para o nível  $^4I_{11/2}$ ; um subsequente processo de TE promove os íons de  $\text{Er}^{3+}$  do nível  $^4I_{11/2}$  para o estado excitado superior  $^4F_{7/2}$ . Através de decaimentos não-radiativos desse nível  $^4F_{7/2}$ , os estados excitados responsáveis pelas emissões no visível são populados,  $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$  e  $^4F_{9/2}$ . A partir do nível  $^4I_{11/2}$  os íons de  $\text{Er}^{3+}$  podem também decair radiativamente emitindo em  $2,8 \mu\text{m}$  ( $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ) e também em  $1,54 \mu\text{m}$  ( $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ).

## 1.9 Luminescência

### 1.9.1 Conversão ascendente de energia

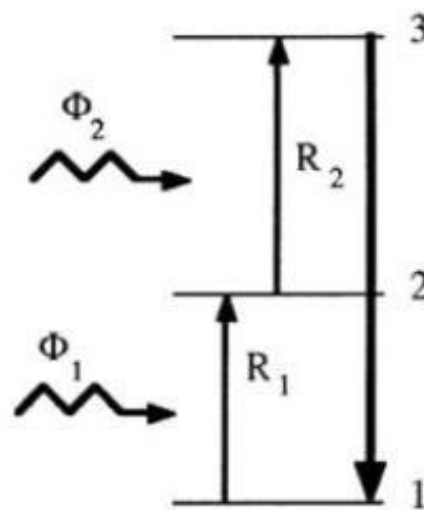
A conversão ascendente de energia (CAE), denominada emissão *anti-Stokes*, ocorre quando por algum processo (seja absorção ou TE) emissões são geradas com energias maiores que a energia do fóton de excitação. Por exemplo, conversão de luz no infravermelho em luz visível ou luz visível em ultravioleta [77]. Esses processos geralmente necessitam da absorção de dois ou mais fótons de excitação os quais podem ou não ser absorvidos simultaneamente. Os principais processos de CAE são: absorção de estado excitado (AEE) e transferência de energia (TE) entre íons, os quais serão descritos de forma sucinta a seguir.

### 1.9.2 Absorção de estado excitado

A AEE consiste na absorção de dois fótons (ou mais) sequencialmente por um único íon por excitação laser. O primeiro fóton popula um estado intermediário e o segundo podendo ser ou não de mesma energia, promove a excitação para um nível emissor de maior energia, conforme figura 15. Estas absorções podem ou não necessitar da assistência de fônons, da rede, mas geralmente necessitam.

Como AEE é um processo de um único íon, ele é independente da concentração de dopantes no material hospedeiro. Desde que não exista saturação do estado-2, a emissão do nível-3 é sempre proporcional ao produto  $\Phi_1 \Phi_2$  dos fluxos de fótons incidentes. No caso das duas transições  $1 \rightarrow 2$  e  $2 \rightarrow 3$  terem aproximadamente a mesma energia, somente um feixe de excitação é necessário e a emissão será sempre proporcional a  $\Phi^2$ . Generalizando, se  $n$  absorções sucessivas são requeridas, a emissão será sempre proporcional a  $\Phi^n$  [80].

Figura 15: Esquema de excitação por AEE.



Fonte: Joubert, (1999) [79]

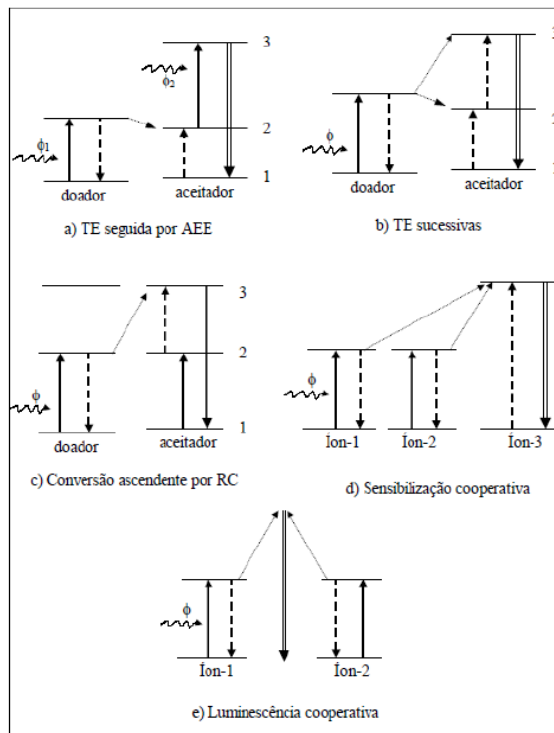
### 1.9.3 Conversão ascendente por transferência de energia

A TE pode ocorrer entre estados excitados aumentando a população dos níveis emissores, levando a possíveis fluorescências com energias maiores que a do feixe de incidência. Na figura 16 estão esquematizados diferentes processos de TE. Na figura 16a, um doador absorve um fóton indo ao seu estado excitado e transfere a energia para o aceitador em

seu estado fundamental, promovendo-o para seu estado excitado-2. A partir do estado-2 do íon aceitador pode ocorrer AEE promovendo-o para estados excitados mais energéticos. Na transferência sucessiva de energia, somente o íon doador deve absorver fótons do feixe incidente, sendo o íon aceitador promovido para seu estado excitado-2 por uma primeira TE, e então é levado para seu estado excitado-3 por uma segunda TE.

No processo de conversão ascendente por RC, mostrado na figura 16c, se o íon doador e o aceitador são íons idênticos, fótons do fluxo incidente são absorvidos por ambos, levando-os para o estado excitado-2. A partir desse nível-2, o doador decai para um estado inferior transferindo energia para o aceitador, promovendo-o para um estado excitado superior (nível 3 na figura). Este processo é também chamado de CAE Auger ou conversão ascendente por TE. Os casos (a), (b) e (c) não envolvem efeito cooperativo. O efeito cooperativo ocorre quando mais de um íon participa do processo de luminescência. A figura 16d mostra a sensibilização cooperativa. Neste caso a energia acumulada pelos dois íons excitados é dada em uma transferência para um íon que alcança um estado excitado mais energético. Se existir emissão de um único fóton num processo onde dois íons excitados estão interagindo (veja figura 16e), esta chama-se luminescência cooperativa [81, 82].

Figura 16: Processos de transferência de energia comuns em lantanídeos.

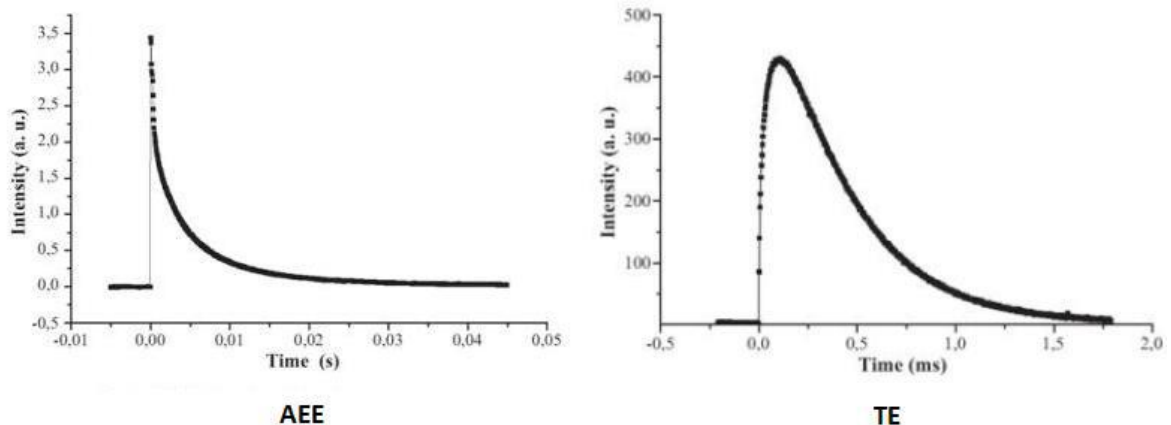


Fonte: Barbosa, (2010) [83]

A intensidade de emissão *anti-Stokes* é, para todos os processos, proporcional ao produto dos fluxos de fótons ( $\Phi$ ) incidentes. A intensidade de emissão é então proporcional  $n$ -ésima potência de  $\Phi$  para um processo de  $n$ -passos [79]. Para compensar qualquer diferença de energia entre as energias do doador e do aceitador, fônons podem participar do processo. Experimentalmente podemos diferenciar os dois processos de CAE: AEE e TE. Uma característica que deixa muito clara a diferença entre eles é a dependência temporal, mostrada na figura 17.

No processo AEE o tempo de excitação (ou tempo de subida) é instantâneo e coincide com o tempo de bombeamento que é da ordem de nanossegundos para um laser pulsado. Já no processo de TE o tempo de excitação ocorre em escalas mais longas, da ordem de microssegundos, já que envolve uma TE entre dois íons excitados [83]. Outra diferença clara entre AEE e TE é a dependência desse último com a contração de íons doadores e aceitadores.

Figura 17: Diferenças nos tempos de excitação para os processos via AEE e TE.



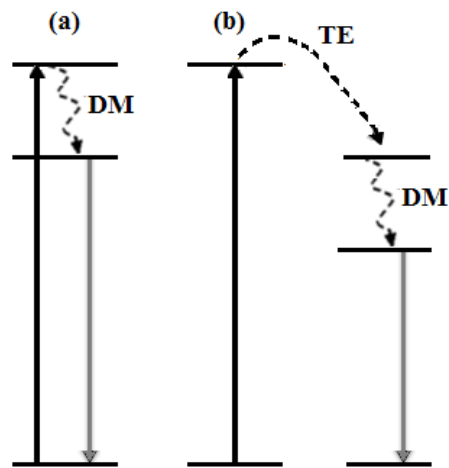
Fonte: Ajroud, (2006) [84]

#### 1.9.4 Conversão descendente de energia

O processo de CDE foi proposto primeiramente por *Dexter* em 1957 [84]. Este consiste na emissão de um ou mais fótons de menor energia a partir da excitação por um fóton com energia maior. Existem dois mecanismos geradores da CDE: 1º - *Down-shifting*, pelo qual é possível converter um fóton de maior energia em um fóton de menor energia, e 2º - *Quantum cutting*, que permite a conversão de um fóton de maior energia em dois ou mais

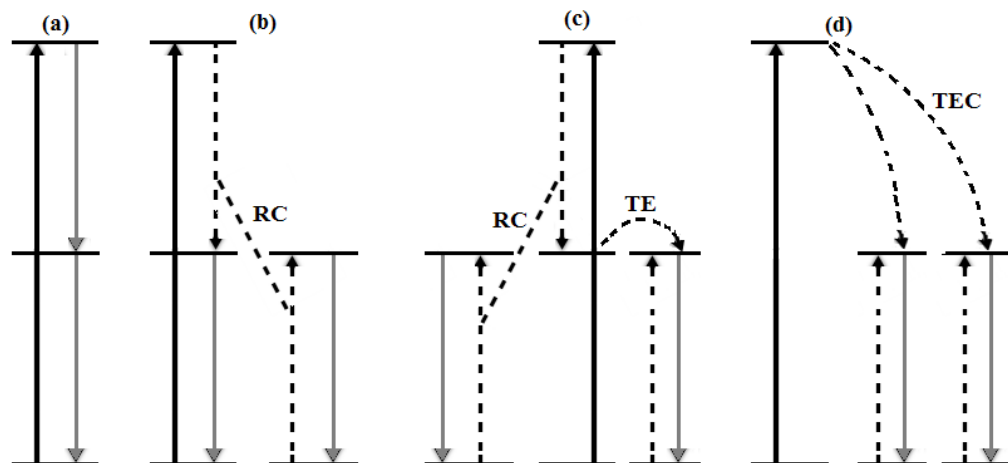
fótons de energia menor. Ambos os mecanismos, com suas respectivas divisões, estão apresentados nas Figuras 18 (a e b) e 19 (a, b, c e d).

Figura 18: Esquema de possíveis mecanismos de *Down-shifting* para emissão por CDE em (a) um único íon e (b) dois íons.



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 19: Esquema de possíveis mecanismos de *Quantum cutting* para emissão por CDE em (a) um único íon e (b, c e d) dois íons.



Fonte: Elaborado pelo autor

## 1.10 Caracterização estrutural e morfológica

É de fundamental importância fazermos análise através das técnicas de caracterização para conhecermos e compreendermos a estrutura, morfologia e/ou comportamento espectroscópico de um material sob incidência de uma radiação eletromagnética. Nesta seção, explicaremos e descreveremos as técnicas que serão exploradas neste trabalho, mais precisamente: Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia Raman, Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Espectroscopia de Luminescência.

### 1.10.1 Difração de raios-X

A técnica de difração de raios-X (*X-Ray Diffraction – XRD*) desempenha um papel importante na determinação das propriedades estruturais de muitos materiais, orgânicos ou inorgânicos. Podemos identificar parâmetros de rede, tamanhos de grãos, isomorfismo, orientação preferencial e grau de cristalinidade dos materiais a partir dos difratogramas de Raios-X. Os Raios-X são produzidos quando elétrons muito rápidos colidem com os átomos do material, resultando basicamente em dois tipos gerais de interação: **a)** um elétron em alta velocidade pode remover um elétron do interior de um átomo, ionizando o átomo em questão. Quando esta camada interna fica ionizada, um elétron de uma camada mais externa pode ser deslocado para esta posição vazia, liberando energia em quantidade bem definida na forma de raios-X característico (radiação  $K_{\alpha}$ ,  $K_{\beta}$ , etc.) do átomo envolvido nesta transição eletrônica (veja a figura 20) ou **b)** um elétron pode ser desacelerado por um processo no qual há perda de energia ao passar pelo campo elétrico forte originado pelo núcleo de um átomo, sendo ambos os processos quânticos. O decréscimo em energia  $\Delta E$  do elétron aparece como um fóton de raios-X de frequência  $\nu$ . Desta maneira, a radiação X produzida é independente da natureza dos átomos que estão sendo bombardeados, mas dependente da energia máxima de bombardeamento dos elétrons [85,86].

Para a detecção da difração de Raios-X em um meio cristalino, são necessários alguns métodos, tais como:

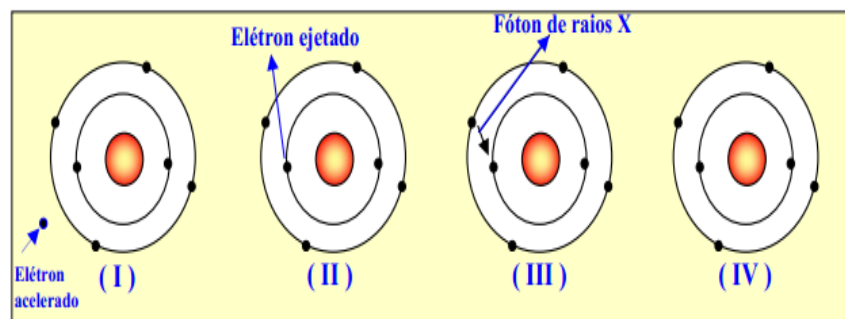
- **MÉTODO DO PÓ**

Usual para grãos policristalinos, submetidos a uma radiação monocromática (exemplo  $K_{\alpha}$ ). Os raios são difratados pelos grãos que estejam orientados casualmente.

- **MÉTODO DE LAUE**

Método geralmente aplicado a monocristais, sob ação de um espectro contínuo de Raios-X, onde os feixes difratados são recebidos por um filme. A disposição dos pontos na figura de difração indicará o tipo de simetria do cristal. Esse método é bastante utilizado para orientação de cristais.

Figura 20: Produção de Raios-X em nível atômico.



Fonte: Elaborado pelo autor

- **MÉTODO DE RIETVELD**

Mecanismo comparativo utilizado no processo de identificação da substância, no qual o difratograma da amostra é comparado com um padrão difratométrico, para obter informações da estrutura cristalina e analítica dos materiais. Este mecanismo é feito ponto a ponto, ajustando as diferenças encontradas pelo método dos mínimos quadrados. *Rietveld* propôs um modelo estrutural que incluía parâmetros da estrutura cristalina (coordenadas das posições dos átomos na célula unitária, dimensões e ângulos das células, deformações e tamanhos dos cristalitos), do perfil das larguras e forma dos picos das reflexões e de intensidade.

O difratograma contém informações de grande importância para a estrutura cristalina de uma amostra, dentre as quais destacamos as posições dos picos (relacionadas com as distâncias interplanares), a intensidade dos picos (ligada ao número de planos com mesmo espaçamento), intensidade absoluta (depende do número de elétrons de cada material – quanto



maior a densidade eletrônica, mais eficiente é a difração) e largura dos picos (indica a cristalinidade – mais cristalina a amostra, mais estreita a largura do pico).

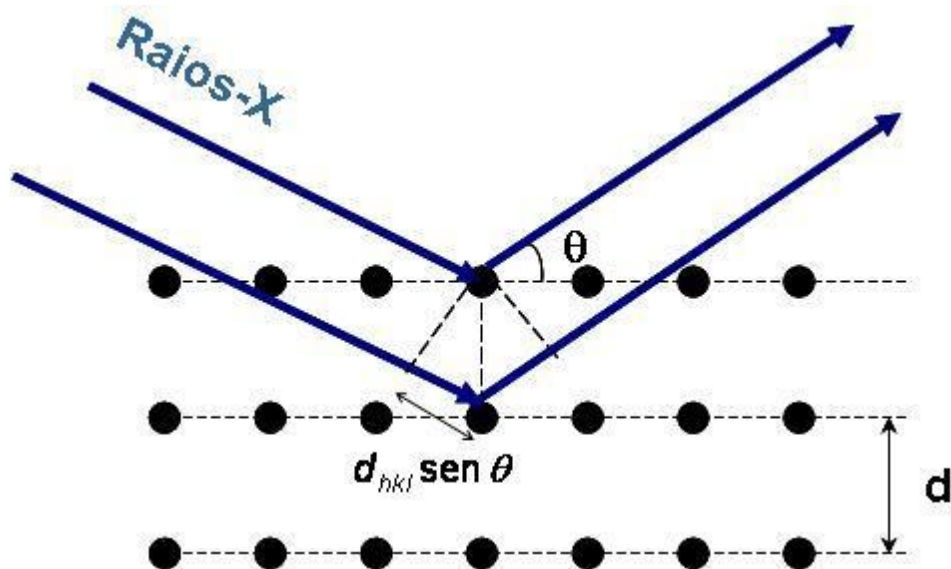
Os raios-X são radiações eletromagnéticas da mesma natureza que a luz visível, mas de comprimento de onda muito menor (geralmente variando de 0,7-2 Å) e foram descobertos por *W. C. Rotgen* em 1895 na Universidade de *Wurzburg*. Como os comprimentos de onda dos Raios-X são muito pequenos, eles são suficientemente capazes de penetrar em materiais sólidos e gerarem informações sobre sua estrutura cristalina.

A difração de Raios-X é baseada na *Lei de Bragg* a qual depende do espalhamento elástico de Raios-X em uma rede periódica (veja a figura 21). Um feixe de Raios-X incide sobre um conjunto de planos cristalinos, cuja distância interplanar é  $d$ . O ângulo de incidência é  $\theta$ . Os feixes refletidos por dois planos subsequentes apresentarão o fenômeno da difração, isto é, se a diferença entre seus caminhos óticos for um número inteiro de comprimentos de onda, haverá superposição construtiva (um feixe de raios-x será observado); caso contrário, haverá superposição destrutiva, por exemplo, não se observará qualquer sinal de Raios-X. Assim, podemos expressar a *Lei de Bragg* da seguinte forma [87, 88]:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (1)$$

onde  $n$  é um número inteiro.

Figura 21: Difração de Raios-X por uma família de planos paralelos com espaçamento interplanar  $d$ .



Fonte: Elaborado pelo autor

A partir da análise do feixe difratado é possível obter informações sobre o arranjo atômico do cristal, ou seja, simetria e distâncias interatômicas que determinam a célula unitária. Para que se faça esta análise é necessário um prévio conhecimento das simetrias envolvidas no empacotamento dos átomos que formam o material, ou seja, de sua estrutura cristalina. Como sistemas de simetrias cristalinas, temos: triclinico, monoclinico, ortorrômbico, tetragonal, hexagonal e cúbico.

- **MÉTODO DE SCHERRER**

O tamanho médio de cristalitos também pode ser determinado usando medidas de difração de Raios-X. A informação sobre o tamanho médio de cristalitos em uma dada direção cristalográfica ( $hkl$ ) pode ser obtida da largura a meia altura do pico de difração, descontando-se a radiação de fundo, o alargamento obtido da medida experimental e o alargamento instrumental causado pela divergência do feixe [87]. Através da *Lei de Scherrer* [88], podemos estimar através dos difratogramas o diâmetro médio dos cristalitos usando a seguinte relação:

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda dos Raios-X,  $\beta$  é a largura a meia altura (em radianos) da intensidade,  $k$  é uma constante (para partículas esféricas o valor  $k$  é de 0,9) e  $\theta$  é o ângulo de *Bragg*.

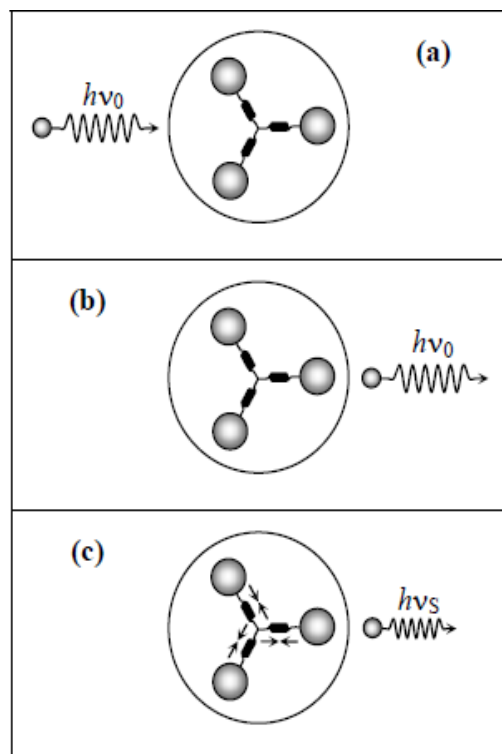
### 1.10.2 Espectroscopia Raman

Em 1921, ao viajar da Índia à Inglaterra, o físico indiano Professor *C. V. Raman* (1888-1970) observou pela primeira vez a opalescência azul do mar mediterrâneo. Opalescência é o resultado da manifestação de uma propriedade física da luz descoberta por *Lord Rayleigh* [89]. Quando a luz incide sobre partículas menores que os comprimentos de

ondas que a compõe, ocorre a dispersão (espalhamento) desta. As ondas com comprimentos menores, correspondentes às cores violeta e azul, sofrem uma maior dispersão que as outras ondas. O Prof. Raman pensou então que tal efeito tinha origem no espalhamento da luz do sol pelas moléculas de água. No ano de 1922, Raman e colaboradores publicaram seu trabalho sobre a “Difração molecular da Luz”, o primeiro de uma série de investigações, onde esses estudos sobre espalhamento de luz por materiais em qualquer estado levaram ao desenvolvimento da Espectroscopia Vibracional e ao prêmio Nobel concedido a ele em 1930.

O efeito Raman faz parte de vários eventos que, em Física, denominamos de espalhamento. Este evento ocorre da seguinte forma: incide-se radiação eletromagnética de características bem conhecidas sobre uma determinada amostra e analisa-se a radiação transmitida ou refletida (espalhada), a qual contém informações sobre a estrutura da substância e que tipo de interação ocorreu. Para melhor compreender o efeito Raman, vamos considerar uma molécula interagindo com fótons de um campo de radiação eletromagnética monocromática (laser) de frequência  $\nu_0$  e energia  $h\nu_0$  (veja figura 22), onde vamos considerar que a molécula é constituída por um conjunto de átomos ligados uns aos outros por forças de origem elétrica. Estas ligações podem ser simbolizadas por pequenas molas entre os átomos envolvidos. Assim, consideraremos dois tipos de espalhamento: o elástico e o inelástico.

Figura 22: (a) Esquema da interação entre um fóton e uma molécula. (b) Representação da colisão elástica. (c) Representação da colisão inelástica.



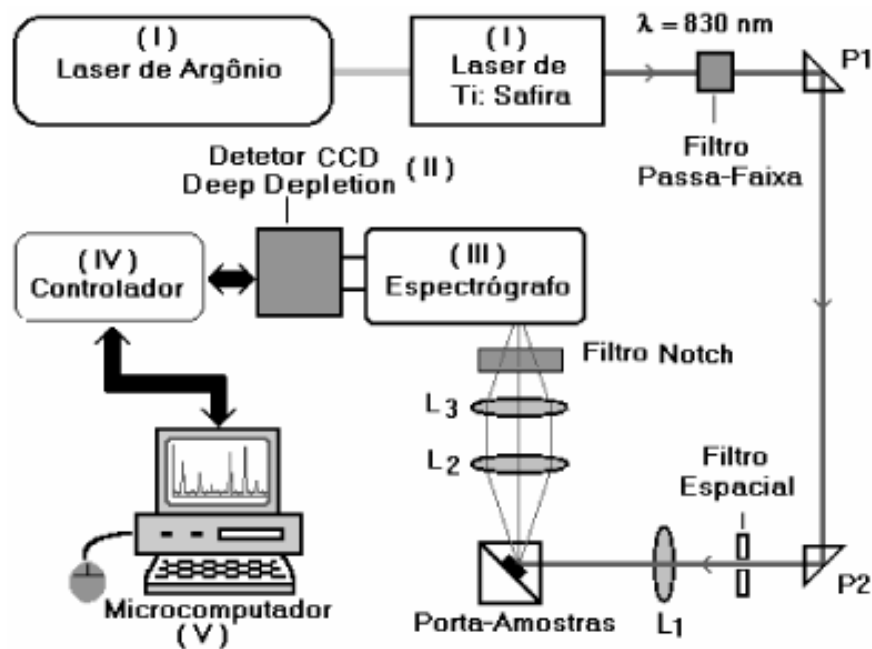
Fonte: Santos, (2006) [89].

No espalhamento elástico (ou *Rayleigh*), a molécula ao se chocar com o fóton se comporta como uma esfera rígida, sem sofrer movimentos internos fazendo com que o fóton seja espalhado conservando toda sua energia inicial, como pode ser verificada na figura 22 (b). Este tipo de espalhamento é o mais comum quando fótons incidem sobre moléculas.

No espalhamento inelástico, a molécula não se comporta como uma esfera rígida, assim, ao colidir o fóton pode excitar alguns momentos dos átomos da molécula, como mostra a figura 22 (c). Estes momentos são chamados de modos normais internos de vibração. Quando falamos de modos normais internos de vibração de uma molécula estamos nos referindo ao movimento dos átomos que deixam fixo o centro de massa da molécula. Caso o centro de massa se desloque, o movimento é de translação. Neste tipo de espalhamento, a energia do fóton (espalhado) é diferente de sua energia inicial. Esse espalhamento inelástico com troca de energia entre o fóton e a molécula é chamado de espalhamento Raman.

Podemos citar basicamente três componentes como sendo fundamentais para se realizar medidas de espectroscopia Raman: uma fonte de luz de excitação, um sistema dispersivo capaz de decompor a radiação espalhada pela amostra e um fotodetector. A radiação incidente utilizada para excitação deve ter uma frequência muito bem definida. Os sistemas dispersivos mais utilizados são os espectrômetros que operam com associações de duas e três grades de difração dispostas em série. O advento das câmeras CCD (charge-coupled device) possibilitou que elas fossem amplamente utilizadas como detectores da radiação dispersada, trabalhando acopladas opticamente às grades de difração. Na figura 23 apresentamos um diagrama de blocos de um sistema de espectroscopia Raman convencional.

Figura 23: Diagrama de blocos ilustrando o sistema de espectroscopia Raman.

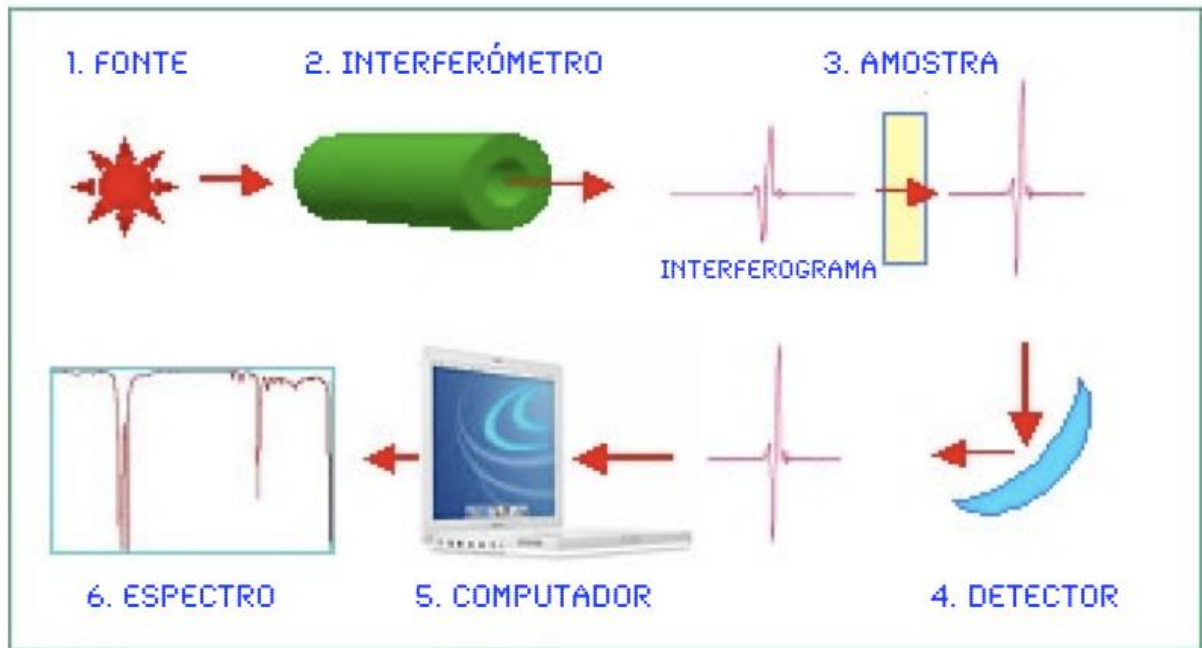


Fonte: Elaborado pelo autor

### 1.10.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica usada para obter espectros infravermelho de absorção ou transmissão de amostras líquidas, sólidas e gases. Um espectrômetro de FTIR coleta dados com alta resolução espectral em um intervalo espectral muito amplo. Este é considerado o método de espectroscopia infravermelho mais utilizado. Sensibilidade e resolução elevadas, juntamente com a rapidez de registro, se apresentam como as grandes vantagens do FTIR, enquanto as desvantagens são lideradas pela complexidade dos instrumentos através da necessidade de detetores operando em intervalo espectral amplo e seu elevado custo. Uma forma de obter as medidas está baseada na interferência da radiação entre dois feixes resultando em um interferograma. Um interferograma é o registro do sinal produzido pela combinação das múltiplas frequências possíveis de obter com a transformada de *Fourier*. A conversão do interferograma para espectro é conseguida pelo tratamento matemático com transformadas de *Fourier*. O esquema desta técnica está representado na figura 24.

Figura 24: Esquema do processo de análise de uma amostra via FTIR.



Fonte: Thermo Nicolet, (2001) [90, 90].

Na espectroscopia de infravermelho os espectros são normalmente representados em número de onda (em  $\text{cm}^{-1}$ ), e os espectros de infravermelho são geralmente apresentados na região de 10 a  $13.000 \text{ cm}^{-1}$ . Estes podem ser divididos em três regiões principais: infravermelho-distante ( $<400 \text{ cm}^{-1}$ ); infravermelho-médio ( $400 \text{ a } 4.000 \text{ cm}^{-1}$ ); e infravermelho-próximo ( $4.000 \text{ a } 13.000 \text{ cm}^{-1}$ ). Contudo, a região do infravermelho-médio é a mais relevante, isto é, a mais investigada, pois os principais modos vibracionais estão presentes nessa região, facilitando, conseqüentemente, a identificação de constituintes, pois o espectro obtido é típico para cada composto, de forma que pode-se afirmar que não existem espectros idênticos para compostos diferentes. Por esta razão, a região do infravermelho-médio é também denominada de região de “impressão digital”. No entanto, quando são considerados materiais puros e/ou materiais derivados do envelhecimento de um original, obtém-se um espectro muito complexo com bandas sobrepostas, sendo, portanto, de interpretação difícil e geralmente, apenas a classe dos constituintes principais consegue ser identificada [90, 92, 93, 94, 95].

#### 1.10.4 Espectroscopia de luminescência

A luminescência pode ser compreendida como um fenômeno descrito pela geração de luz devido à um estímulo, convertendo energia de uma transição eletrônica em radiação eletromagnética [96]. A radiação eletromagnética emitida por um material luminescente é

geralmente na faixa visível, mas pode ocorrer também em outras regiões espectrais, tais como o ultravioleta (UV) ou infravermelho (IV). Em um processo de luminescência, a energia de excitação é absorvida por íons ativadores, promovendo elétrons para um ou mais estados excitados, e ao retornarem para níveis de menor energia ou o fundamental emitem radiação na forma de luz [97]. No entanto, este retorno ao nível de menor energia pode ser de forma não radiativa, sem emissão de luz. Processos não radiativos ocorrem por várias razões. Algumas delas são: i) decaimento por multifônons, ou seja, devido à interação do íon com a vibração da rede. Neste caso, a energia é liberada na forma de fônons para a rede e, portanto, gerando calor; ii) transferência de energia não radiativa – neste caso o íon deixa de emitir para transferir sua energia para um outro íon do mesmo tipo ou não ou mesmo para impurezas como radicais de OH, metais de transição; etc. Podemos classificar a luminescência de acordo com o modo de excitação. Existem várias formas de estímulos, tais como eletroluminescência (resposta a uma corrente elétrica), quimiluminescência (resultado de uma reação química), fotoluminescência (gerada por excitação óptica), radio-luminescência (resposta a radiação ionizante), dentre outros.

## 2. Síntese e otimização do tempo de tratamento térmico de nanocristais *core* e *core-shell* de $\text{LaF}_3$ co-dopados com $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$

### 2.1 Matriz hospedeira

Os cristais e os vidros são os principais materiais utilizados como matrizes hospedeiras, sendo de fundamental importância na obtenção de sistemas luminescentes eficientes. Esses materiais possuem diferentes propriedades ópticas, ou seja, se considerarmos um determinado centro luminescente em diferentes matrizes hospedeiras, esse apresentará diferentes propriedades ópticas. A depender da aplicação desejada, esse hospedeiro deve também possuir propriedades mecânicas e térmicas específicas sendo, portanto, capaz de suportar e se adequar as variadas aplicações.

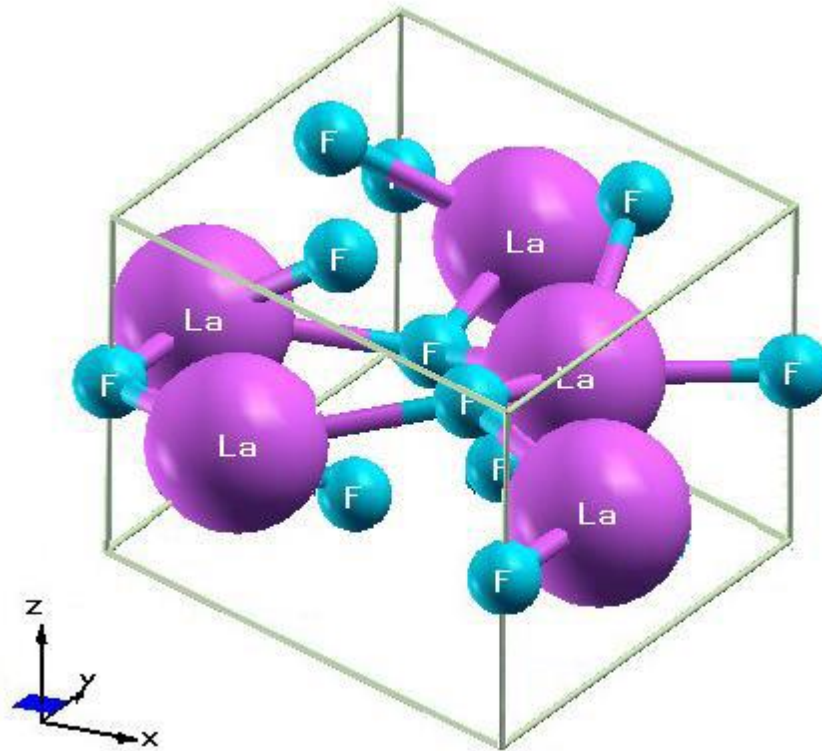
A resistência mecânica e a estabilidade química devem ser destacadas dentre as demais propriedades, pois materiais higroscópicos, quimicamente instáveis, degradam na presença de água ou umidade; ainda se deseja ausência de tensões internas, facilidade de fabricação com baixo custo, possibilidade de incorporação de altas concentrações de íons dopantes, etc. Além disso, as matrizes hospedeiras devem apresentar uma boa transmissão, isto é, baixa absorção e espalhamento nos comprimentos de onda da radiação de bombeamento e emissão. Logo, é importante observar que as transições radiativas também são fortemente influenciadas pela matriz, principalmente pela energia de fônon máxima que esta apresenta [98, 99, 100, 101].

Devido ao fato dos íons TRs em matrizes cristalinas apresentarem bandas de emissão bem estreita comparadas quando incorporados em matrizes vítreas, muitas pesquisas envolvendo luminescência passaram a dar mais atenção a essas características [102]. No presente trabalho, utilizamos a matriz cristalina de Fluoreto de Lantânio ( $\text{LaF}_3$ ) em formato de nanocristais a qual é um bom hospedeiro de íons TRs. Essa matriz, na forma *bulk*, já é bem conhecida e segundo trabalhos da literatura ela é encontrada em condições normais de temperatura e pressão na fase trigonal do grupo espacial hexagonal  $P3c1$ , caracterizada pela presença de três átomos de Flúor, com parâmetros de rede  $a = b = 7,160 (\pm 0,05) \text{ \AA}$  e  $c = 7,36$



( $\pm 0,07$ ) Å, sendo, portanto, um cristal uniaxial com volume de célula unitária  $V = 326,764 \text{ \AA}^3$  e densidade  $d = 5,973 \text{ g/cm}^3$  [104, 105]. Uma representação esquemática da célula unitária do cristal de  $\text{LaF}_3$  pode ser vista na figura 25.

Figura 25: Célula unitária do cristal  $\text{LaF}_3$ .



Fonte: <http://www.crystallography.net/cod/1008751.html>, acessado em Dezembro de 2015 [106].

Recentemente T. O. Sales [14] estudou o efeito do tratamento térmico (de temperatura ambiente a  $900^\circ\text{C}$ ) nas propriedades estruturais e ópticas de nanocristais de  $\text{LaF}_3$  co-dopados com  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ . A partir de suas observações foi verificado que ocorrem uma melhora na estrutura cristalina da matriz  $\text{LaF}_3$  e um aumento na intensidade da luminescência com o aumento da temperatura de tratamento térmico. No entanto, para temperaturas de tratamento acima de  $500^\circ\text{C}$  foi observado o surgimento de uma nova fase cristalina, que provoca modificações na forma do espectro de emissão, indicando que a temperatura máxima de tratamento térmico para se trabalhar com a matriz  $\text{LaF}_3$  é  $500^\circ\text{C}$  por 3 horas. A partir dos dados de luminescência foi constatado um aumento da emissão com a temperatura de tratamento e a amostra tratada a  $500^\circ\text{C}$  foi apontada como a melhor matriz  $\text{LaF}_3$ . Estudo de *quenching* de concentração também foi feito. O objetivo de nosso trabalho é, portanto, além

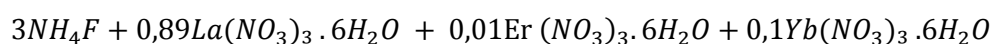
de outros otimizar esse tempo e a temperatura de tratamento térmico. Por outro lado, motivações para estudar e otimizar essa matriz hospedeira são várias, por exemplo, como os TRs têm tamanho muito próximo do La, que é o elemento substituído na síntese pelos TRs, isso faz essa matriz suportar altas concentrações de TRs [107]; ela possui energia máxima de fônons muito baixa, menor que  $400\text{ cm}^{-1}$ , o que dificulta os decaimentos não radiativos; sua síntese é relativamente barata e simples (A literatura reporta diversos trabalhos tendo como foco o estudo das propriedades luminescentes desse material, mas normalmente sintetizado pelas técnicas de co-precipitação ou em refluxo [103].); ela tem sido muito indicada para bio-aplicações [107, 108-109]; etc.

## 2.2 Síntese de nanopartículas de $\text{LaF}_3:\text{Ln}^{3+}$

As sínteses realizadas no presente trabalho tiveram como objetivo a formação dos sistemas *core* e *core-shell*, onde todas as nanopartículas de  $\text{LaF}_3$  co-dopadas com  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  e as dopadas com  $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  foram preparadas pelo método de co-precipitação de química húmida. Para o processo de síntese foram utilizados Nitrato de Lantânio Hexahidratado (III) ( $\text{LaN}_3$  - 99,99%), Nitrato de Érbio (III) ( $\text{ErN}_3$  - 99,99%), Nitrato de itérbio ( $\text{YbN}_3$  - 99,99%), Nitrato de Neodímio ( $\text{NdN}_3$  - 99,99%), Nitrato de Európio ( $\text{EuN}_3$  - 99,99%) e Fluoreto de Amónio ( $\text{NH}_4\text{F}$  - 99,99%), adquiridos em alta pureza da empresa *Sigma-Aldrich* e por isso todos foram utilizados diretamente sem qualquer purificação extra.

- **SÍNTESE DE  $\text{LaF}_3: 1\text{Er}^{3+}/10\text{Yb}^{3+}$  (CORE)**

Neste caso, foi preparada uma amostra com quantidade de aproximadamente 2 g. Para identificação, em termos de massa, da proporção de utilização de cada um dos reagentes, escrevemos a relação estequiométrica da reação envolvida na síntese das nanopartículas. A amostra  $\text{LaF}_3$  co-dopada com 1mol % de  $\text{Er}^{3+}$  e 10mol % de  $\text{Yb}^{3+}$ , pode ser escrita da seguinte forma:



Portanto, se levarmos em conta o peso molecular de cada um dos reagentes, faz-se possível obter a quantidade de cada reagente a ser utilizada no processo de síntese por meio de pesagem em uma balança de precisão.

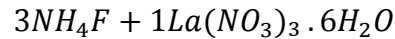
Um balão de fundo redondo e gargalo único de 250 ml foi usado: 80 ml de água *Milli-Q* foi adicionada ao balão e essa foi agitada magneticamente e aquecido lentamente a 75 °C e mantida nessa temperatura; em seguida foram adicionados na solução nitratos de TRs, exatamente 0,89 mmol de  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , 0,01 mmol de  $Er(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  e 0,1 mmol de  $Yb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , um a um. Após a inserção de cada reagente foram inseridos 20 ml de água *Milli-Q* para lavar o gargalo do balão. O tempo de adição de cada um destes compostos foi de aproximadamente 10 min. Em seguida 3 mmol de Fluoreto de Amônia ( $NH_4F$ ) foi diluído em 5 ml de água *Milli-Q* a temperatura ambiente e sob agitação contínua por 5 min. Posteriormente esta solução foi adicionada gota a gota com uma seringa à solução química mista anterior, provocando uma aceleração da reação entre os nitratos e  $NH_4F$ . A mistura foi mantida a 75 °C durante 2 horas à pressão ambiente e sob agitação contínua. Durante esse período observou-se que uma suspensão branca foi formada gradualmente mediante agitação.

A solução final foi centrifugada a 9.000 rpm durante 10 min por 2 vezes; em seguida a 10.000 rpm durante 12 min; e por último a 11.000 rpm durante 15 minutos. O precipitado foi lavado com água *Milli-Q* várias vezes e colocado a 60 °C em atmosfera ambiente durante 48 horas para secagem. Após esse período as amostras foram recolhidas, emasseradas até virarem um pó bem fino e finalmente guardadas em eppendorfs para as análises posteriores. No final do processo de síntese obtivemos nanocristais de  $LaF_3$  co-dopada com 1,0 mol% de  $Er^{3+}$  e 10 mol% de  $Yb^{3+}$ .

- **SÍNTESE DE  $LaF_3:1Er^{3+}/10Yb^{3+}@LaF_3$  (CORE-SHELL)**

Também preparamos um conjunto de amostras em formato *core-shell*, onde o *core* era  $LaF_3:Er/Yb$  e o *shell* o  $LaF_3$  não dopado. Neste caso, também foi preparada uma amostra de aproximadamente 2g. Quanto ao cálculo estequiométrico, a amostra  $LaF_3$  co-dopada com 1,0 mol% de  $Er^{3+}$  e 10 mol% de  $Yb^{3+}$  (*core*), seguiu a mesma forma descrita acima.

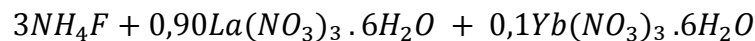
O processo de síntese inicialmente foi análogo ao anterior, porém após a inserção de 3 mmol de Fluoreto de Amônia ( $NH_4F$ ) e de ter diluído o mesmo em 5 ml de água *Milli-Q*, sob agitação contínua por 5 min e posteriormente adicionado gota a gota à solução química mista anterior, em vez da mistura ficar mantida a 75 °C por 2 horas, passou a ser mantida a 75 °C durante 1h30min à pressão ambiente, sob agitação contínua. Após esse intervalo de uma hora e meia, adicionamos gota a gota o shell (3 mmol de  $NH_4F$  diluído em 5 ml de água *Milli-Q*) que possui a seguinte forma estequiométrica:



Adicionado o *shell* continuamos a manter a mistura a 75 °C por mais 2 h nas mesmas condições de pressão ambiente e agitação contínua. Durante esse período, foi possível observar que a mistura possuía as mesmas características da mistura anterior, ou seja, uma suspensão branca foi formada gradualmente mediante agitação. A centrifugação, a lavagem e a secagem foram executadas seguindo o mesmo procedimento anterior. No final do processo de síntese obtivemos nanocristais de LaF<sub>3</sub> com o *core* co-dopados com 1,0mol% de Er<sup>3+</sup> e 10mol% de Yb<sup>3+</sup> e o *shell* não dopado, ou seja, LaF<sub>3</sub>:1Er<sup>3+</sup>/10Yb<sup>3+</sup>@LaF<sub>3</sub>.

- **SÍNTESE DE LaF<sub>3</sub>:1Er<sup>3+</sup>/10Yb<sup>3+</sup>@LaF<sub>3</sub>:10Yb<sup>3+</sup> (CORE-SHELL)**

De maneira análoga as sínteses anteriores, a amostra preparada também possui aproximadamente 2g, e o cálculo estequiométrico para o núcleo (*core*) do sistema foi executado seguindo os mesmos procedimentos das soluções anteriores. Já a casca (*shell*) desse sistema, seguiu o mesmo procedimento da amostra *core-shell* anterior, porém, com o cálculo estequiométrico diferente, isto é, a solução passa a ter um acréscimo da seguinte forma:



E os procedimentos de centrifugação, lavagem e secagem foram executados seguindo os passos mencionados anteriormente. No final do processo de síntese obtivemos nanocristais de LaF<sub>3</sub> com o *core* co-dopada com 1,0mol% de Er<sup>3+</sup> e 10mol% de Yb<sup>3+</sup> e o *shell* dopado 10mol% de Yb<sup>3+</sup>, ou seja, LaF<sub>3</sub>:1Er<sup>3+</sup>/10Yb<sup>3+</sup>@LaF<sub>3</sub>:10Yb<sup>3+</sup>.

- **SÍNTESE DE LaF<sub>3</sub>:1Er<sup>3+</sup>/10Yb<sup>3+</sup>@LaF<sub>3</sub>:10Yb<sup>3+</sup>@LaF<sub>3</sub>, LaF<sub>3</sub>:5Nd<sup>3+</sup>, LaF<sub>3</sub>:5Nd<sup>3+</sup>@LaF<sub>3</sub>, LaF<sub>3</sub>:5Eu<sup>3+</sup>, LaF<sub>3</sub>:5Eu<sup>3+</sup>@LaF<sub>3</sub>**

O cálculo estequiométrico e o processo de síntese foram realizados de forma análoga aos das amostras anteriores.

- **TRATAMENTO TÉRMICO (TT)**

Como neste trabalho o nosso objetivo é buscar um tempo ideal para otimizar as emissões no visível e em 1,5  $\mu\text{m}$ , estudamos as alterações que o TT impõe sobre as propriedades estruturais e ópticas das nanopartículas. Então, após a síntese os nanocristais de cada sistema foram distribuídos em seis proporções iguais, onde cinco destas foram levadas ao forno para TT na temperatura 500°C e em diferentes tempos, exatamente por 5 min, 10 min, 30 min, 90 min e 180 min, enquanto uma amostra de cada sistema/conjunto foi mantida sob a temperatura de síntese.

O TT foi realizado em atmosfera aberta, por meio de um forno da EDG, modelo 3000 com potência fixa em 70%. As amostras foram inseridas no forno pré-aquecido na temperatura e tempo especificados para o tratamento, em cadinhos. Após esse período as amostras foram retiradas do forno e a conclusão do resfriamento foi realizada ao ar livre. Por fim as amostras foram emasseradas novamente e guardadas em eppendorfs novos.

### **2.3 Caracterização estrutural de nanocristais *core* e *core-shell* de $\text{LaF}_3$ co-dopados com $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$**

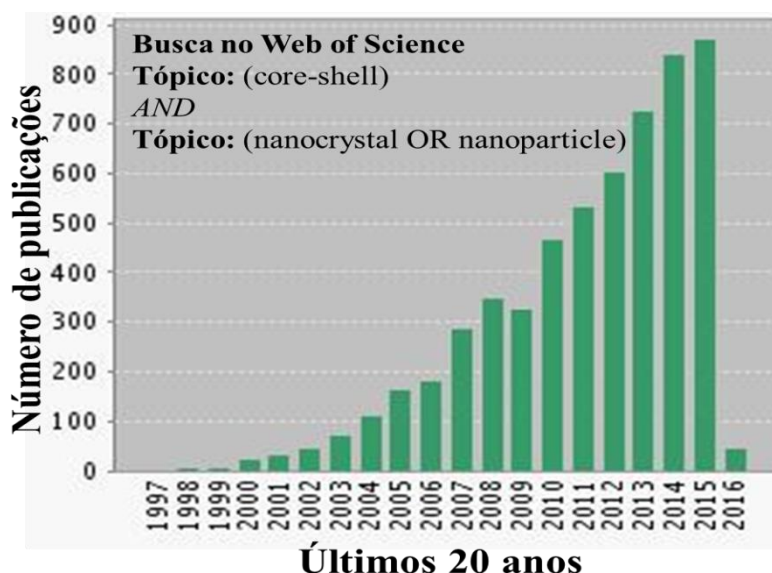
A aplicabilidade de nanocristais dopados com elementos  $\text{TR}^{3+}$  tem se tornado cada vez mais frequente em pesquisas científicas, devido ao grande número de aplicações em que estes podem ser utilizados [111,112]. Nessa perspectiva, a busca por técnicas que possam melhorar as propriedades luminescentes desses materiais também é de grande interesse científico [113,114]. Neste capítulo, usamos as diversas técnicas descritas no capítulo anterior para caracterizar o efeito do TT sobre as propriedades estruturais e luminescente de nanopartículas de  $\text{LaF}_3$  com diferentes estruturas, ou seja, somente caroço (*core*) e caroço-camada(s) (*core-shell*). De fato, Sales [14] em sua dissertação já estudou o efeito de TT nessas propriedades desse nanocristal variando a temperatura em um intervalo muito amplo e mantendo fixo o tempo desse TT. Aqui tentaremos otimizar esse tempo de TT e também investigaremos os efeitos dele quando a amostra possua uma casca protetora, o *shell*, pois o TT pode alterar a superfície onde o  $\text{TR}^{3+}$  tem contato, o que pode mudar também as propriedades ópticas do sistema sob estudo. Esse foi o motivo para incluirmos os *core-shell* em nosso estudo.

#### **2.3.1 Sistema *Core-Shell***

A princípio, as nanopartículas foram estudadas por apresentarem melhores propriedades quando comparadas às macropartículas e naturalmente pela abrangência de possibilidades de aplicações como, por exemplo, nanosensor térmico (determinação de temperaturas muito localizadas, o que não é possível com termômetros convencionais) [115]. Posteriormente, pesquisadores descobriram que as propriedades de sistemas heterogêneos compostos por multicamadas podem apresentar diferenças positivas ou negativas, de acordo com o interesse [116, 117, 118, 119].

Com o objetivo de melhorar as propriedades já conhecidas, no início da década de 90, pesquisadores sintetizaram nanopartículas concêntricas de semicondutores em multicamadas [120]. Para esses materiais foi adotado posteriormente a nomenclatura “*core-shell*”. Desde então um número crescente de trabalhos sobre *core-shell* é observado, alimentado pela busca de novas tecnologias, como demonstra a figura 26 obtida de dados do *Web of science* em 05 de fevereiro de 2016, utilizando como filtro Tópico: *core-shell* AND Tópico: *nanocrystal* OR *nanoparticle*.

Figura 26: Busca no *Web of Science* por Tópico: *core-shell* AND Tópico: *nanocrystal* OR *nanoparticle*, mostrando a evolução da pesquisa com sistemas *core-shell*. Observa-se que trabalhos com tais sistemas começaram basicamente no ano 2000 e teve um crescimento basicamente exponencial. Nessa busca, realizada no dia 05/02/2016, foram encontrados 6.105 resultados, 145.179 citações, índice h = 154.



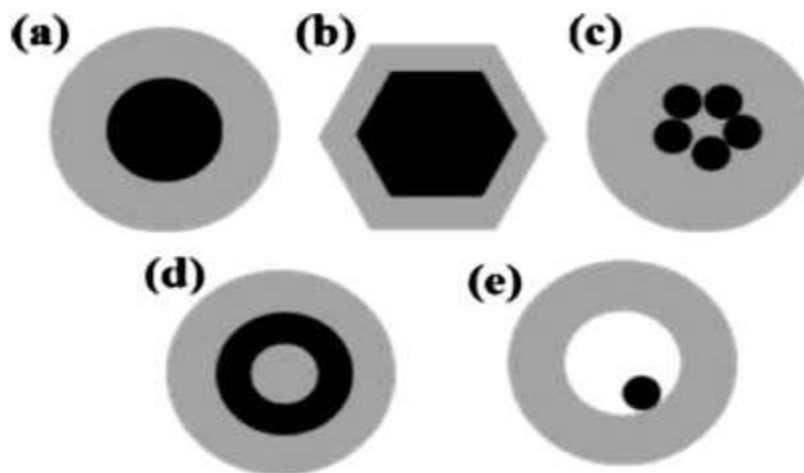
Fonte: Web of Science por Tópico: *core-shell* AND Tópico: *nanocrystal* OR *nanoparticle*, acessado em fevereiro de 2016.

Em geral, as nanopartículas simples possuem apenas um único material. O sistema *core-shell* consiste em uma partícula composta por um, dois ou mais materiais, formando uma

estrutura interna (núcleo ou *core*) envolvida por uma camada do mesmo ou de outro material (casca ou *shell*), proporcionando uma diversidade de combinações incluindo compostos inorgânicos e orgânicos [121]. O posicionamento dos materiais nesse sistema (núcleo ou casca) depende da aplicação desejada. As interações das cargas na interface entre o núcleo e a casca, ou entre as camadas, podem ser fundamentais para a formação desse sistema.

Com o aumento nas pesquisas com *core-shell*, as nanopartículas começaram a ser divididas em dois grupos: simples e compostas. As nanopartículas simples são formadas por um único tipo de material, enquanto as compostas são formadas por dois ou mais materiais, [122]. Existem vários tipos de *core-shell* descritos na literatura consistindo da combinação de diferentes classes de materiais como, por exemplo: inorgânico-inorgânico, inorgânico-orgânico, orgânico-orgânico, orgânico-inorgânico, metal-polímero, metal/semicondutor, além de outras combinações que estão em estudo [123,124].

Figura 27: Diferentes tipos de sistemas *core-shell*: (a) partículas esféricas concêntricas; (b) partículas não esféricas; (c) sistema com múltiplos e pequenos núcleos revestidos com a mesma camada; (d) múltiplas camadas concêntricas e (e) pequeno e móvel núcleo envolvido por concha/camada parcialmente vazia.



Fonte: Paria, (2012) [125].

Além dos diferentes tipos de combinações de materiais para a formação das nanopartículas do tipo *core-shell*, há também a diferenciação quanto à forma estrutural, como mostra a Figura 27. As mais comuns são as nanopartículas esféricas concêntricas (Figura 27a), em que um núcleo formado por uma partícula esférica simples está completa e uniformemente revestido por outro material. A Figura 27(b) representa os materiais com sistema *core-shell* que possuem formas não esféricas. A Figura 27(c) representa os sistemas

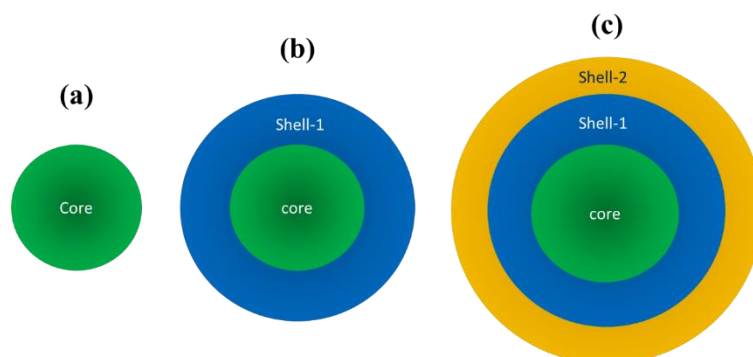
em que muitas partículas pequenas compõem o núcleo sendo revestido com a mesma camada. A formação de um sistema com mais de uma camada e diferentes materiais, denominadas também de nanoconchas concêntricas, são exemplificadas na Figura 27(d). Com o sistema *core-shell* também é possível sintetizar partículas compostas por núcleo móvel e uma camada/concha uniforme parcialmente vazia (oca), o que pode ser derivado de partículas que possuem a forma representada na Figura 27(d), removendo a camada intermediária, sendo exemplificada na Figura 27(e) [125].

Existem vários métodos para sintetizar nanocompósitos do tipo *core-shell*, como os métodos de co-precipitação, hidrotermal, *sol-gel* e o método dos precursores poliméricos, sendo que este último possui poucos trabalhos publicados. Quanto a sistemas *core-shell* de compostos inorgânicos, alguns estudos utilizam diferentes formas de sínteses, se destacando os métodos *sol-gel* [126] e *solvothermal* [127,128].

Na Figura 28 apresentamos as representações esquemáticas das amostras investigadas. Na Figura 28(a) temos a estrutura comum, ou seja, sem nenhuma camada. Na figura 28(b) apresentamos as estruturas *core-shell*, onde o *shell* (casca) foi usado com e sem dopantes. Na figura 28(c) temos a estrutura com três camadas, ou seja, duas cascas. Resumindo, as amostras investigadas foram:

- Somente *core*: LaF<sub>3</sub>:1Er/10Yb;
- *Core-shell* com uma casca não dopada: LaF<sub>3</sub>:1Er/10Yb@LaF<sub>3</sub>;
- *Core-shell* com uma casca dopada: LaF<sub>3</sub>:1Er/10Yb@LaF<sub>3</sub>:10Yb;
- *Core-shell* com duas cascas, sendo a última não dopada: LaF<sub>3</sub>:1Er/10Yb@LaF<sub>3</sub>:10Yb@LaF<sub>3</sub>;
- Somente *core*: LaF<sub>3</sub>:5Nd;
- *Core-shell* com uma casca não dopada: LaF<sub>3</sub>:5Nd@LaF<sub>3</sub>;
- Somente *core*: LaF<sub>3</sub>:5Eu;
- *Core-shell* com uma casca não dopada: LaF<sub>3</sub>:5Eu@LaF<sub>3</sub>;

Figura 28: Representação esquemática das estruturas *core* e *core-shell*: (a) amostras *core* LaF<sub>3</sub>:TR<sup>3+</sup>; (b) amostras *core-shell* LaF<sub>3</sub>:TR<sup>3+</sup>@LaF<sub>3</sub> e LaF<sub>3</sub>:TR<sup>3+</sup>@LaF<sub>3</sub>:TR<sup>3+</sup>; e (c) amostras com múltiplas camadas LaF<sub>3</sub>:TR<sup>3+</sup>@LaF<sub>3</sub>:TR<sup>3+</sup>@LaF<sub>3</sub>.





## 2.4 Caracterização estrutural

Nesta seção, investigamos, do ponto de vista estrutural, a influência do tempo de TT na matriz cristalina  $\text{LaF}_3$  co-dopada com 1mol% de íons de  $\text{ErN}_3$  e 10mol% de íons de  $\text{YbN}_3$ . Com isso tentamos identificar o tempo de TT que maximiza a luminescência dessa matriz, ou seja, o objetivo foi otimizar a luminescência. Para um melhor entendimento dos resultados, investigamos a estrutura dos nanocristais através de medidas de DRX, FTIR e Raman. Foram analisados três grupos de amostras, onde cada contendo nanopartículas não tratadas termicamente, isto é, em temperatura de síntese (60 °C) (em inglês *Room Temperature* - RT) e nanopartículas tratadas a 500 °C em diferentes tempos de TT, ou seja, em 5 min, 10 min, 30 min, 90 min e 180 min.

### 2.4.1 Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de DRX foi utilizada para estudar as estruturas de fase das amostras tratadas termicamente a temperaturas de 500 °C em diferentes tempos de tratamentos [14]. As figuras 29, 30 e 31 mostram os difratogramas de DRX dos nanocristais dos três grupos tratados em 500°C e RT. Observamos nos três grupos que as posições dos picos de difração, de todos esses padrões de DRX, indicam a presença de uma única fase que, de acordo com os dados informados no cartão de padrão cristalográfico AMCSD (001-6630) [129] são de cristais hexagonais puros de  $\text{LaF}_3$ . Além disso, é possível notar que as intensidades dos picos de difração variam com o tempo de TT, de modo que temos uma melhor cristalinidade da estrutura da matriz  $\text{LaF}_3$  para os tempos de 90 e 180 minutos. Contudo, diferenças pequenas nas intensidades dos picos de difração para todos tempos de TT investigados foram observadas. Mas, foi possível observar que os picos de difração são intensificados com o tempo, ou seja, que a cristalinidade da matriz é melhorada com o aumento do tempo de TT, pois o aumento na intensidade dos picos de difração indica um aumento no número de planos que difratam os Raios-X em um mesmo ângulo de difração. Esse aumento no número de planos idênticos indica uma estrutura cristalina mais organizada. Além disso, verificamos a influência do tempo de TT na melhoria da cristalinidade das amostras. Para todos os sistemas observamos que o TT possibilita uma melhoria significativa da cristalinidade dos nanocristais.

Não foram observadas mudanças significativas entre os três conjuntos de amostras, ou seja, de *core* para *core-shell*. No entanto, DRX não fornece informações do que está ocorrendo na superfície dos nanocristais. É importante relatar que a amostra sem TT apresenta uma largura a meia altura do pico de difração maior indicando, em princípio, que os nanocristais ou cristalitos são menores nessas amostras. Resultado similar foi obtido por *Zhu et al.* [16].

Figura 29: Padrões de DRX para nanopartículas de  $\text{LaF}_3:1\text{Er}/10\text{Yb}$  tratadas termicamente em  $500\text{ }^\circ\text{C}$  em diferentes tempos e não tratadas termicamente (RT), com seu padrão de linhas do  $\text{LaF}_3$  com fase hexagonal.

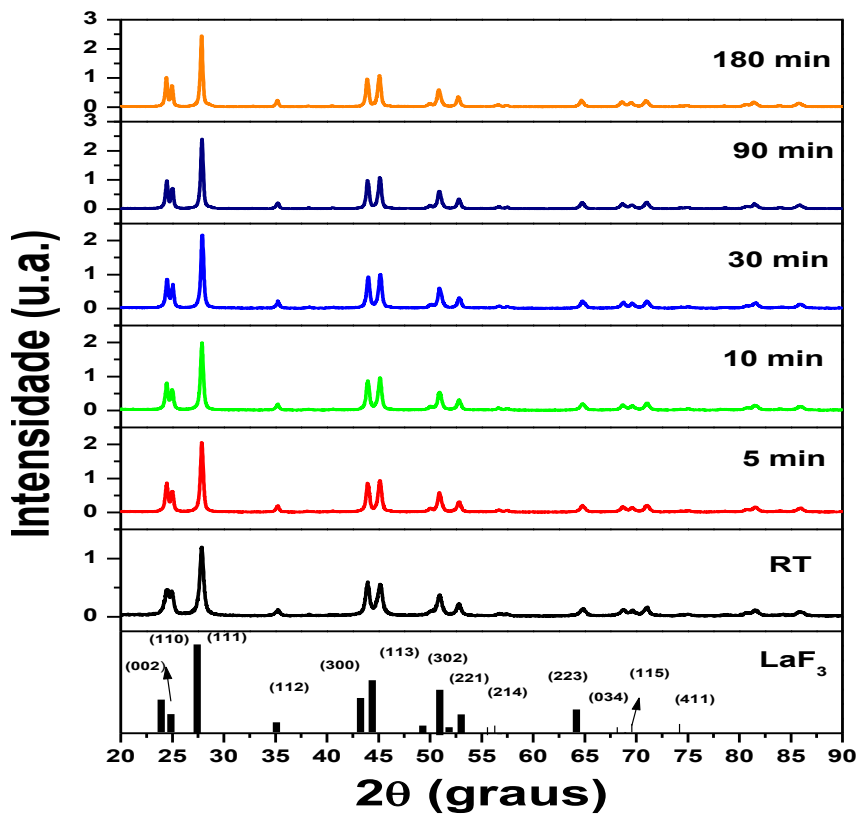


Figura 30: Padrões de DRX para nanopartículas de  $\text{LaF}_3:1\text{Er}/10\text{Yb}@\text{LaF}_3$  tratadas termicamente em  $500^\circ\text{C}$  em diferentes tempos e não tratadas termicamente (RT), com seu padrão de linhas do  $\text{LaF}_3$  com fase hexagonal.

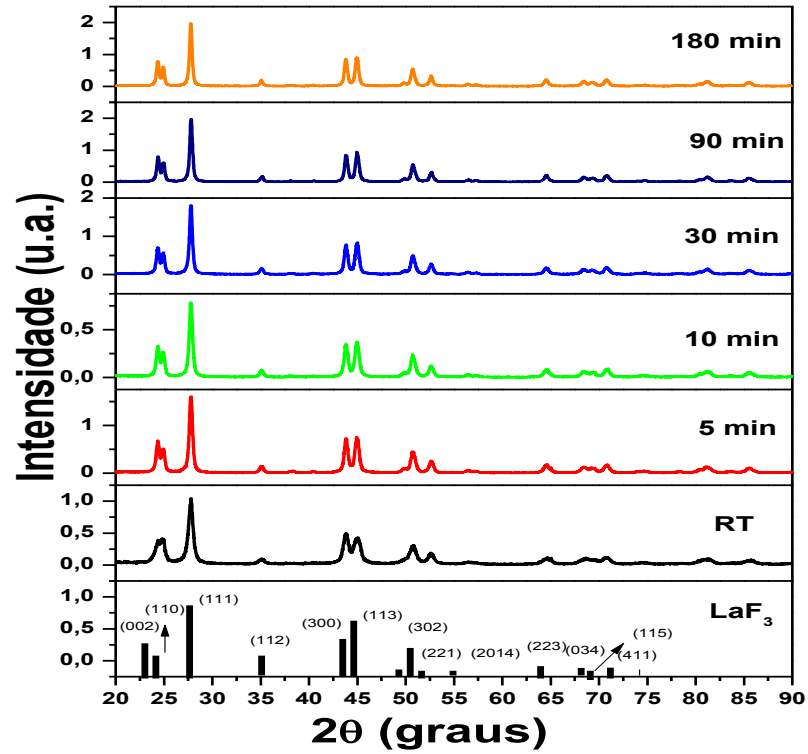
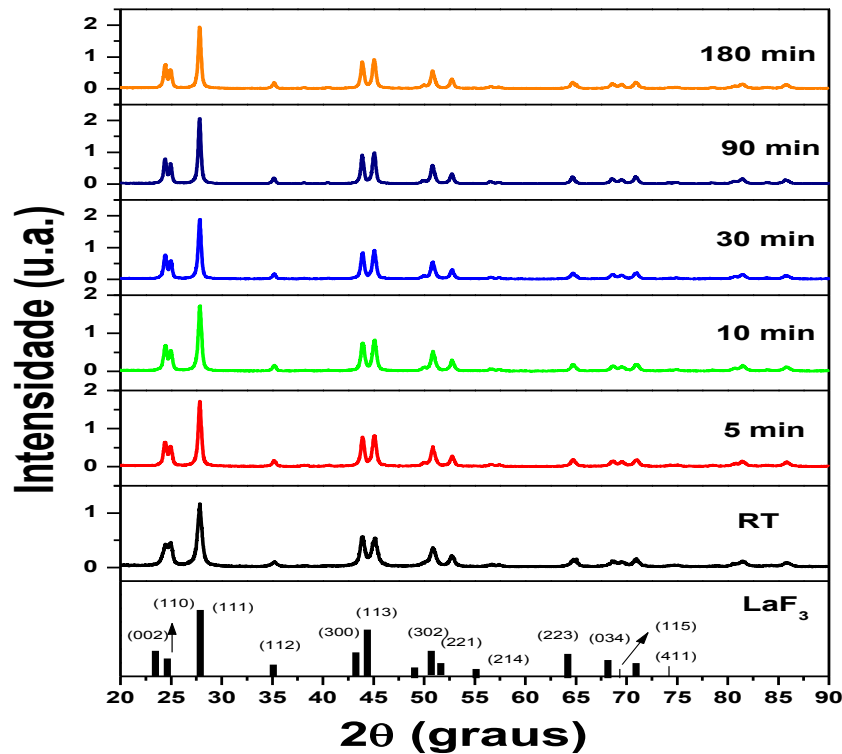


Figura 31: Padrões de DRX para nanopartículas de  $\text{LaF}_3:1\text{Er}/10\text{Yb}@\text{LaF}_3:10\text{Yb}$  tratadas termicamente em  $500^\circ\text{C}$  em diferentes tempos e não tratadas termicamente (RT), com seu padrão de linhas do  $\text{LaF}_3$  com fase hexagonal.

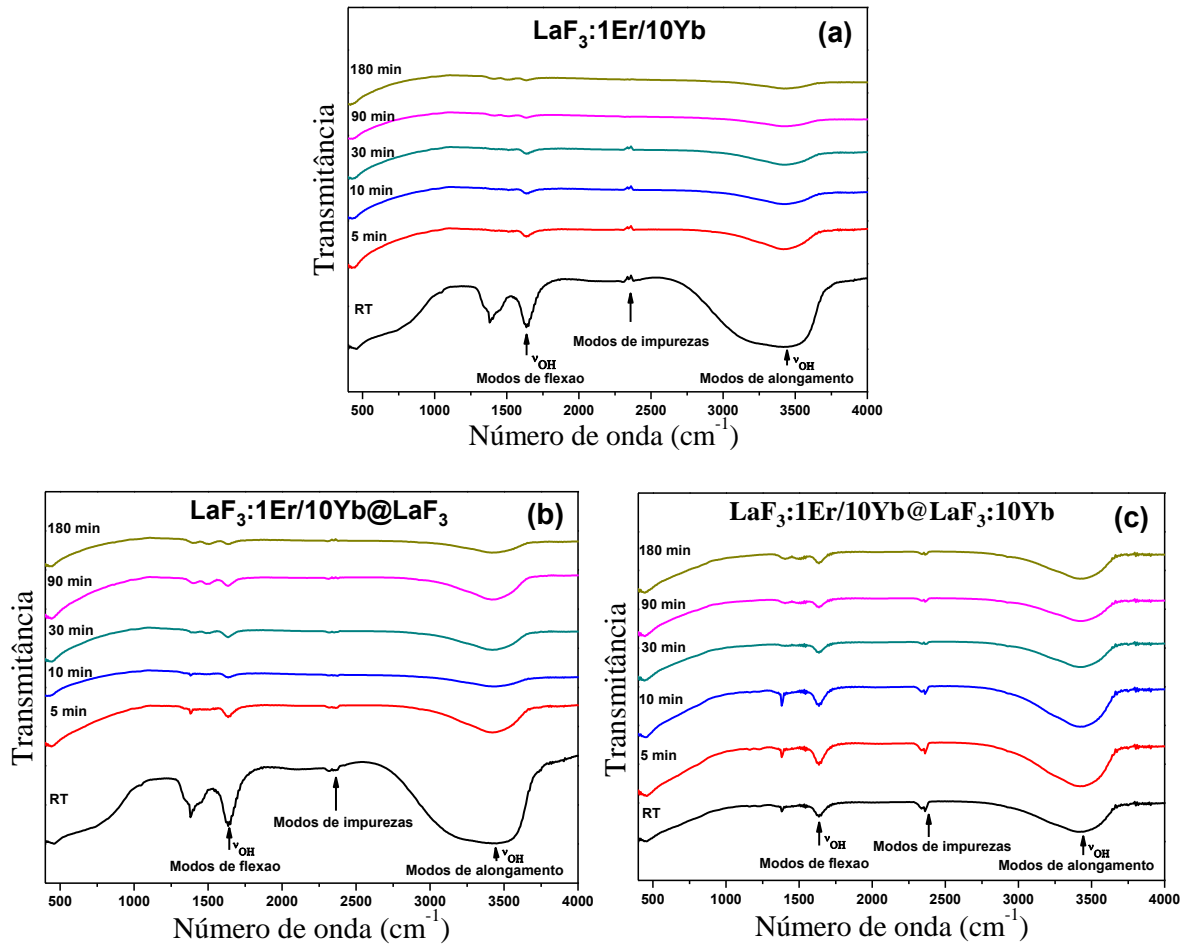


#### 2.4.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de *Fourier* (FTIR)

A figura 32 apresenta os resultados de FTIR para os nanocristais dos três grupos de amostras tratadas termicamente em 500°C e RT. Observa-se nessa figura duas bandas que se destacam ao longo dos espectros de FTIR: uma banda de absorção larga em torno de 3451 cm<sup>-1</sup>, a qual é associada aos modos de vibração por alongamento dos grupos de hidroxilas O-H; e uma banda mais estreita localizada em 1644 cm<sup>-1</sup>, que pode ser atribuída aos modos de vibração por flexão das moléculas de H<sub>2</sub>O. Além destes, podemos também notar a presença de outras bandas de absorção que estão associadas a modos de impurezas na matriz.

À medida que aumentamos o tempo de TT, nota-se nos três grupos que a banda O-H diminui, ou seja, podemos observar na figura 32 que as bandas identificadas sofrem uma redução na absorção por parte de seus grupos funcionais, de modo que para o tempo de 180 min temos a menor absorção por parte dos modos vibracionais de alongamento dos radicais O-H e de flexão das moléculas de H<sub>2</sub>O.

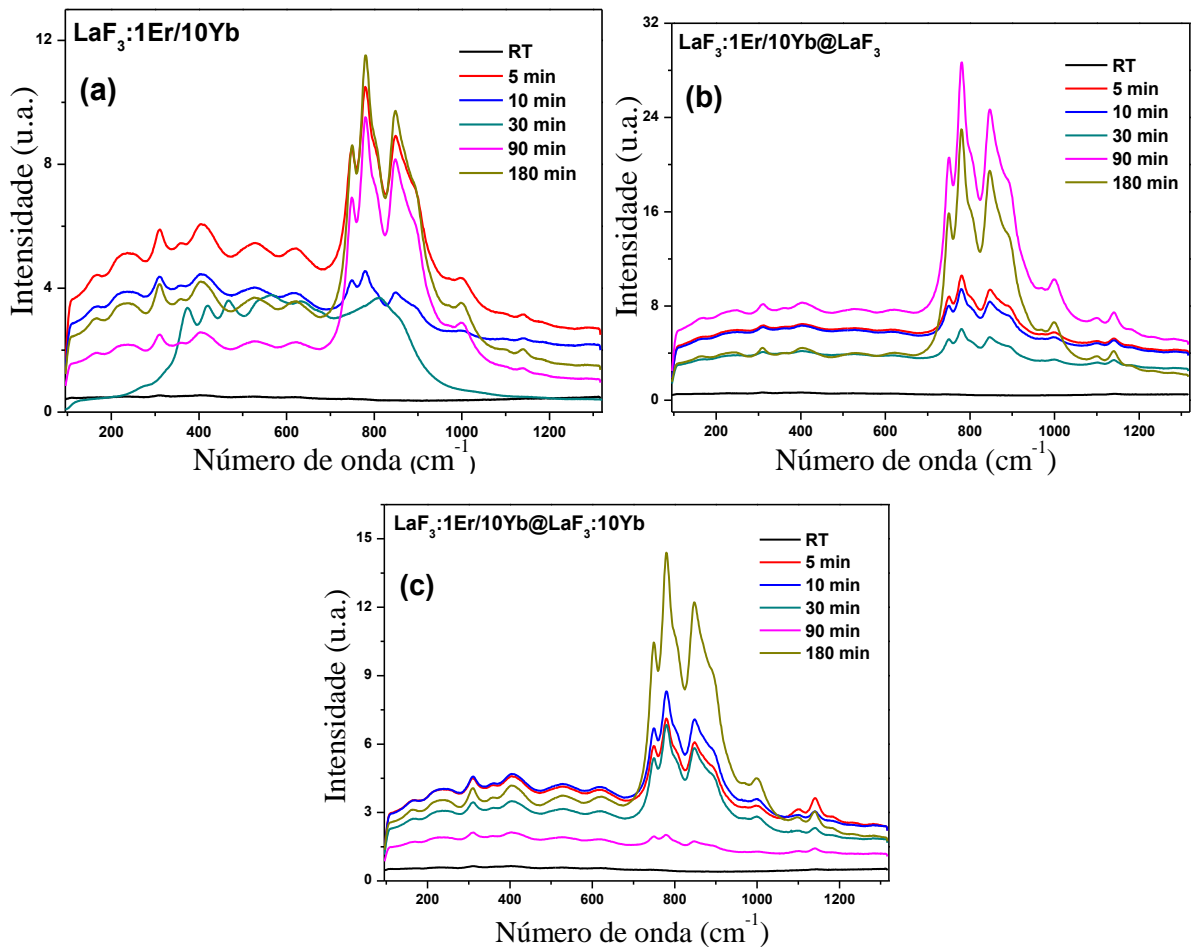
Figura 32: Espectros de FTIR das nanopartículas de: (a) LaF<sub>3</sub>:1Er/10Yb, (b) LaF<sub>3</sub>:1Er/10Yb@LaF<sub>3</sub>, (c) LaF<sub>3</sub>:1Er/10Yb@LaF<sub>3</sub>:10Yb, sem e com tratamentos térmicos em diferentes tempos.



### 2.4.3 Espectroscopia Raman

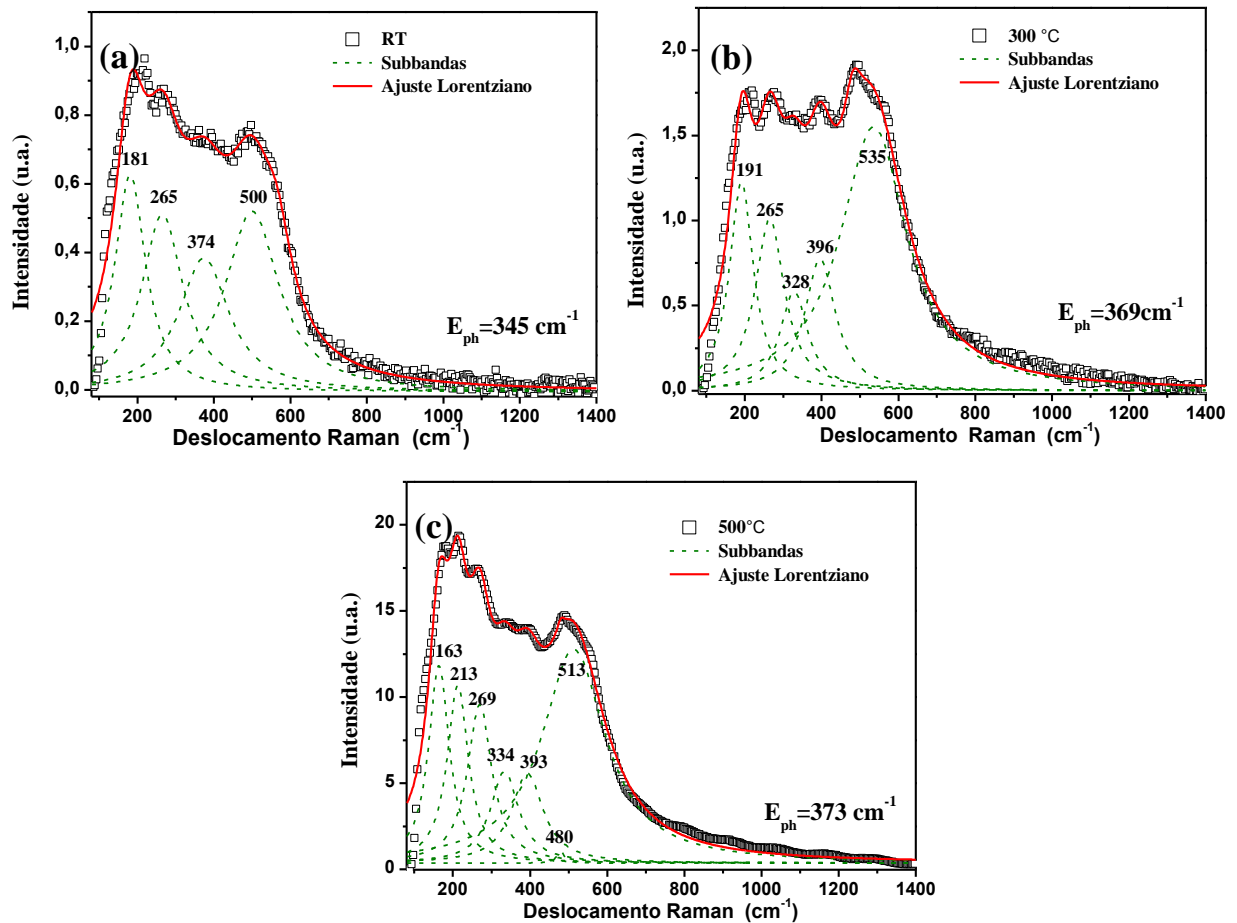
Com o intuito de obter informações acerca da energia de vibração da rede das nanopartículas estudadas, nesta parte do trabalho fizemos uso da espectroscopia *Raman* [89]. Os resultados dos três grupos analisados são mostrados na figura 33. Esses espectros apresentam uma banda com largura de linha muito ampla, e que são diferentes das apresentadas na literatura [130, 131, 14, 132]. Esse resultado é atribuído ao fato das presentes amostras apresentarem um sinal forte de luminescência do íon  $\text{Er}^{3+}$ , fazendo difícil isolar os picos Raman da matriz  $\text{LaF}_3$ .

Figura 33: Espectros *Raman* dos nanocristais de: (a)  $\text{LaF}_3:1\text{Er}/10\text{Yb}$ , (b)  $\text{LaF}_3:1\text{Er}/10\text{Yb}@ \text{LaF}_3$ , (c)  $\text{LaF}_3:1\text{Er}/10\text{Yb}@ \text{LaF}_3:10\text{Yb}$ , sem e com tratamento térmico a  $500^\circ\text{C}$  por diferentes tempos.



*P. Y. Poma* [15] em sua tese apresentou espectros Raman para nanocristais de  $\text{LaF}_3$  co-dopados com Yb/Ho e os resultados foram bastante diferentes e que reforça as conclusões que obtivemos da influência dos íons Yb/Er em nossos resultados, pois o íon  $\text{Er}^{3+}$  é um emissor muito eficiente. Nos resultados de *P. Y. Poma*, foi obtido uma energia de fônons média em torno de  $345\text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 370\text{ cm}^{-1}$  para amostras não TT e TT em  $300$  e  $500^\circ\text{C}$  por 3 horas, como pode ser verificado na figura 34. Esse resultado nos leva a acreditar que nossas amostras devem apresentar uma variação na energia de fônons média com o tempo de TT nesse intervalo de  $345\text{-}370\text{ cm}^{-1}$  ou em um menor.

Figura 34: Espectros *Raman* das nanopartículas de LaF<sub>3</sub>:10Yb/2Ho sem (a) e com tratamentos térmicos em (b) 300 e (c) 500 °C por 3 horas, com suas respectivas energias de fônon. Resultados obtidos por P. Y. Poma [15]



Fonte: Poma *et al* [15]

A máxima energia de vibração da rede, mais conhecida como máxima energia de fônon, é uma das mais importantes propriedades da matriz hospedeira, pois esta tem muita influência nas emissões luminescentes. Quanto menor a máxima energia de fônon da matriz, menor é a probabilidade de ocorrerem decaimentos não radiativos, resultando em maior eficiência das emissões radiativas (luminescências). No caso da matriz de LaF<sub>3</sub>, investigada ao longo desse estudo, podemos observar na Figura 33 que esta apresenta uma máxima energia de fônon de aproximadamente 780 cm<sup>-1</sup>, que não condiz com os resultados obtidos na literatura [133], onde a máxima energia de fônon seria em torno de 400 cm<sup>-1</sup> que é considerado um valor pequeno, comparado com os obtidos para outras matrizes cristalinas [134, 114]. Desprezando essa banda em torno de 800 cm<sup>-1</sup>, fica notável que a banda mais intensa para a ser na região de 300 a 450 cm<sup>-1</sup>, o que nos leva a uma energia de fônons média de ~375 cm<sup>-1</sup>, que está em bom acordo com os valores da literatura [130] e por P. Y.Poma [15].

## 2.5 Conclusões do capítulo

Neste capítulo, investigamos a influência do tempo de tratamento térmico (TT) nas propriedades estruturais da matriz nanocristalina  $\text{LaF}_3$  co-dopada com  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  com o intuito de melhorá-las e identificar qual é o tempo de TT ótimo para, então se fazer o mesmo nas propriedades ópticas.

Com os resultados de difração de raios-X foi possível identificar as fases cristalinas presentes nas amostras estudadas. As amostras sem TT (RT) e todas as tratadas termicamente a  $500^\circ\text{C}$  correspondem à fase hexagonal do  $\text{LaF}_3$ . Logo, foi possível observar que os picos de difração são intensificados com o tempo, ou seja, que a cristalinidade da matriz é melhorada com o aumento do tempo de TT.

As medidas de FTIR mostraram uma redução nas bandas de absorção devido aos modos de vibração por alongamento das hidroxilas O-H, em torno de  $3451\text{ cm}^{-1}$  e de flexão das moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ , em torno de  $1644\text{ cm}^{-1}$  na temperatura de TT de  $500^\circ\text{C}$ , ou seja, nota-se que a banda O-H diminui em função do TT da amostra de modo que, para o tempo de 180 minutos temos a menor absorção por parte dos modos vibracionais de alongamento dos radicais O-H e de flexão das moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ . No entanto, pouca ou quase nenhuma diferença é observada para os tempos de TT a partir de 30 minutos. No conjunto de amostras com um *shell* não dopado esse tempo pode ser considerado a partir de 10 minutos, no entanto, não é bem conclusivo tal resultado, ou seja, serão necessárias mais análises.

As medidas de espectroscopia Raman foram um tanto confusas e acreditamos que foi devido à forte emissão dos íons dopantes (Yb/Er), fazendo com que os resultados diferissem daqueles da literatura, isso falando de uma banda forte que foi detectada em torno de  $800\text{ cm}^{-1}$ . Excluindo essa banda, os espectros obtidos são similares aos da literatura e pouco dependente do tempo de TT, fornecendo uma energia de fônons média em torno de  $375\text{ cm}^{-1}$ .



### 3. Otimização do tempo de tratamento térmico nas propriedades ópticas de nanopartículas *core* e *core-shell* de LaF<sub>3</sub> dopadas e co-dopados com íons terras-raras

#### 3.1 Caracterização Espectroscópica

Neste capítulo investigamos os efeitos do tempo de TT nas emissões dos íons TR<sup>3+</sup>, particularmente emissões do íon Er<sup>3+</sup>, em diferentes configurações da matriz, ou seja, somente *core* e *core-shell*, com o *shell* não e dopado. A ideia de investigar os efeitos do TT nas emissões surgiu pelo fato da possibilidade dele melhorar a estrutura cristalina fazendo-a mais pura ou simplesmente removendo impurezas indesejáveis.

##### 3.1.1 Emissão por CAE no visível de nanocristais *core* e *core-shell* de LaF<sub>3</sub> co-dopados com Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>

Os resultados desta parte da análise de luminescência por Conversão Ascendente de Energia (CAE) foram obtidos a partir de nanocristais *core* e *core-shell* de LaF<sub>3</sub>, mais precisamente:

- LaF<sub>3</sub>:1Er/10Yb - somente *core*;
- LaF<sub>3</sub>:1Er/10Yb@LaF<sub>3</sub> – *core-shell* com o *shell* não dopado;
- LaF<sub>3</sub>:1Er/10Yb@LaF<sub>3</sub>:10Yb – *core-shell* com *shell* dopado; e
- LaF<sub>3</sub>:1Er/10Yb@LaF<sub>3</sub>:10Yb@LaF<sub>3</sub> – *core-shell-shell* com dois *shells*, sendo o último não dopado,

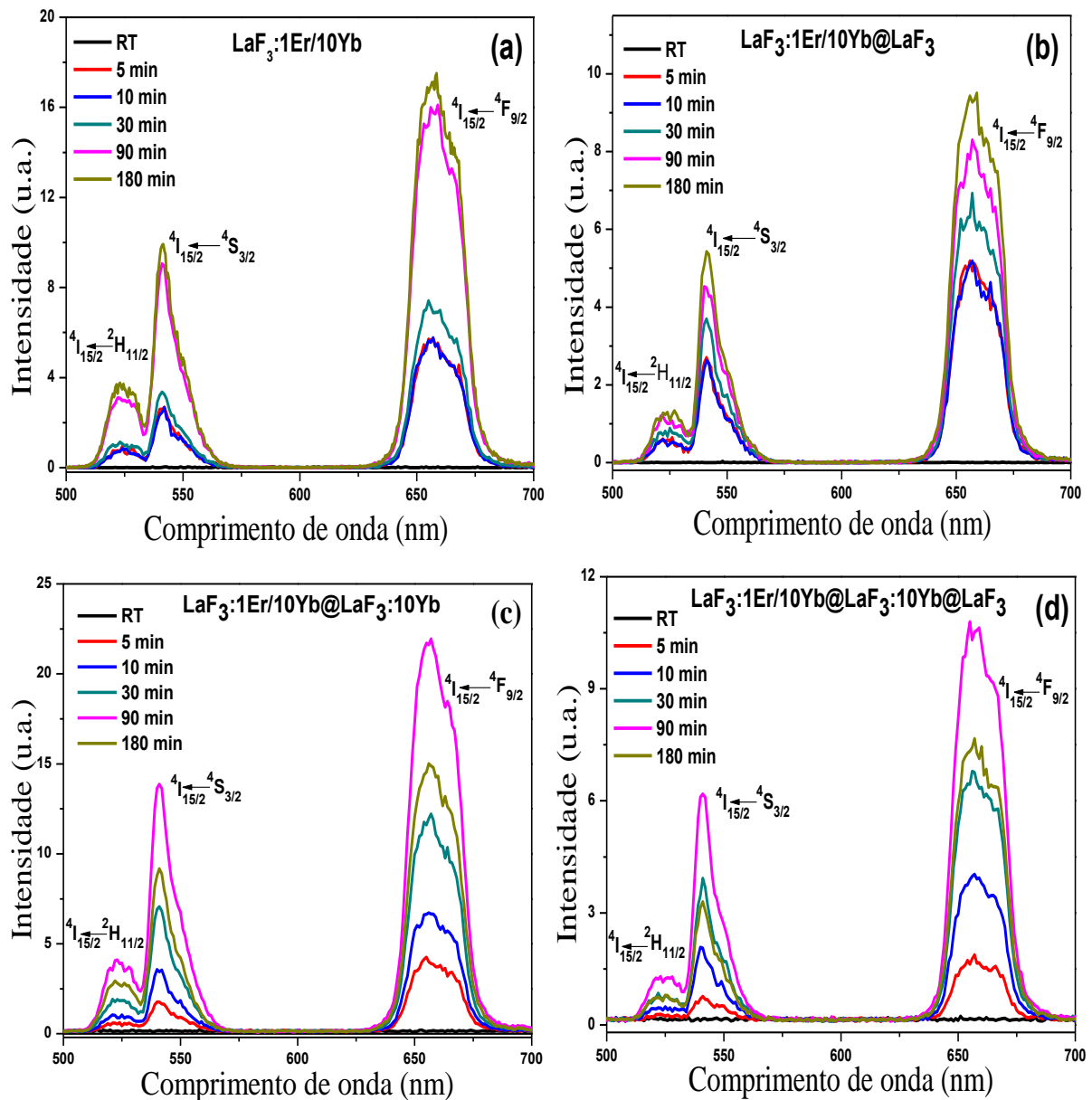
A excitação foi feita com um laser contínuo (CW) de diodo em 980 nm e potência de ~430 mW. Esses espectros podem ser observados na figura 35, onde é possível identificar três bandas de emissão na região visível com picos em torno de 523, 545 e 660 nm devidos,

respectivamente, às transições  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ,  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  e  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  características do íon de  $\text{Er}^{3+}$ , como detalhado no diagrama simplificado de níveis de energia do sistema  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  (figura 14) apresentado no capítulo 1. Podemos observar na figura 35(a) e (b), que mesmo em pequenos tempos, ou seja, para 5 min de TT, as emissões já são bem perceptíveis e conforme aumentamos esse tempo elas aumentam de tal forma que para tempos acima de 30 minutos já se tornam muito eficientes. É importante notar que todas as amostras RT não apresentaram emissões por CAE. Já na figura 35(c) e (d), onde temos íons de Yb nas duas camadas (no *core* e no *shell*), é possível observar que as emissões luminescentes aumentam continuamente e de forma mais definida, o que nos leva a pensar que a transferência de energia entre íons de  $\text{Yb}^{3+}$  do *Shell* para os do *core* são mais eficientes que as perdas nas superfícies entre o *core* e o *shell* e na mais exterior. Em outras palavras, as amostras com estruturas *core-shell* devem sofrer menos a influência de efeitos de superfície, os quais geralmente podem ser prejudiciais para as emissões dos  $\text{TR}^{3+}$ . De forma geral, as amostras com estruturas *core-shell* [figura 35(b), (c) e (d)] apresentaram um comportamento mais regular na evolução das emissões com o TT e, novamente, isso deve ser devido aos efeitos menores dos defeitos de superfície no *core*. Embora nas amostras da Figura 35(c) também exista  $\text{TR}^{3+}$  no *shell*, o emissor ( $\text{Er}^{3+}$ ) em todas elas está somente no *core*.

Na tentativa de indicar um tempo de TT que otimiza ou maximiza a luminescência dessa matriz, na Figura 36 apresentamos a área integrada das emissões nas regiões do verde (510 - 580 nm) e do vermelho (630 - 700 nm) em função do tempo de TT. Como as amostras sem TT não apresentaram emissão por CAE, elas não foram incluídas nesses gráficos.

Nota-se claramente na figura 36(a) e (b) que a intensidade de emissão aumenta com o tempo de TT, sendo a mais forte para as amostras tratadas termicamente por 180 min. No entanto, a diferença em intensidade para as amostras com TT por 90 minutos não é muito diferente, principalmente para a amostra sem casca (*shell*). Por outro lado, as amostras com  $\text{Yb}^{3+}$  no *shell*, mesmo aquela com uma segunda camada não dopada, apresentou uma redução nas emissões para a amostra TT em 180 min comparado aquela TT em 90 min. Isso é uma indicação do efeito do TT na casca ou na superfície dessas amostras, provavelmente inclusive removendo íons de  $\text{Yb}^{3+}$  mas, principalmente, fazendo-o interagir mais com a superfície. É muito difícil dizer claramente o que está ocorrendo. Essas são apenas suposições e medidas que mostrem como fica exatamente a superfície ou o que está sendo removido são necessárias. No entanto, podemos afirmar que para os tempos de TT usados nas amostras com formato *core-shell*, 90 min é o mais indicado. Similarmente para as amostras somente *core* porque as emissões das tratadas termicamente por 90 ou 180 minutos são praticamente iguais.

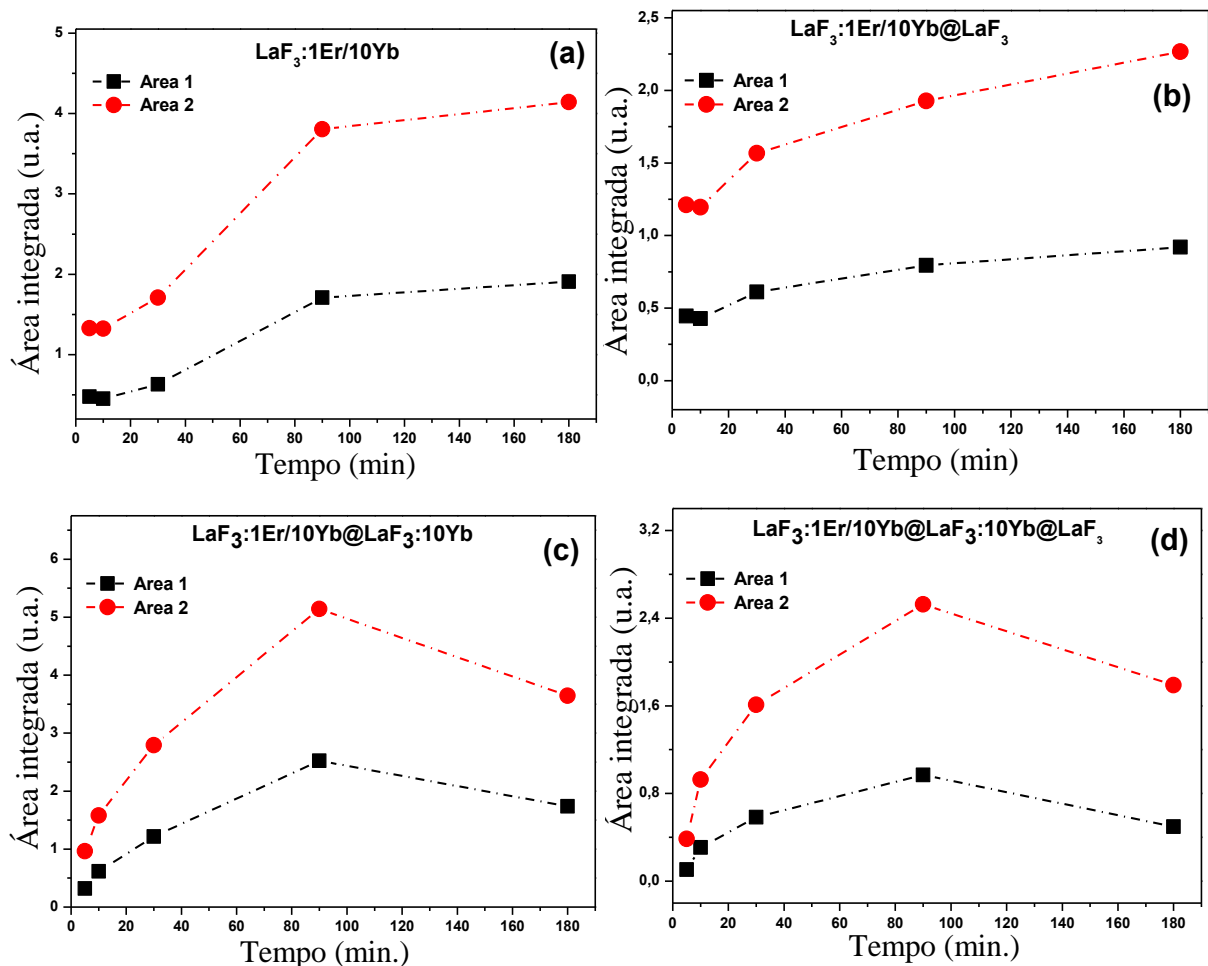
Figura 35: Espectros de emissão por CAE de nanocristais de  $\text{LaF}_3:1\text{Er}/10\text{Yb}$ ,  $\text{LaF}_3:1\text{Er}/10\text{Yb}@/\text{LaF}_3$ ,  $\text{LaF}_3:1\text{Er}/10\text{Yb}@/\text{LaF}_3:10\text{Yb}$ ,  $\text{LaF}_3:1\text{Er}/10\text{Yb}@/\text{LaF}_3:10\text{Yb}@/\text{LaF}_3$  tratados termicamente a  $500^\circ\text{C}$  em diferentes tempos e sem tratamento térmico (RT).



Observações também interessantes são referentes as intensidades de emissão das amostras com e sem íons (no caso  $\text{Yb}^{3+}$ ) na camada mais externa. As amostras sem íons no *shell* -  $\text{LaF}_3:1\text{Er}/10\text{Yb}@/\text{LaF}_3$  (Fig. 36(b)) e  $\text{LaF}_3:1\text{Er}/10\text{Yb}@/\text{LaF}_3:10\text{Yb}@/\text{LaF}_3$  (Fig. 36(d)), apresentaram emissões mais fracas que as amostras com  $\text{Yb}^{3+}$  no *shell* e somente *core* -  $\text{LaF}_3:1\text{Er}/10\text{Yb}$  (Fig. 36(a)) e  $\text{LaF}_3:1\text{Er}/10\text{Yb}@/\text{LaF}_3:10\text{Yb}$  (Fig. 36(c)). Uma possível explicação para isso é o contato mais direto do íon sensibilizador ( $\text{Yb}^{3+}$ ) com a radiação

incidente, o qual deve ocorrer nas amostras que tem  $\text{Yb}^{3+}$  na última camada e também devido ao número reduzido de impurezas em todos os nanocristais investigados aqui.

Figura 36. Área integrada dos espectros de emissão dos nanocristais (a)  $\text{LaF}_3:1\text{Er}/10\text{Yb}$ , (b)  $\text{LaF}_3:1\text{Er}/10\text{Yb}@LaF_3$ , (c)  $\text{LaF}_3:1\text{Er}/10\text{Yb}@LaF_3:10\text{Yb}$  e (d)  $\text{LaF}_3:1\text{Er}/10\text{Yb}@LaF_3:10\text{Yb}@LaF_3$  em função do tempo de tratamento térmico. Área 1 = região do verde e Área 2 = região do vermelho.

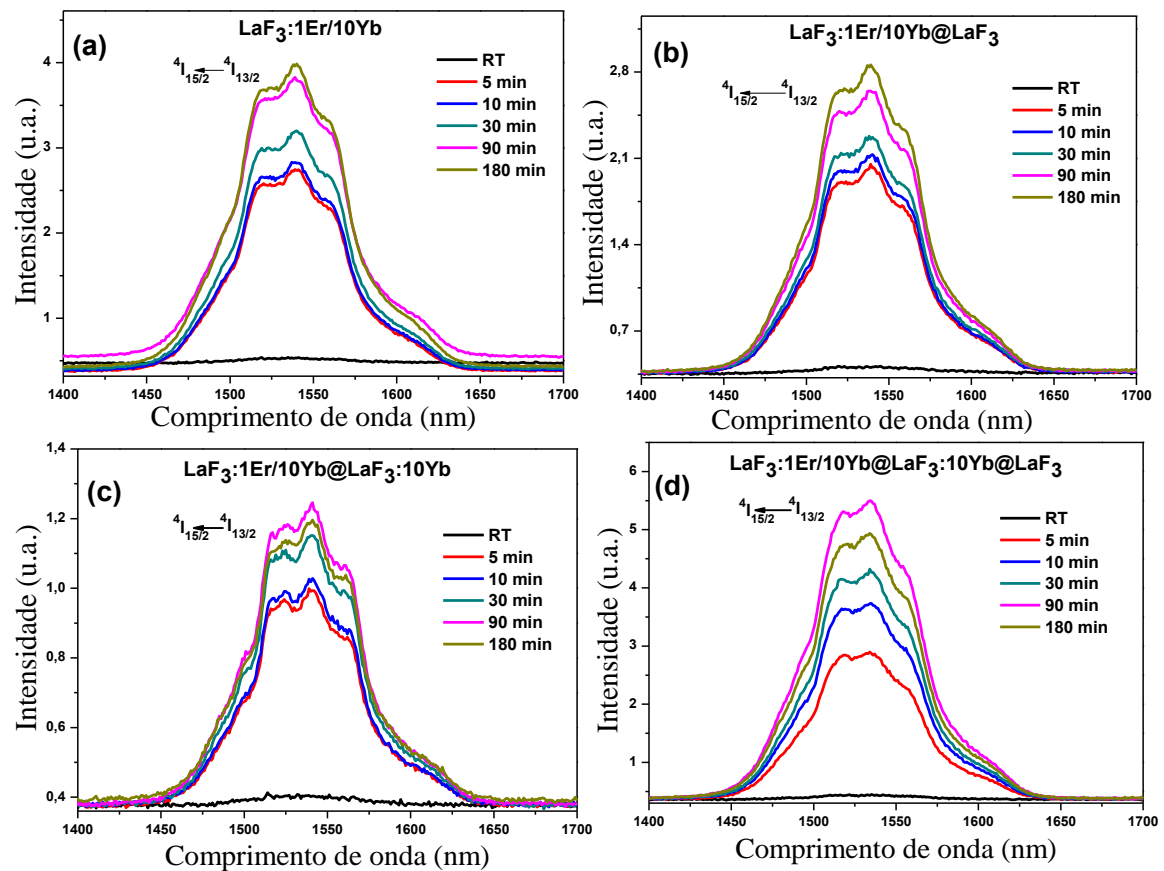


### 3.1.2 Emissão por CDE de nanocristais *core* e *core-shell* de $\text{LaF}_3$ co-dopados com $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$

O estudo das emissões no infravermelho próximo das nanopartículas *core* e *core-shell* ( $\text{LaF}_3:1\text{Er}/10\text{Yb}$ ,  $\text{LaF}_3:1\text{Er}/10\text{Yb}@LaF_3$ ,  $\text{LaF}_3:1\text{Er}/10\text{Yb}@LaF_3:10\text{Yb}$  e  $\text{LaF}_3:1\text{Er}/10\text{Yb}@LaF_3:10\text{Yb}@LaF_3$ ) foi realizado usando o mesmo laser de diodo em 980 nm e potência de ~ 430 mW. A emissão observada em torno de 1550 nm corresponde à transição do estado excitado  $^4I_{13/2}$  para o estado fundamental  $^4I_{15/2}$  do íon  $\text{Er}^{3+}$  após receber apenas uma

transferência de energia do  $\text{Yb}^{3+}$ . Para essa emissão no infravermelho próximo o tempo de TT também teve influência. Assim como nas emissões na região do visível, as nanopartículas *core* e *core-shell* apresentam emissões intensas a partir de 5 minutos de TT (veja a figura 37 (a) e (b)). Embora ocorra um aumento das emissões com o tempo de TT, sua variação é menor que na região do visível. Isso pode sugerir que os efeitos de superfícies são mais eficientes nas emissões do infravermelho que nas do visível. Cabe mencionar nesse ponto que a emissão do nível  $^4I_{13/2}$  em 1550 nm é muito susceptível a migração de energia, pois as bandas de emissão e absorção desse nível apresentam uma sobreposição muito forte. Além disso, esse comprimento de onda está na região de absorção de várias impurezas como radicais de OH [135, 136].

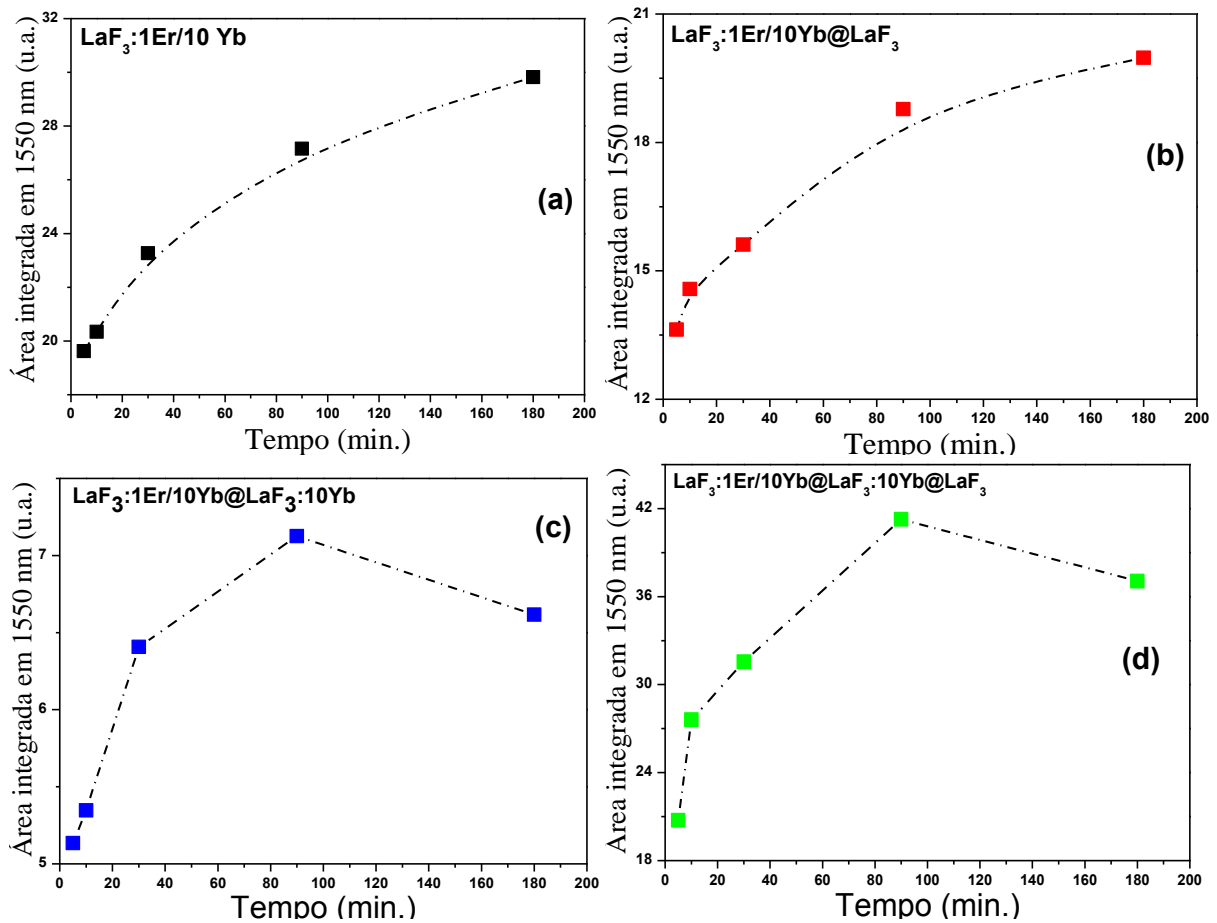
Figura 37: Espectros de emissão por CDE dos nanocristais (a)  $\text{LaF}_3:1\text{Er}/10\text{Yb}$ , (b)  $\text{LaF}_3:1\text{Er}/10\text{Yb}@/\text{LaF}_3$ , (c)  $\text{LaF}_3:1\text{Er}/10\text{Yb}@/\text{LaF}_3:10\text{Yb}$  e (d)  $\text{LaF}_3:1\text{Er}/10\text{Yb}@/\text{LaF}_3:10\text{Yb}@/\text{LaF}_3$  tratados termicamente a  $500^\circ\text{C}$  em diferentes tempos. Os espectros das amostras não tratadas termicamente (RT) são também incluídos.



As amostras sem TT apresentaram emissão, mas muito fraca comparado com aquelas submetidas a TT. Em relação as amostras com e sem *shell* e com e sem  $\text{Yb}^{3+}$  no *shell*, pouca

diferença foi observada. Na tentativa de visualizarmos e compreendermos melhor a relação entre a intensidade de emissão no infravermelho e o tempo de TT, analisamos a área integrada dessa banda em função do tempo de TT e os resultados estão apresentados na Figura 38. Igualmente as emissões no visível, podemos observar na figura 38(a) e (b) que a intensidade de emissão aumenta com o tempo de TT para todos os conjuntos de amostras, no entanto, com comportamento um pouco diferente. Para as amostras (a)  $\text{LaF}_3:1\text{Er}/10\text{Yb}$  e (b)  $\text{LaF}_3:1\text{Er}/10\text{Yb}@/\text{LaF}_3$ , as maiores intensidades obtidas foram para as amostras TT por 180 minutos enquanto para as amostras (c)  $\text{LaF}_3:1\text{Er}/10\text{Yb}@/\text{LaF}_3:10\text{Yb}$  e (d)  $\text{LaF}_3:1\text{Er}/10\text{Yb}@/\text{LaF}_3:10\text{Yb}@/\text{LaF}_3$  esse tempo foi de 90 minutos, ou seja, para esses dois últimos conjuntos de amostras, uma redução das emissões foi observada para o TT de 180 minutos. A possível explicação para isso é a mesma dada para as emissões no visível.

Figura 38: Área integrada da banda em 1550 nm dos espectros de emissão dos nanocristais de (a)  $\text{LaF}_3:1\text{Er}/10\text{Yb}$ , (b)  $\text{LaF}_3:1\text{Er}/10\text{Yb}@/\text{LaF}_3$ , (c)  $\text{LaF}_3:1\text{Er}/10\text{Yb}@/\text{LaF}_3:10\text{Yb}$  e (d)  $\text{LaF}_3:1\text{Er}/10\text{Yb}@/\text{LaF}_3:10\text{Yb}@/\text{LaF}_3$  em função do tempo de tratamento térmico em  $500^\circ\text{C}$ .



### 3.2 Luminescência de nanocristais *core* e *core-shell* de LaF<sub>3</sub> dopados com Eu<sup>3+</sup>

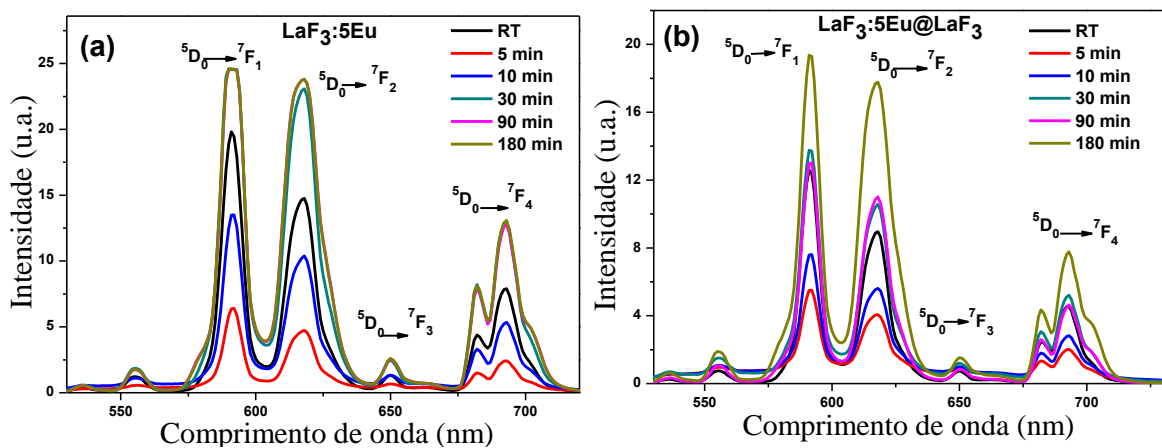
Durante os estudos dos sistemas co-dopados com Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> surgiram as seguintes perguntas: O comportamento obtido até então se repetirá para outros íons dopantes? E se as matrizes forem mono-dopados? Se a excitação for por cima (emissão *Stokes*), ou seja, com comprimento de onda menor que o da(s) emissão(ões)? Diante desses questionamentos resolvemos estudar os sistemas LaF<sub>3</sub>:TR<sup>3+</sup> (somente *core*) e LaF<sub>3</sub>:TR<sup>3+</sup>@LaF<sub>3</sub> (*core-shell* com o *shell* não dopado) e sob as mesmas condições de TT e tempos usados. Resolvemos, portanto, usar o íon Eu<sup>3+</sup> e também outros íons, como veremos nas próximas seções. Uma das principais vantagens de se utilizar o íon Eu<sup>3+</sup> para elucidação estrutural é seu potencial de atuar como sonda (do inglês *probe*), pois este é muito sensível ao ambiente em que se encontra [137], além de ser um íon muito explorado nas mais diversas matrizes, inclusive no LaF<sub>3</sub> [138, 139]. As intensidades relativas das transições <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub> (~618 nm) e <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>1</sub> (~592 nm) são fortemente dependentes da simetria da rede ou do ambiente local dos íons de Eu<sup>3+</sup> e, portanto, devem depender do tempo de TT. Quando a transição <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>1</sub>, a qual ocorre por dipolo magnético, é dominante no espectro de emissão, isto significa que os íons de Eu<sup>3+</sup> são localizados em sítios com inversão de simetria, enquanto quando a transição <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub> é dominante, a qual é permitida por dipolo elétrico, os íons de Eu<sup>3+</sup> são localizados em sítios de baixa simetria [16, 42, 140]. Portanto, a razão (<sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>1</sub>)/(<sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub>) pode ser usada como um indexador da simetria do sítio dos íons Eu<sup>3+</sup>. Uma das razões para redução da simetria dos sítios onde se encontram os íons de Eu<sup>3+</sup> é a presença de impurezas na matriz, principalmente átomos de oxigênios [16, 42]. Nesta seção, estudamos a luminescência do íon Eu<sup>3+</sup>, onde foram verificadas através das análises dos espectros de emissão das nanopartículas de LaF<sub>3</sub>:5Eu e LaF<sub>3</sub>:5Eu@LaF<sub>3</sub> sob TT em 500°C em diferentes tempos.

A Figura 39 apresenta os espectros de emissão das nanopartículas *core* LaF<sub>3</sub>:5Eu e *core-shell* LaF<sub>3</sub>:5Eu@LaF<sub>3</sub> sem TT e tratadas termicamente a 500°C em diferentes tempos, sob excitação em 465 nm. Como podemos observar, os espectros basicamente apresentam as cinco bandas, que são atribuídas às transições <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub> (J = 0, 1, 2, 3, 4). Essas medidas foram realizadas usando um fluorímetro *Horiba*, modelo *NanoLog* e o detector foi uma fotomultiplicadora R928P termoeletricamente refrigerada, a qual opera no intervalo espectral de 185-850 nm.

Na figura 39(a), temos resultados para amostras somente *core*, e 39(b) com LaF<sub>3</sub> no *shell*. A partir dos espectros de emissão é possível observar as transições a partir do nível <sup>5</sup>D<sub>0</sub>

do  $\text{Eu}^{3+}$ . O espectro de emissão, com excitação em 465 nm, mostra que as emissões referentes as transições ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ) e ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ) são muito próximas em intensidade, a banda  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  sendo somente um pouco maior. Isto sugere que o ambiente químico ao redor do íon não possui baixa simetria. Ademais, a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ , que ocorre ao lado da  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ , não foi detectada. Em resumo, a transição por dipolo magnético  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  apresenta maior intensidade que a transição por dipolo elétrico  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  e ela continua igual com o aumento do tempo de TT, ou seja, o tempo de TT não está influenciado a simetria local do nanocristal onde se encontram os íons de  $\text{Eu}^{3+}$ , indicando que esses íons devem estar ocupando sítios octaédricos (alta simetria) [141].

Figura 39: Luminescência das amostras (a)  $\text{LaF}_3:5\text{Eu}$  e (b)  $\text{LaF}_3:5\text{Eu}@ \text{LaF}_3$  sem tratamento térmico (RT) e tratadas termicamente a  $500^\circ\text{C}$  em diferentes tempos. A excitação foi em 465 nm, proveniente da lâmpada do fluorímetro.

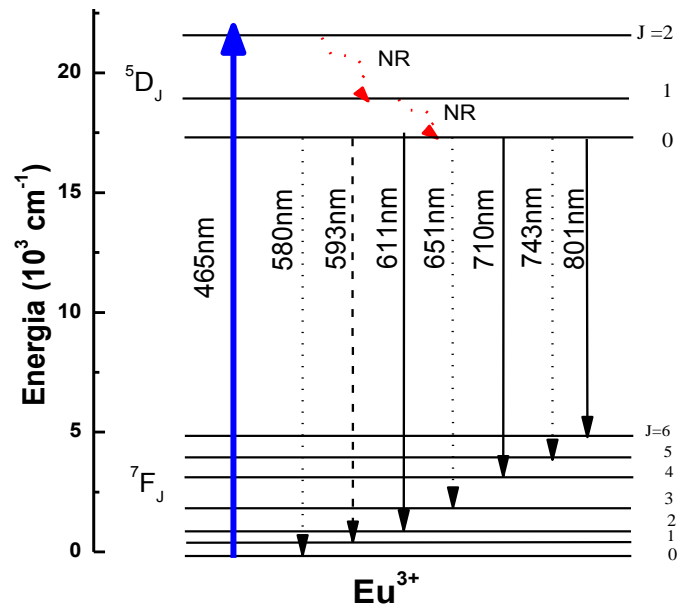


Verificamos também que nos dois conjuntos de amostras (*core* e *core-shell*), sem TT elas já apresentavam luminescência e relativamente forte. Esta luminescência reduziu quando as amostras foram tratadas termicamente por 5 e 10 minutos, enquanto que para maiores tempos de TT ela passou a crescer bastante, mas sendo praticamente iguais nas amostras somente *core* ( $\text{LaF}_3:5\text{Eu}$ ) nos tempos a partir de 30 minutos e apresentando dependência com o tempo de TT para as *core-shell* ( $\text{LaF}_3:5\text{Eu}@ \text{LaF}_3$ ), sendo neste último caso a mais eficiente aquela sob TT por 180 min.

Na figura 40 re-apresentamos o diagrama simplificado de níveis de energia do  $\text{Eu}^{3+}$  sob excitação em 465 nm e mostrando as transições permitidas por dipolos elétrico e magnético, somente para melhor ilustração do que foi exposto acima.



Figura 40: Diagrama simplificado de níveis de energia do  $\text{Eu}^{3+}$ . As linhas sólidas indicam transições permitidas por dipolo elétrico (DE), as linhas tracejadas transições permitidas por dipolo magnético (DM) e as linhas pontilhadas transições proibidas por DE e DM.



Fonte: Elaborado pelo autor

### 3.3 Luminescência de nanocristais *core* e *core-shell* de $\text{LaF}_3$ dopados com $\text{Nd}^{3+}$

Como mencionado anteriormente, o neodímio no estado  $3+$  tornou-se o mais importante dentre os TRs, uma vez que apresenta emissão em 1060 nm, a qual é fácil obter ação laser e, portanto, possibilitando ser utilizada em diversas aplicações [107, 142, 143]. A emissão em 890 nm ( ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ ) e  $\sim 1300$  nm ( ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ) também apresentam importantes aplicações nas telecomunicações principalmente lasers emitindo radiações em  $\sim 1300$  nm, operando no regime anômalo de propagação em fibras ópticas comerciais. Mais recentemente essa emissão em  $\sim 1300$  nm tem sido objeto de estudos para imagiamento *in vivo* e *nanotermometria óptica* [107]. O interesse nesse comprimento de onda surge devido ao fato dele está situado na segunda janela biológica [118]. Aqui estudamos os efeitos do tempo de TT na luminescência de íons  $\text{Nd}^{3+}$  quando incorporados na matriz nanocristalina  $\text{LaF}_3$  em forma somente *core* ( $\text{LaF}_3:5\text{Nd}$ ) e *core-shell* ( $\text{LaF}_3:5\text{Nd}@\text{LaF}_3$ ), onde o *shell* foi não dopado. A ideia é investigar os possíveis efeitos que possam surgir nesse sistema tão explorado.

Devido à baixa eficiência de processos de CAE do  $\text{Nd}^{3+}$  já ser conhecida na literatura, nesta seção foram medidos os espectros de luminescência na região do infravermelho, das

amostras RT e TT em 500 ° C em diferentes tempos. Na figura 41 apresentamos espectros típicos obtidos para os grupos de amostras investigados. Como pode ser observado, as três bandas mencionadas anteriormente e atribuídas ao  $\text{Nd}^{3+}$  foram observadas. As amostras sem TT, tanto as somente *core* quanto as *core-shell*, apresentam emissões muito fracas comparadas com as amostras submetidas a TT. Essa já é uma forte evidência de melhoramento da matriz ou de redução de impurezas indesejáveis, as quais devem favorecer a transferência de energia a partir dos íons emissores ( $\text{Nd}^{3+}$ ) e/ou até mesmo desviar a absorção da radiação incidente atuando como sítios de defeitos (*dead sites*). Com apenas 5 minutos de TT as emissões em ambos conjuntos de amostras já aumentam bastante e crescem mais para maiores tempos de TT. No entanto, nota-se que tal crescimento foi diferente para os dois conjuntos. Ele foi mais regular para as amostras *core-shell* ( $\text{LaF}_3:5\text{Nd@LaF}_3$ ) e isso possivelmente deve ter ocorrido devido à blindagem recebida pelo *core* e, portanto, pelos íons neste, pois nas amostras somente *core* os íons devem sofrer mais os efeitos de superfície e assim a influência do TT. Em outras palavras, o TT deve estar causando não somente a remoção de impurezas (que é explicado pelo aumento das emissões independente do tempo de TT) mas também fazendo com que os íons de  $\text{Nd}^{3+}$  sintam mais os efeitos de superfície que geralmente levam a perdas da luminescência (explicado pelo fato das amostras *core-shell* terem emissões mais regulares). No entanto, é importante observar que independente do que está ocorrendo na superfície, as emissões das amostras sob TT aumentam bastante significando que a remoção de impurezas é um processo mais eficiente que as modificações indesejáveis feitas nas superfícies dos nanocristais. Também é notável a similaridade das intensidades dos espectros para as amostras TT em 90 e 180 minutos para ambos os conjuntos (*core* e *core-shell*). Portanto, o TT em 500°C por 90 minutos é suficiente para obter o efeito desejado de eliminação de impurezas e aumento das emissões do íon  $\text{Nd}^{3+}$ .

Com relação ao comportamento da luminescência com o tempo de TT, similarmente às amostras co-dopados com Er/Yb, observa-se que o conjunto *core-shell* apresenta um aumento mais regular do crescimento das emissões com o tempo de TT. Também é notável que as amostras de ambos os conjuntos tratadas termicamente por 90 e 180 minutos apresentam visivelmente a mesma intensidade de emissão, fazendo-nos concluir que o tempo ideal e suficiente de TT nesses conjuntos de amostras é 90 min.

Figura 41: Luminescência das amostras core (a)  $\text{LaF}_3:5\text{Nd}$  e *core@shell* (b)  $\text{LaF}_3:5\text{Nd}@ \text{LaF}_3$  sem tratamento térmico (RT) e tratadas termicamente a  $500^\circ\text{C}$  por diferentes tempos.

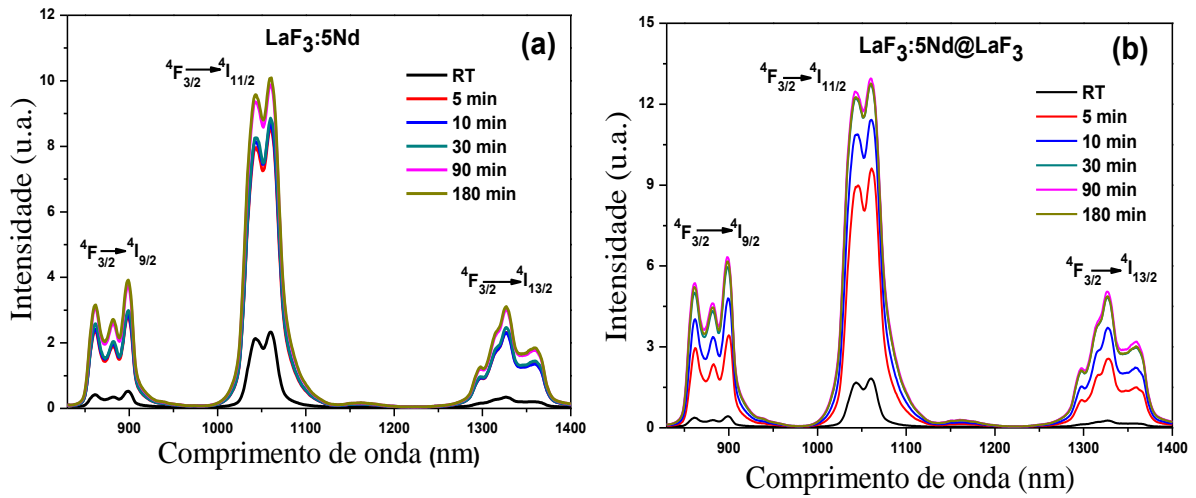
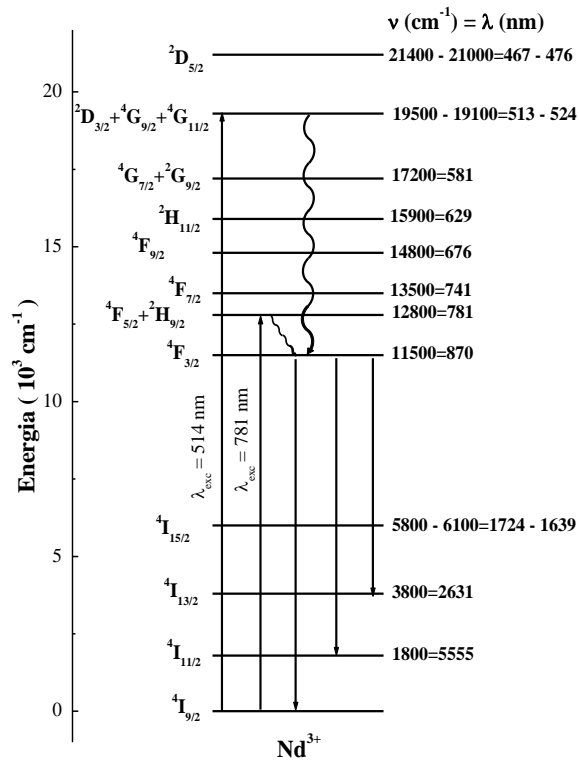


Figura 42: Diagrama parcial de níveis de energia do íon de  $\text{Nd}^{3+}$  mostrando as principais transições.



Fonte: Elaborado pelo autor

### 3.4 Conclusões do capítulo

Ao longo deste capítulo analisamos os efeitos do tempo de tratamento térmico (TT) nas emissões de íons  $TR^{3+}$  para diferentes configurações da matriz, ou seja, somente *core*, *core-shell*, com o *shell* não e dopado. A ideia de investigar os efeitos do tempo de TT nas emissões surgiu pelo fato da possibilidade dele melhorar a estrutura cristalina fazendo-a mais pura ou simplesmente removendo impurezas indesejáveis.

As emissões por CAE e CDE das nonopartículas *core* e *core-shell* de  $LaF_3$  co-dopadas com  $Er^{3+}$  e  $Yb^{3+}$  são diretamente afetadas pelo TT. Essas amostras co-dopadas com Er/Yb sem TT não exibem luminescência por CAE na região do visível. Por outro lado, mesmo para o menor tempo de TT, todas as amostras investigadas apresentaram emissões por CAE e também por CDE e elas já são bem perceptíveis. Conforme se aumenta esse tempo de TT as intensidades de emissão sofrem variações, ou melhor, elas precisamente aumentam e para tempos a partir de 30 min se tornam muito eficientes. As amostras *core-shell* com  $Yb^{3+}$  no *shell*, mesmo aquela com uma segunda camada não dopada, apresentaram uma redução nas emissões para o TT por 180 minutos comparado por 90 minutos. Isso é uma indicação do efeito do TT na superfície fazendo o íon  $Yb^{3+}$ , que é um excelente doador de energia, interagir mais com a superfície das nanopartículas. Já as amostras somente *core* e co-dopadas com Er/Yb, apresentaram emissão parecida nos tempos de TT de 90 e 180 minutos, provavelmente por existir uma competição menor entre as transferências de energias do  $Yb^{3+}$  para o  $Er^{3+}$  que do  $Yb^{3+}$  para as impurezas na superfície. É muito difícil dizer exatamente o que está ocorrendo e essas são apenas suposições a partir das observações experimentais. No entanto, podemos afirmar que o tempo otimizado de TT para  $500^\circ C$  é 90 minutos, inclusive para as emissões no infravermelho próximo do  $Er^{3+}$  em 1550 nm.

Com o intuito de entender melhor o que está acontecendo e ver se comportamentos similares são observados para outros íons, investigamos também a mesma matriz sob as mesmas condições de tratamento térmicos e temperatura quando mono-dopada com  $Eu^{3+}$  e  $Nd^{3+}$ . Para isso foram sintetizadas amostras *core* e *core-shell*, nas duas o *shell* não dopado. Para esses dois conjuntos de amostras, aquelas sem TT (RT) já apresentaram emissões dos íons  $Eu^{3+}$  e  $Nd^{3+}$ . Porém, as dopadas com  $Eu^{3+}$  e sob TT por 5 e 10 minutos, apresentaram menos emissão que a RT, enquanto as dopadas com  $Nd^{3+}$  apresentaram um aumento mais regular das emissões com o tempo de TT. Comparando as *core* e *core-shell*, as amostras *core* dopadas com  $Eu^{3+}$  apresentaram emissões praticamente iguais para tempos de TT a partir de

30 minutos, enquanto as *core-shell* sob TT por 180 min apresentou a maior emissão. Cabe mencionar ainda que a razão  $(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)/(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)$  manteve-se praticamente igual com o TT nas amostras dopadas com  $\text{Eu}^{3+}$ , significando que a simetria do nanocristal não muda com o tempo de TT. Já as amostras dopadas com  $\text{Nd}^{3+}$ , as sem TT apresentam emissões, mas muito fracas comparadas as tratadas termicamente, inclusive com aquela com apenas 5 minutos de TT, evidenciando assim o melhoramento da matriz mesmo sem alteração de fase ou simetria da estrutura. Já a evolução das emissões com o tempo de TT, as amostras *core-shell* apresentaram uma evolução mais regular, provavelmente devido à blindagem do *shell*. Também é notável a similaridade das intensidades dos espectros para as amostras TT em 90 e 180 minutos para ambos os conjuntos (*core* e *core-shell*). Portanto, o TT em 500 °C por 90 min é suficiente para obter o efeito desejado de eliminação de impurezas e aumento das emissões do íon  $\text{Nd}^{3+}$ .

## 4. Conclusões finais e perspectivas

Nesta dissertação investigamos meios de otimizar as propriedades estruturais e espectroscópicas de uma matriz já relativamente bem conhecida e de grande interesse da comunidade científica, o fluoreto de lantânio ( $\text{LaF}_3$ ). Diversas técnicas espectroscópicas foram exploradas e dentre elas podemos citar: difração de raio-X, FTIR, Raman e Luminescência. Especificamente, foram sintetizadas estequiometricamente nanopartículas *core* e *core-shell* de  $\text{LaF}_3$  dopadas e co-dopadas com os íons terras-raras  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$ , usando o método de co-precipitação, e investigados os efeitos do tempo de tratamento térmico (TT) nas propriedades estruturais e espectroscópicas.

Inicialmente identificamos por meio de difração de raios-X, que as caracterizações acerca da estrutura das nanopartículas indicaram que, com o aumento do tempo de TT, é observada uma melhora da cristalinidade dos nanocristais. Identificamos via FTIR a presença de duas bandas de absorção: uma bastante larga em torno de  $3451\text{ cm}^{-1}$ , associada aos modos de vibração por alongamento dos grupos de hidroxilas O-H, e uma mais estreita localizada em  $1644\text{ cm}^{-1}$ , que foi atribuída aos modos de vibração por flexão das moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ . Com o aumento do tempo de TT, para todas as amostras essas bandas de absorção diminuem, sendo menores no maior tempo de TT (180 minutos). Os espectros Raman foram bastante confusos devido ao aparecimento de uma banda muito intensa em torno de  $800\text{ cm}^{-1}$  e acreditamos que essa surge devido à presença dos íons emissores, ou seja, que não é exatamente uma banda Raman. De fato, nosso grupo de pesquisa fez recentemente medidas Raman nessas amostras co-dopadas com outros íons terras-raras (Yb/Ho) e essa banda não foi detectada [15], mostrando que deve realmente ser um efeito da presença do  $\text{Er}^{3+}$  (luminescência). Excluindo essa banda em  $800\text{ cm}^{-1}$ , uma energia de fônon média de  $\sim 375\text{ cm}^{-1}$  é obtida em bom acordo com a literatura e praticamente independente do tempo de TT.

Emissões no visível e no infravermelho foram observadas para as nanopartículas *core* e *core-shell* de  $\text{LaF}_3$  co-dopadas com  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ . Tais emissões são bem definidas e conforme se aumenta o tempo de TT suas intensidades sofrem variações. É importante dizer que amostras de  $\text{LaF}_3$  co-dopadas com  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  sem TT não emitem na região do visível. As nanopartículas *core-shell* com íons de  $\text{Yb}^{3+}$  nas duas camadas (no *core* e no *shell*) apresentam intensidade de emissão máxima para a amostra TT por 90 minutos, o que significa dizer que com 180 minutos de TT as emissões são menores. Esse comportamento é uma indicação do efeito do TT na superfície dos nanocristais fazendo o íon  $\text{Yb}^{3+}$ , que é um excelente

sensibilizador (doador de energia) interagir mais com a superfície das nanopartículas. Por outro lado, as amostras somente *core* e co-dopadas com Er/Yb, apresentaram emissões parecidas nos tempos de TT de 90 e 180 minutos. Isso ocorreu provavelmente por existir uma competição menor entre as transferências de energia do  $\text{Yb}^{3+}$  para o  $\text{Er}^{3+}$  que do  $\text{Yb}^{3+}$  para as impurezas na superfície. É muito difícil dizer exatamente o que está ocorrendo e essas são apenas suposições a partir das observações experimentais. No entanto, podemos afirmar que o tempo otimizado de TT para  $500^\circ\text{C}$  é 90 minutos, inclusive para as emissões no infravermelho próximo do  $\text{Er}^{3+}$  em 1550 nm.

Com o intuito de entender melhor o que está acontecendo e de analisar se comportamentos similares são observados para outros íons, investigamos também a mesma matriz sob as mesmas condições de tratamento térmico e temperatura quando mono-dopada com  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$ . Para isso foram sintetizadas amostras *core* e *core-shell*, sendo o *shell* não dopado. Para esses dois conjuntos de amostras, aquelas sem TT (RT) já apresentaram emissões dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$ . Porém, as dopadas com  $\text{Eu}^{3+}$  e sob TT por 5 e 10 minutos, apresentaram menos emissão que a RT, enquanto as dopadas com  $\text{Nd}^{3+}$  apresentaram um aumento mais regular das emissões com o tempo de TT. Comparando as *core* e *core-shell*, as amostras *core* dopadas com  $\text{Eu}^{3+}$  apresentaram emissões praticamente iguais para tempos de TT a partir de 30 minutos, enquanto as *core-shell* sob TT por 180 min foram as mais eficientes. Com base na razão das emissões das transições ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ) e ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ) do  $\text{Eu}^{3+}$ , verificamos a presença de um ambiente de alta simetria no entorno do íon emissor, ou seja, a simetria dos nanocristais não mudou com o tempo de TT. Já as amostras dopadas com  $\text{Nd}^{3+}$ , as sem TT apresentam emissões, mas muito fracas comparadas as tratadas termicamente, incluindo aquela por apenas 5 minutos de TT. Isso é uma evidência do melhoramento da matriz mesmo sem alteração de fase ou simetria da estrutura. Já a evolução das emissões com o tempo de TT, as amostras *core-shell* apresentaram uma evolução mais regular, devido provavelmente à blindagem do *core* pelo *shell*. Também foi notável a similaridade das intensidades dos espectros para as amostras TT em 90 e 180 minutos para ambos os conjuntos (*core* e *core-shell*). Portanto, o TT em  $500^\circ\text{C}$  por 90 min é suficiente para obter o efeito desejado de eliminação de impurezas e aumento das emissões do íon  $\text{Nd}^{3+}$ .

Com base nos resultados dessa dissertação que levou mais a suposições que conclusões, devemos fazer novas amostras e novas medidas para melhores clarificações dos dados obtidos até o momento. Primeiramente, deveremos fazer medidas de tempo de vida em todas as amostras estudadas, pois comparações desses são mais confiáveis. Precisamos ter mais informações do que realmente ocorre na superfície dos nanocristais sob TT. Para isso,

medidas de potencial zeta, EPR, TEM, etc devem ser feitas. Além dessas, estudos de *quenching* de concentração em amostras mono-dopadas com  $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  sem e sob TT por 5 e 90 minutos devem ser muito esclarecedores porque esses íons são muito susceptíveis a presença de impurezas. Com o aumento das concentrações desses íons tais efeitos de impurezas são mais evidenciados.



## REFERÊNCIAS

- [1] Song. H, B. Chen, B. Sun, J. Zhang, and S. Lu. *Ultraviolet lighth- induced spectral change in cubic nano-crystalline  $Y_2O_3:Eu^{3+}$* . Chemical Physics Letters, 2003. **372** (3), p. 368-372.
- [2] Nishi. M, S. Tanabe, M. I, Takahashi, M. K. F, and Hirão. K. *Optical telecommunication band fluorescence properties of  $Er^{3+}$  doped YAG nanocrystals synthesized by glycothermal method*. Optical Material, 2005. **27**(4), pp. 655-662.
- [3] Weiliang. Q, C. B, Kimberly D. S, Talat. K. S. I, Muhammad. T. S, Haiying K, Vincent J. C, Stephanie. J. L, Scott. T. W, Frank. D. G, Benjamin. R, for the Asthma BRIDGE Consortium. *The Impact Of Site-Specific CpG Methylation On Asthma Exacerbation In Childhood*. American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine, 2011. **183**, p. A1003.
- [4] Lezhnina, M.M, Kaetkee. R. H, and Kynast. U. H, *Synthesis and optical characterization of rare earth nanofluorides*. Optical Material, 2007. **30**(2): p. 264-272.
- [5] Pan, Y.H., Su. Q, and et al., *Synthesis and red luminescence of  $Pr^{3+}$  doped  $CaTiO_3$  nanophosphor from polymer precursors*. J. Solid. State Chem, 2003. **174**(1): p. 69-73.
- [6] Jacobsohn. L. G, Sprinkle. K. B, Roberts. S. A, Kucera. C. J, James. T. L, Yukihiro. E. G, Devol. T. A, Ballato. J. *Fluoride nanoscintillators*. Journal of Nanomaterials, 2011. **2011**(6):p. 523-638.
- [7] Evanics, F, Diamente. P. R, and et al, *Water-soluble  $Gd F_3$  and  $Gdf_3/ LaF_3$  nanoparticles- physical characterization and NMR relaxation properties*. Chemistry of Materials, 2006. **18**(10): p. 2499-2505.
- [8] Breton, C., et al., *The Epigenetic Impact Of In Utero Smoke Exposure In Later Life: A Genome-Wide Survey Of Site-Specific CPG Methylation In Asthmatics*. American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine, 2011. **183**.p. 191.
- [9] Wang, F.Z. Y, Fan. X, Wang. M. *One-pot synthesis of chitosan/  $LaF_3:Eu^{3+}$  nanocrystals for bioapplications*. Nanotechnology, 2006. **17**(5): p. 1527-1532.
- [10] Kong. D. Y, Wang and Z.W. Lin. Z. L. *Quan. Bio-functionalization of  $CeF_3:Tb^{3+}$  nanoparticles* Nanotechnology, 2007. **18**(7): p. Article ID 075601.
- [11] Li. X, Zhang. F and Zhao. D. *Lab on upconversion nanoparticles: optical properties and applications engineering via designed nanostruture*. Chem. Soc. Rev., 2015. **44**: p. 1346-1378.

- [12] Souza, A.D.V.d., *Disertação de mestrado: Desenvolvimento de metodologia para fabricação de cerâmica de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transparente*, in *Ciências e Engenharia de Materiais*. 2012, Universidade de São Paulo: São Carlos-SP.
- [13] Santos. H. D. A, Novais. S. M. V, and C. Jaicnto, “Roles of fluorine and annealing on optical and structural properties of Nd:YF<sub>3</sub> phosphors,” *J. Lumin.* 2016, **175**, 237-242.
- [14] Sales, T.O., *Dissertação de mestrado: Influência de tratamento térmico nas propriedades estruturais e ópticas de nanocristais de LaF<sub>3</sub> co-dopaodas com Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>*, Instituto de Física. 2015. Universidade Federal de Alagoas: Macéio-AL.
- [15] Nuñez, P., Y., P. *Tese de doutorado: Sínteses e Caracterizações Óptica e Estrutural de Nanopartículas de LaF<sub>3</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup> e LaF<sub>3</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> e Cerâmicas Transparentes de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> e Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Tm<sup>3+</sup>*. In *instituto de Física*. 2015. Universidade Federal de Alagoas: Maceió-AL.
- [16] Zhu. B, Chen. N, Zhu. D, Li. Y, Sun. W, Liu. G, Du. G. *Thermal annealing of LaF<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanocrystals synthesized by a solvothermal method and their luminescence properties*. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2013. **66**, p. 126–132.
- [17] Reynaldo. G. R. *Tese de doutorado: Dispositivos eletroluminescentes baseados em complexos lantanídeos*, in *Departamento de Física*. 2004. PUC-Rio.
- [18] Martins. T. S, Isolani. P. C. *Terras Raras: aplicações industriais e biológicas*. *Quim. Nova*, 2005. **28**(1), p. 111-117.
- [19] Greenwood, N. M.; Earnshaw, A.; *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press: Great Britain, 1984.
- [20] Montes. P. J. R, *Tese de doutorado: Produção e caracterização de nanopós fosforescentes dopados com íons terras raras*. 2009. Universidade Federal de Sergipe. São Cristovão-SE
- [21] Leigh, G. J. Em *IUPAC Nomenclature of Inorganic Chemistry, Recommendations 1990*; Leigh, G. J., ed.; Blackwell Scientific: Oxford, 1990, p. 43.
- [22] Miniscalco. W. J. in *Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers* (M. J. F. Digonnet, ed.), Stanford University Press, Stanford, 1993, p. 19
- [23] Lee, J. D; *Química Inorgânica não tão Concisa*; Tradução: Toma, H. E.; Rocha, R. C.; Edgard Blücher Ltda.: São Paulo, 1999, cap. 29.
- [24] Abrão, A. Química e tecnologia das Terras Raras. *Série da Tecnologia Mineral*, n° 66 CETEM/CNPq, Rio de Janeiro, 1994.
- [25] Química e tecnologia das terras-raras/Por Alcfdio Abrão. Rio de Janeiro: CETEMICNPq, 1994.

- [26] Zinner, L. B.; *Anais do VI Simpósio Anual da ACIESP*, 1982.
- [27] Kilbourn, B. T.; *A Lanthanide Lanthology*, Molycorp, Inc., White Plains: New York, 1993.
- [28] Vicentini, G.; Zinner, L. B.; Carvalho, L. R. F.; *Folheto - Produção e Aplicações das Terras Raras*, São Paulo, 1980.
- [29] Blasse, G.; Grabmaier, B. C.; *Luminescent Materials*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1994.
- [30] Usos e aplicações de Terras Raras no Brasil: 2012-2030. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2013.
- [31] Judd, B.R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. *Phys. Rev.*, 1962. 127. P. 750.
- [32] Ofelt, G.S. *Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions*. *J. Chem. Phys.*, 1962. **37**.p. 511.
- [33] Maestro. L. M, Jacinto. C. , Ueslen. R, Vetrone. F, Capobianco. J. A, Jaque. D, Solé. J. G. *Response to Critical Growth Temperature of Aqueous CdTe Quantum Dots is Non-negligible for their Application as Nanothermometers*-. *Small*, 2013. **9**, 3198-3200.
- [34] Maestro. L. M, Jacinto. C, Rocha. U, Carmen. M. I. C, Francisco. S. R, Angeles J, Solé, J. G, Jaque, D. *Optimum quantum dot size for highly efficient fluorescence bioimaging*. *Journal of Applied Physics*, 2012. **111**, p. 023513.
- [35] Maestro, L. M, Jacinto. C, Rocha, U, Vetrone. F. C, John. A, Jaque. D, Solé, J. G. *CdTe Quantum Dots as Nanothermometers: Towards Highly Sensitive Thermal Imaging*. *Small*, 2011. 7, p. 1774-1778.
- [36] Quirino, W. G. Dissertação em: *Espectroscopia Óptica de Vidros Tetrafosfatos Dopados com Yb<sup>3+</sup>*. Departamento de Física. 2003. Universidade Federal de Juiz de Fora.
- [37] Atkins, P. W, *Physikalische Chemie*. Physical Chemistry. Willey-VCH. Oxford University Press, 2006.
- [38] Hüfner, S., *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*, Academic Press, New York, 1978.
- [39] Core, G.E.B., Li, B. H. M, *Quenching of excited states by lanthanide ions and chelates in solution*. *Coord. Chem. Rev.*, 1990. **99**. p. 55.
- [40] Whan, R. E and Crosby, G. A, *Luminescence studies of rare earth complexes: Benzoylacetate and dibenzoylmethide chelates*. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1962. **8**. p. 315.

- [41] Carnall, W. T., Goodman, G. L., Rajnak, K. and Rana, R. S., "A Systematic Analysis of the Spectra of the Lanthanides Doped into Single Crystal  $\text{LaF}_3$ "; Argonne National Laboratory, 1988. Report, ANL 88/8.
- [42] Poma. P. Y, Kumar. K. U, Vermelho. M. V. D, Serivalsatit. K S. A. Roberts, Kucera. C. J, Ballato. J, Jacobsohn. L. G and C. Jacinto, "Luminescence and thermal lensing characterization of singly  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Tm}^{3+}$  doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  transparent ceramics," J. Lumin., 2015. **161**, p. 306-312.
- [43] Pereira. A. F, Kumar. K. U, Silva. W. F, Santos. W. Q, Jaque. D and C. Jacinto, " $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  co-doped  $\text{NaNbO}_3$  nanocrystals as three-photon-excited luminescent nanothermometers," Sensor and Actuators B-Chemical, 2015. **213**. p. 65-71.
- [44] Santos. C. C, Guedes. I, Loong, C. K, Boatner. K. A, Moura. A. L, Araujo. M. T, Jacinto. C and Vermelho. M. V. D, "Spectroscopic properties of  $\text{Er}^{3+}$ -doped lead phosphate glasses for photonic application," J. Phys. D: Appl. Phys., 2010. **43**. p. 025-102.
- [45] Jacinto. C, Vermelho. M. V. D, Araujo. M. T, Udo P. T, Astrath. N. G. C, Bento. A. C, Catunda. T and Baesso. M. L, "Thermal lens study of energy transfer in  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ -co-doped glasses", Optics Express, 2007. **15**. p. 9232-9238
- [46] Eliel. G. S. N, Kumar. K. U, Udo. P. T, Astrath. N. G. C, Malacarne. L. C, Baesso. M. L, Catunda. T, Moncorgé. R and C. Jacinto, U. Rocha, "Spectroscopic investigation and heat generation of  $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  codoped aluminosilicate glasses looking for the emission at  $2 \mu\text{m}$ ," J. Opt. Soc. Am. B, 2013. **30**. p. 1322.
- [47] Borges. A. S. *Tese de doutorado: Preparação, Caracterização, estudo fotoluminescente e cinético dos complexos de terras raras coordenados a picratos com amostra cátions imidazólicos. In Departamento de Química*, 2013. Universidade Federal de Minas Gerais: Belo Horizonte-MG.
- [48] Jaque. D, Lagomacini. J. C, Jacinto. C and T. Catunda, "Continuous-wave diode-pumped  $\text{Yb}:\text{glass}$  laser with near 90% slope efficiency", Appl. Phys. Lett., 2006. **89**, p. 121101.
- [49] Jacinto. C, Oliveira. S. L, Nunes. L. A. O, Myers. J. D, Myers. M. J and Catunda. T, "Normalized-lifetime thermal-lens method for the determination of luminescence quantum efficiency and thermo-optical coefficients: Application to  $\text{Nd}^{3+}$ -doped glasses", Phys. Rev. B, 2006. **73**. p. 125107.
- [50] Silva. J. R, Andrade. I. H. C, Lima. S. M, Hehlen. M. P, Guyot. Y, Medina. A. N, Malacarne. I. C, Baesso. M. I, Astrath. N. G. C, *Laser-induced lensing effects in solid-state optical refrigerators*. Applied Physics Letter, 2013. **102**, p. 141-910.

- [51] Lei. G, Anderson. J. E, Buchwald. M. I, Edwards. B. C, Epstein. R. I, Murtagh. M. T, and Sigel. G. H, IEEE J. *Optical Refrigeration: Science and Applications of Laser Cooling of Solids*. Quantum Electron, 1998. **34**. p. 1839.
- [52] Feofilov. S. P, Zhou. Y, Seo. H. J, Jeong. J. Y, Keszler. D. A and Meltzer. R. S. *Host sensitization of  $Gd^{3+}$  ions in yttrium and scandium borates and phosphates: Application to quantum cutting*. Phys. Rev. B, 2006. **74**. p. 085101.
- [53] Zhou. Y, Feofilov. S. P, Seo. H. J, Jeong. J. Y, Keszler. D. A and Meltzer. R. S. *Energy transfer to  $Gd^{3+}$  from the self-trapped exciton in  $ScPO_4:Gd^{3+}$ : Dynamics and application to quantum cutting*. Phys. Rev. B, 2008. **77**. p. 075129.
- [54] Zhou. Y, Feofilov. S. P, Jeong. J. Y, D.A. Keszler, Meltzer. R. S. *Quantum cutting in  $Gd_xY_{1-x}LiF_4$ : Nd—dynamics and mechanisms*. Journal of Luminescence, 2006. **119–120**, 264–270.
- [55] Tsuda, M., *Upconversion mechanism in  $Er^{3+}$  - doped fluorozirconate glasses under 800 nm excitation*. Journal of Applied Physics. 1999. **85** (1): p.29.
- [56] Chen, X., et al. *The comparison investigation of direct upconversion sensitization luminescence between  $ErYb$ : oxfluoride glass and vitroc ceramics*. Optics Communication. 2000. 184 (1-4): 289 – 304.
- [57] Yamada. M. H, Ono and Ohishi. Y, *low – noise, broadband  $Er$  – doped silica fibre amplifiers*. Electronics Letters, 1998. **34** (15): p. 1490-1491.
- [58] Pedersen. B et al. *The design of erbium – doped fiber amplifiers*. journal of lightwave technology, 1991, **9**(9): p, 1105 – 1112.
- [59] Roman. J.E.,et al., *Ion exchanged  $Er/Yb$  guide laser 1,5 –  $\mu$ m pumped by laser diode*. Electronics letters, 1995. **31**(16). p. 1345 – 1346.
- [60] Withey. T, J. et al. *Upconversion pumped green lasing in erbium doped fluorozirconate fiber*. electronics Letters, 1991. **27**(20), p. 1785 – 1786.
- [61] Sousa. D. F, Zonetti. L. F. C, Bell. M. J. V, Sampaio. J. A, Nunes. L. A. O, Baesso. M. L, Bento. A. C, Miranda. L. C. M. *On the observation of 2.8 $\mu$ m emission from diode pumped  $Er^{3+}$  and  $Yb^{3+}$  doped low silica content calcium aluminate glasses*. Applied Physics Letters, 1999. **74**(7), p. 908-910.
- [62] Miniscalco. W. J, in *Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers* (M. J. F. Digonnet, ed.), Stanford University Press, Stanford, 1993.
- [63] Ripin. D. J, Ochoa. J. R, Aggarwal. R. L and Fan. T. Y; *165-W cryogenically cooled  $Yb$  : YAG laser*, Optics Letters,2004. **29**(18). p. 2154-2156.

- [64] Malinowski. A, Piper. A, Price. J. H. V, Furusawa. K, Jeong. Y, Nilsson. J and Richardson. D. J; *Ultrashort-pulse Yb<sup>3+</sup>-fiber-based laser and amplifier system producing > 25-W average Power*, Optics Letters, 2004. **29**(17). p.2073-2075.
- [65] Lei. G, Anderson. J. E, Buchwald. K. I, Edwards. B. C, Epstein. R. I, Murtagh. T. T and Sigel. G. H, *Spectroscopic evaluation of Yb<sup>3+</sup> doped glasses for optical refrigeration*, IEEE J. Quantum Electron, 1998. **34**(10). p. 1839-1845.
- [66] Lucca. A, Jacquemet. M, Druon. F, Balembois. F, Georges. P, Camy. P, Doualan. J. L, and Moncorge. R, *High-power tunable diode-pumped Yb<sup>3+</sup>: CaF<sub>2</sub> laser*, Optics Letters, 2004. **29**(16).p. 1879-1881
- [67] Informação obtida do site: <http://www.infoescola.com/elementos/elementos-quimicos/iterbio/>, acessado em junho de 2015.
- [68] Moncore, R., et al., *Nd doped crystals por medical laser applications. Optical Materials*, 1997. **8**(1-2): p. 109-119.
- [69] Informação obtida do site: <http://www.infoescola.com/elementos/elementos-quimicos/europio/>, acessado em junho de 2015.
- [70] Förster T. *Intermolecular energy migration and fluorescence*. Ann. Phys. 1948. **2**.p. 55.
- [71] Dexter, D. L., *A Theory of sensitized Luminescence in Solids*. Journal of Chemical Physics, 1953. **21**(5): p. 836-850.
- [72] Zou. X, Toratani. H, *Blue and green upconversion fluorescences of Ho<sup>3+</sup> in fluoride glasses*. J. Non-Cryst Solids, 1996. **37**. p. 201.
- [73] Auzel, F. *Multiphonon processes, cross-relaxation and up-conversion in ion activated solids, exemplified by minilaser materials*. Centre National d'Etudes des Telecommunications, Paris, 1992.
- [74] Simondi. T. B, Viana. B, Vivien. D and Lejus. A. M, *Yb<sup>3+</sup> to Er<sup>3+</sup> energy transfer and rate-equations formalism in the eye safe laser material Yb:Er:Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>*, Optical Materials, 1996. **6**(4).p. 267-274.
- [77] Auzel. F. *Multiphonon-assisted anti-Stokes and Stokes fluorescence of triply ionized rare-earth ions*. Phys. Rev. B, 1976. **13**.p. 2809.
- [78] Scheps. R, *Up-conversion lasers processes*, Progress in Quantum electronics, 1996. **20**(4).p. 271-358.
- [79] Joubert. M. F, *Photon Avalanche up-conversion in rare earth laser material*, Optical Materials, 1999. **11**.p.181-203.

- [80] Williams. D.K, Yuan. H, Tissue. B. M, *Size dependence of the luminescence spectra and dynamics of  $\text{Eu}^{3+}$ :  $\text{Y}_2\text{O}_3$  nanocrystals*. Journal of Luminescence, 1999. **83-84**. p. 207-300.
- [81] Santos. W. Q, Camargo. A. S. S, Wu. D, Silva, W. F, Zhang. L, Jacinto. C, *Cooperative Upconversion, Radiation Trapping, and Self-Quenching Effects in Highly  $\text{Yb}^{3+}$ -Doped Oxyfluoride Glasses*. Science of Advanced Materials, 2013. **5**, p. 1948-1953.
- [82] Santos. P. V, Vermelho. M. V. D, Gouveia. E. A, Araujo. M. T. Gouveia. N, Artur. S. Cassanjes. F. C, Ribeiro. S. J. L, Messaddeq. Y, *Blue cooperative luminescence in  $\text{Yb}^{3+}$  doped tellurite glasses excited at 1.064  $\mu\text{m}$* . Review of Scientific Instruments, 2002. **116**, (16), p. 6772-6776.
- [83] Barbosa. M. J., *Tese de doutorado: Propriedades termo-ópticas e transferência de energia nos vidros aluminosilicatos de cálcio co-dopados com Er e Yb*, Departamento de Física. 2010. Universidade Estadual de Maringá: Maringá-PR.
- [84] Ajroud. M, Haouari. M, Ben Ouada. H, Mâaref. H, Brenier. A and Champagnon. B; *Energy transfer processes in ( $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$ )-codoped germanate glasses for mid-infrared and up-conversion applications*, Materials Science and Engineering C, 2006. **26**. p. 523 – 529.
- [85] Bleicher. L, Sasaki. J. M. *Introdução à Difração de Raios X em Cristais*. Universidade Federal do Ceará. 2000.
- [86] Klug. H. P, Alexander. L. E. *X-Ray Diffraction Producer for Polycrystalline and Amorphous Materials*. 2th Ed., Wiley-Interscience, New York, 1974.
- [87] Monteiro. M. A. F., *Dissertação de mestrado: Investigação Fotoluminescente de Sistemas Contendo Alumina Dopada com Íons Terras Raras: Preparados Pelos Métodos Cerâmico, Combustão e Pechini*. Instituto de Química. 2005. Universidade de São Paulo: São Paulo-SP.
- [88] Zachariasen, W. H. *Theory of X-Ray Diffraction in Crystals*. Dover Publ., Inc., New York, reprinted in 1994.
- [89] Santos, C.C. *Dissertação de mestrado: Fônons nos sistemas  $\text{RVO}_4$  e  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$* . Departamento de Física. 2006. Univesidade Federal do Ceará. Fortaleza-CE.
- [90] Keck Interdisciplinary Surface Science Center, Northwestern University. Informação obtida do site: <http://www.nuance.northwestern.edu/keckii/ftir1.asp> acessado em outubro de 2015.

- [91] Thermo Nicolet (2001). *Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry*. ThermoNicolet Corporation © Informação obtida do site: <http://mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIRintro.pdf> , acessado em outubro de 2015.
- [92] Cruz A. J., A matéria de que é feita a cor. Os pigmentos utilizados em pintura e a sua identificação e caracterização, *1. Encontros de Conservação e Restauro - Tecnologias*. 2000.
- [93] Stuart. B. *Analytical Techniques in Materials Conservation*. John Wiley & Sons. 2007
- [94] Ciliberto. E and Spoto. G. *Modern Analytical Methods in Art and Archaeology*. John Wiley & Sons. 2000.
- [95] Baker. M, Van. D. R, Dianne. R, Nancie. FTIR Analysis of Coated Papers, *The Book and Paper Group*, 8, The American Institute for Conservation. 1989.
- [96] Barbosa J. A. B., *Dissertação de mestrado: Estudo das propriedades espectroscópicas em nanomateriais de dopado com e codopado com  $\text{Eu}^{3+}$  -  $\text{Yb}^{3+}$* . In *Ciências dos Materiais*. 2012. Universidade Federal do Vale do São Francisco: Juazeiro-BA.
- [97] Morais E. A., *Tese de doutorado: Fotoluminescência e transporte elétrico em  $\text{SnO}_2$  dopado com íons terras raras  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$* . 2008. Universidade Estadual Paulista: Bauru-SP.
- [98] Auzel F. *Multiphonon-assisted anti-Stokes and Stokes fluorescence of triply ionized rare-earth ions*: Phys. Rev. B 13, 1976. p. 2809.
- [99] Auzel. F, Chen. Y. H. The effective frequency in multiphonon processes: Differences for energy transfers or side-bands and non-radiative decay. *Journal of Luminescence*, 1996. 66/67. p. 224 .
- [100] Toru. M, Dexter. D. L. Phonon Sidebands, Multiphonon Relaxation of Excited States, and Phonon-Assisted Energy Transfer between Ions in Solids. *Phys. Rev. B* 1, 1970. p. 2961.
- [101] Okamoto. H. E, Masui. K. Muto and Awazu. K. *Nonresonant Energy Transfer from  $\text{Er}^{3+}$  to  $\text{Yb}^{3+}$  in  $\text{LaF}_3$* . *J. Appl. Phys.*, 1972. **43**. p. 2122.
- [102] Yi. G. S, Chow. G. M. *Molecular Engineering of Biological and Chemical Systems*, 2006.
- [103] Emille. M. R, Rafael. D. L. G, Fernando. A. S. *Óxido e fluoreto de lantânio dopados com Eu (III) em filmes finos de sílica*. A, *Physicochemical and Engineering Aspects*, 2010. **367**. p. 155-160.
- [104] Rango. C, Tsoucaris. G, Zelwer. C. C. R, *Determinação de la estrutura du fluorure de lanthane  $\text{LaF}_3$* . *Acad. Sci. Paris, Sdr. C*, 1966. **263**. p. 64-66.



- [105] Cheetham A K, Fender B E F, Fuess H and Wright A F, Systematics and the Properties of the Lanthanides, 1976. *Acta Crystallogr. B* **32** 94
- [106] Informação obtida do site: <http://www.crystallography.net/cod/1008751.html> acessado em 28 de Dezembro de 2015.
- [107] Rocha. U, Kumar. U. K, Jacinto. C, Ramiro. J, Caamaño. A. J, García. S. J, Jaque, Da. *Nd<sup>3+</sup> doped LaF<sub>3</sub> nanoparticles as self-monitored photo-thermal agents*. Applied Physics Letters, 2014. **104**, p. 053703.
- [108] Rocha. U; Jacinto. C, Silva. W. F, Guedes. I, Benayas. A, Maestro. I. M, Elias. M. A, Bovero. E, Van Veggel. F. C, Solé. J. A. G, Jaque. D. *Sub-Tissue Thermal Sensing Based on Neodymium-Doped LaF<sub>3</sub> Nanoparticles*. ACS Nano, 2013. **7**, p. 1188-1199.
- [109] Zhengyi L., *Dissertação de mestrado: Synthesis and Characterization of CaF<sub>2</sub>:Yb,Er (core) /CaF<sub>2</sub> (shell) up-conversion nanoparticles*, 2010. In *Department of materials science and engineering*. 2010. National University of Singapore.
- [110] Lumb, M. D. *Luminescence Spectroscopy*. In: IMBUSCH. G. F. *Inorganic Luminescence*, 1978. p. 1-92, London, Academic Press.
- [111] Alencar. M. A. R. C, Maciel. G. S, De Araújo. C. B and Patra. A. *Er<sup>3+</sup> doped BaTiO<sub>3</sub> nanocrystals for thermometry: Influence of nanoenvironment on the sensitivity of a fluorescence based temperature sensor*. Applied Physics Letters, 2004. **84**(23). p. 4753-4755.
- [112] Igor. D. G.G, Garnweitner. G, Su. D. S, Niederberger. M. *Morphology-controlled nonaqueous synthesis of anisotropic lanthanum hydroxide nanoparticles*, Journal of Solid State Chemistry, 2007. **180**(7). p. 2154-2165.
- [113] Singh. A.K, Kumar. K, Pandey. A. C, Parkash. O, Rai, S.B., KUMAR, D. *Photon avalanche upconversion and pump power studies in LaF<sub>3</sub>: Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> phosphor*. Applied Physics B, 2011. **104**(4). p. 1035-1041.
- [114] Amitava. P, Christopher. S.F, Rakesh. K and Paras and Prasad. N. P, “*Fluorescence upconversion properties of Er<sup>3+</sup> doped TiO<sub>2</sub> and BaTiO<sub>3</sub> nanocrystals*,” Chem. Mater, 2003. **15**(19): p. 3650-3655.
- [115] Jaque. G. D, Solé. J. G, Jacinto. C, Rocha. U, Ximendes. E. C, Martin. R, Emma. B. D, Dominguez. F. J, Kumar. K. U. *Self-monitored photothermal nanoparticles based on core-shell engineering*. Nanoscale, 2016. **8**, p. 3057-3066.
- [116] Henglein. A. Small-particle research: *physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles*. Chem. Rev. 1989. **89**. p. 1861.

- [117] Chaudhuri. R. G and Paria. S. *Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications*. Chemical Review. 2012. **112**. p. 2373.
- [118] Ximendes. E. C, Santos. W. Q, Rocha. S. U, Kumar. K. U, Sanz. R. F, Fernández, N, Gouveia. N. A. S, Bravo. D, Martín. D. A, Del Rosal. B, Brites. C. D. S, Carlos. L. D, Jaque. D, Jacinto. C. *Unveiling in vivo subcutaneous thermal dynamics by infrared luminescent nanothermometers*. Nano Letters, 2016, **16**, 1695-1703.
- [119] Pushpal. G, Jorge. O, Elder. D. R, Krishna. K. H, David. S and Amitava P, *Enhancement of Upconversion Emission of  $\text{LaPO}_4$ : Er@Yb core-shell nanoparticles/Nanorods*, J. Phys. Chem. C, 2008, **112**.p. 9650–9658.
- [120] Neris A. M., *Dissertação de mestrado: Atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  e do sistema core-shell  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{TiO}_2$  obtidos pelo método Pechini modificado*. 2014. Universidade Federal da Paraíba: João Pessoa-PB.
- [121] Cerón. E. N, Ortgies. D. H, Del Rosal. B, Ren. F, Benayas. A, Vetrone. F, Ma. D, Sanz-Rodríguez. F, Solé. J. G, Jaque. D, Rodríguez. E. M. *Hybrid nanostructures for high-sensitivity luminescence nanothermometry in the second biological window*. Adv Mater. 2015 Aug **26**;27(32):4781-7.
- [122] Chaudhuri. R. G, Paria. S. *Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications*. Chemical Reviews, 2012. **112**. p.2373.
- [123] Esteves. A. C. C, Timmons. A.B, Trindade. T. *Polymer based nanocomposites: synthetic strategies for hybrid materials*. *Química Nova*, 2004. **27**. p.798.
- [124] Lopes-Moriyama. A.L, Madigou. V, Souza. C. P, Leroux. C. *Controlled synthesis of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nano-octahedra*. Powder Technology, 2014. 256:482
- [125] Paria. S and Chaudhuri. R. G. *Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications*. Chemical Review. 2012. **112**. p. 2373–2433.
- [126] Beydoun. D, Amal. R, Low. G. K. C, McEvoy. S. *Novel Photocatalyst: Titania-Coated Magnetite. Activity and Photodissolution*. Journal of physical chemistry B, 2000. **104**, 4387.
- [127] Li. H, Shi. X, Qiao. L, Lu. X, Xu. G. *Synthesis of a new type of echinus-like  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{TiO}_2$  core-shell-structured microspheres and their applications in selectively*

- enriching phosphopeptides and removing phospholipids*. Journal of Chromatography A, 2013. 1275, 9.
- [128] Zeng. L, Ren. W, Xiang. L, Zheng, B. J, Chen and Wu. A. *Multifunctional Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> nanocomposites for magnetic resonance imaging and potential photodynamic therapy*. Nanoscale, 2013. **5**. p. 2107.
- [129] Informação obtida do site: <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php> , acessado em de Dezembro de 2015.
- [130] Liarokapis. E, Anastassakis. E and Kourouklis. G. A. *Raman study of phonon anharmonicity in LaF<sub>3</sub>*. Phys.Rev. 1985. **32**. p. 8346
- [131] Zhang. X, Hayakawa. T and Nogami. H, *Size-dependence of LaF<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanocrystals on Eu<sup>3+</sup> photo-luminescence intensity*. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2009. **1**(1): p. 012021
- [132] Hölsä, J., et al. *Characterization of the non-stoichiometry in lanthanum oxyfluoride by FT-IR absorption, Raman scattering, X-ray powder diffraction and thermal analysis*. Polyhedron, 1997. **16**(19): p. 3421-3427.
- [133] Singh. S.K, Singh. A.K, Kumar. D, Prakash. O, Rai. S.B. *Efficient UV-visible up-conversion emission in Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-crystalline phosphor*. Applied Physics B, 2009. **98**(1). p. 173-179.
- [134] Nuñez. N. O, Míguez. H, Quintanilla. M, Cantelar. E, Cussó. F, Ocaña. M. *Uniform YF<sub>3</sub>:Yb,Er up-conversion nanophosphors of various morphologies synthesized in polyol media through an ionic liquid*. Journal of Nanoparticle Research, 2009. **12**(7). p. 2553-2565.
- [135] Alloys. J. N. G, Hjelmstad. M. E, Dasika. V. D, Goldman. R. S, Fathpour. S. S, Charkrabarti and P. K. Bhattacharya. *Nanometer-scale studies of point defect distributions in GaMnAs*. Appl. Phys. Lett. **86**, 011911 (2005)
- [136] Jacinto. C, Oliveira.S.L, Nunes.L.A. O, Catund. T, Bell. M. J. V. *Energy transfer processes and heat generation in Yb<sup>3+</sup> doped phosphate glasses*. Journal of applied physics, 2006. **100** (11).p. 113103.
- [137] Sudarsan. V, Frank. C. J. M. van Veggel, Rodney A. Herring and Mati Raudsepp. *Surface Eu<sup>3+</sup> ions are different than “bulk” Eu<sup>3+</sup> ions in crystalline doped LaF<sub>3</sub> nanoparticles*. J. Mater. Chem ., 2005, **15**, 1332 – 1342
- [138] Stouwdam. J and F. van Veggel, “Near-Infrared Emission of Redispersible Er<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, and Ho<sup>3+</sup> Doped LaF<sub>3</sub> Nano- particles,” Nano Letters, 2002. **2**(7). p. 733-737.

- [139] Sudarsan. V , Sivakumar. S and Frank C. J. M. van Veggel. General and Convenient Method for Making Highly Luminescent Sol–Gel Derived Silica and Alumina Films by Using  $\text{LaF}_3$  Nanoparticles Doped with Lanthanide Ions ( $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ , and  $\text{Ho}^{3+}$ ). *Chem. Mater.* 2005. **17**. p. 4736-4742.
- [140] Shang. M.M, Li. G.G, Kang. X. J, Yang. D. M, Geng. D. L, Peng. C, Cheng. Z. Y, Lian. H. Z, Lin. J,  $\text{LaOF:Eu}^{3+}$  nanocrystals: hydrothermal synthesis, white and color-tuning emission properties. *Dalton Trans*, 2002. **41**.p. 5571–5580.
- [141] Kodaira. C. A, Felinto. M. C. F. C, Brito. H. F, Falla. P. H, Peres. H. E. *Estudo fotoluminescente de  $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$  preparado pelo método Pechini*. Resumos da 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia, Brasil. 2006.
- [142] Silva L. M. O., *Dissertação de mestrado: Vidros Oxifluoretos dopados com íons terras raras para aplicações em fotônica*. In Instituto de Física. 2010. Universidade Federal de Alagoas: Maceió – AL
- [143] Gaurkhede. S. G, Khandpekar. M.M, Pati. S. P, Singh. A. T. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics, synthesis of hexagonal  $\text{LaF}_3: \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$  Nano Crystals and Studies of NLO Properties*. 2013, **4** (2).p. 241–246.