

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS**  
**INSTITUTO DE FÍSICA**

**CAMYLA MARTINS TRINDADE**

Síntese e geração de luz visível em nanocristais de  $\text{LaF}_3$  dopados com  
Disprósio e Térbio.

Macéio-AL

2017

**CAMYLA MARTINS TRINDADE**

Síntese e geração de luz visível em nanocristais de  $\text{LaF}_3$  dopados com Disprósio e Tértbio.

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Artur da Silva Gouveia Neto

Macéio- AL

2017

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

Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale

T824s Trindade, Camyla Martins.

Síntese e geração de luz visível em nanocristais de LaF<sub>3</sub> dopados com disprósio e térbio / Camyla Martins Trindade. – 2017.  
61 f. : il. grafs.

Orientador: Artur da Silva Gouveia Neto.

Dissertação (mestrado em Física da Matéria Condensada) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2017.

Inclui bibliografia.

1. Luminescência. 2. Terras-raras. 3. Nanofotônica. 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**

**“SÍNTESE E GERAÇÃO DE LUZ VISÍVEL EM NANOCRISTAIS DE  $\text{LaF}_3$**   
**DOPADOS COM DISPRÓSIO E TÉRBIÓ”**

por

Camyla Martins Trindade

A Banca Examinadora composta pelos professores Artur da Silva Gouveia Neto (orientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Ernande Barbosa da Costa, do Departamento de Física da Universidade Federal Rural de Pernambuco e Francisco de Assis M. G. Rego-Filho, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas consideram a candidata **aprovada com grau “A”**.

Maceió, 09 de fevereiro de 2017

Prof. Dr. Artur da Silva Gouveia Neto

Prof. Dr. Ernande Barbosa da Costa

Prof. Dr. Francisco de Assis M. G. Rego-Filho

*Dedico este trabalho aos meus pais, Ivanildo e Iracene, pelo apoio incondicional.*

## **Agradecimentos**

Agradeço em primeiro lugar a Deus que me deu forças para enfrentar todas as dificuldades e obstáculos não me deixando desistir de alcançar mais esse objetivo. Aos meus pais, Ivanildo e Iracene, que mesmo de longe me apoiaram e sempre foram inspiração para mim. A minha irmã Layane pela amizade e ao meu querido padrinho César pelo apoio e carinho.

Aos professores que tive durante toda a minha vida acadêmica principalmente aos professores da Pós-graduação do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, pois sem os ensinamentos que recebi não teria como chegar ao lugar que cheguei.

Agradeço ao meu orientador professor Dr. Artur Gouveia Neto pelos ensinamentos, atenção, paciência, confiança e disponibilidade para orientação deste trabalho.

Ao professor Dr. Carlos Jacinto pela disponibilidade do material e laboratórios usados neste trabalho. Assim como ao Tasso pelo auxílio na preparação das amostras e na coleta de dados.

Agradeço a todos os amigos que conquistei nessa jornada, principalmente a Waléria, Givanildo, Elaine, Artur e Fabiana pela paciência em me ouvir e pelos conselhos, o que nos tornou amigos dentro e fora da Universidade. Assim como ao meu grande amigo/irmão Cristiano pelo apoio, inspiração e incentivo.

Aos amigos de estudo Anderson, Caio, Henrique e Leandro que tornaram os momentos de estudo mais agradáveis e engraçados.

Um agradecimento especial a Rafaela que além de uma grande amiga nos estudos e na pesquisa se tornou uma amiga pra vida.

A Capes pelo apoio financeiro.

Enfim, aos que acreditaram no meu potencial e que contribuíram direta ou indiretamente com este trabalho o meu muito obrigada!

## Resumo

Novos materiais apropriados para o desenvolvimento de fontes de luz branca e visível no estado sólido baseados em fósforos dopados com Terras-raras excitados por luz UV têm atraído ultimamente muito interesse científico e tecnológico devido sua aplicabilidade na tecnologia de displays coloridos, ensaio de compostos biológicos, sensores remotos, armazenamento óptico de dados, impressão óptica, etc. Considerando os hospedeiros de estado sólido, os nanocristais emergiram recentemente como uma alternativa viável para aplicações fotônicas e biofotônicas. Examinamos os processos de emissão de luz visível e a transferência de energia entre Dy-Tb em nanocristais de  $\text{LaF}_3$  obtidos pelo método de coprecipitação. Realizamos a síntese do fósforo e examinamos as características de emissão de luz sob excitação UV. Emissões em 484, 576, 663 e 754 nm devido ao disprósio e 488, 545, 588, 620, 647, 669 e 679 nm devido aos íons de térbio, foram observados em função do comprimento de onda de excitação. Também observamos e analisamos os processos de transferência de energia do térbio-disprósio. Verificamos que o espectro de excitação apresentou ressonâncias em torno de 385 nm para a Dy (emissão de 573 nm) e 375 nm para a Tb (emissão de 540 nm). Os resultados indicaram que o fósforo de luz policromática aqui relatado produziu luz com um tom de cor ajustável quer pelo comprimento de onda de excitação quer pela concentração de íons ativos, que se situa dentro da região do limite de luz branca no diagrama de cromaticidade CIE-1931.

**Palavras-chave:** Luminescência, Terras-Raras, Nanofotônica.

## Abstract

Novel materials suitable for the development of solid-state visible and white light sources based upon UV excited rare-earth doped phosphors have drawn much scientific and technological interest lately, owing to their potential applications in color displays technology, assay of biological compounds, remote sensors, optical data storage, optical printing, etc. Considering solid-state hosts, nanoglasses have recently emerged as a viable alternative for photonic and biophotonics applications. Visible light emission and Dy-Tb energy-transfer processes was examined in Dy/Tb - codoped  $\text{LaF}_3$  nanocrystals obtained by the coprecipitation method. The phosphor was synthesized, and the light emission feature was examined under UV excitation. Emission 484, 576, 663, and 754 nm due to dysprosium, and 488, 545, 588, 620, 647, 669 and 679 nm owing to terbium ions, was observed as a function of excitation wavelength. Terbium-dysprosium energy-transfer processes were also observed and analyzed. The excitation spectrum was examined and showed resonances around 385 nm for the Dy (573 nm emission) and 375 nm for the Tb (540 nm emission). Results indicated that the polychromatic light phosphor herein reported produced light with a color tone tunable either by excitation wavelength or active ions concentration, which lays within the region of the white-light boundary in the CIE-1931 chromaticity diagram.

**Key Words:** Luminescence, Rare-Earth, Nanophotonics.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Comparação da eficiência luminosa da tecnologia da iluminação convencional com o potencial da tecnologia dos LEDs .....	15
Figura 2 - Abordagem de LEDs e LEDs à base de fósforo para geração de luz branca.....	17
Figura 3 - Representação do diagrama de cromaticidade CIE-1931.....	19
Figura 4 - Valores associados às componentes tricromáticas padrão CIE para composição de cores .....	21
Figura 5 - Representação esquemática do padrão RGB.....	22
Figura 6 - Diagrama de cromaticidade representando a radiação emitida pelo copo negro ( <i>Locus Planckian</i> ).....	23
Figura 7 - Níveis de energia dos íons Terras-raras em cristais de LaF <sub>3</sub> para a camada 4f.....	29
Figura 8 - Célula unitária hexagonal do cristal LaF <sub>3</sub> . Partículas maiores mostram íons de La <sup>3+</sup> e partículas menores representam íons de F <sup>-</sup> . .....	37
Figura 9 - Fluxograma da rota de síntese do LaF <sub>3</sub> pelo método de coprecipitação ..	42
Figura 10 - Imagem da rota de síntese dos nanocristais de LaF <sub>3</sub> pelo método de coprecipitação por via úmida.....	42
Figura 11 - Nanocristais de LaF <sub>3</sub> (a) sendo emassados para o processo de tratamento térmico das amostras e (b) após o tratamento térmico .....	43
Figura 12 - Sistema detector utilizado para estudo de luminescência.....	45

Figura 13 – Parte externa do sistema detector utilizado para estudo de luminescência .....	45
Figura 14 - Espectro de emissão correspondente ao nanocristal de LaF <sub>3</sub> dopado com Tb <sup>3+</sup> sob excitação em λ=375 nm.....	49
Figura 15 - Espectro de emissão correspondente ao nanocristal de LaF <sub>3</sub> dopado com Dy <sup>3+</sup> sob excitação em λ=385 nm .....	50
Figura 16 - Espectro de emissão correspondente ao nanocristal de LaF <sub>3</sub> dopado com Dy <sup>3+</sup> e Tb <sup>3+</sup> excitado em 375 nm.....	51
Figura 17 - Espectro de emissão correspondente ao nanocristal de LaF <sub>3</sub> dopado com Dy <sup>3+</sup> e Tb <sup>3+</sup> excitado em 385 nm .....	52
Figura 18 - Espectro de emissão correspondente ao nanocristal de LaF <sub>3</sub> dopado com Dy <sup>3+</sup> e Tb <sup>3+</sup> .....	53
Figura 19 –Níveis de energia dos íons Dy <sup>3+</sup> e Tb <sup>3+</sup> .....	54
Figura 20 - Diagrama de cromaticidade dos nanocristais de LaF <sub>3</sub> dopados com Dy <sup>3+</sup> e Tb <sup>3+</sup> excitados em 375 nm.....	56
Figura 21- Diagrama de cromaticidade dos nanocristais de LaF <sub>3</sub> dopados com Dy <sup>3+</sup> e Tb <sup>3+</sup> excitados em 385 nm.....	57

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Número atômico, configuração eletrônica dos íons TR neutros e trivalentes e o raio atômico.....26

Tabela 2 - Concentração dos íons terras raras nas amostras de nanocristais.....39

Tabela 3 - Massa molecular dos reagentes.....40

Tabela 4 - Temperatura de cor da luz emitida pelos nanocristais de  $\text{LaF}_3$ .....58

Tabela 5 - Temperatura de cor da luz emitida pelos nanocristais de  $\text{LaF}_3$ .....58

## SUMÁRIO

<b>1. CONCEITOS GERAIS.....</b>	<b>12</b>
1.1 Introdução Geral.....	12
1.2 Nanomateriais e aplicações na geração de luz.....	13
1.2.1 Diodosemissores de luz (LEDs).....	14
1.3 Técnicas para geração de luz.....	16
1.4 Estudo da cor.....	18
1.4.1 Medida de cor.....	19
1.4.2 Temperatura de cor.....	22
1.5 Luminescência e estrutura eletrônica dos íons lantanídeos.....	24
1.5.1 História dos íons lantanídeos.....	24
1.5.2 Propriedades dos íons Terras-Raras.....	25
1.5.3 Íon Térbio: Tb <sup>3+</sup> .....	30
1.5.4 Íon Disprósio: Dy <sup>3+</sup> .....	30
Referências Bibliográficas.....	32
<b>2. FUNDAMENTOS, MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>36</b>
2.1 Formação e aplicações de nanocristais de LaF <sub>3</sub> dopados com íons Terras-Raras.....	36
2.2 Síntese de nanocristais de LaF <sub>3</sub> dopados e co-dopados com íons de disprósio (Dy <sup>3+</sup> ) e térbio (Tb <sup>3+</sup> ).....	39
2.3 Espectroscopia de luminescência das amostras cristalinas.....	43
Referências bibliográficas.....	46
<b>3. ESPECTROSCOPIA EM NANOCRISTAIS DE LAF<sub>3</sub> CO-DOPADOS COM Dy<sup>3+</sup> E Tb<sup>3+</sup>.....</b>	<b>48</b>
3.1 Introdução.....	48
3.2 Resultados e discussão.....	48
3.2.1 Espectros de luminêscencia dos nanocristais de LaF <sub>3</sub> monodopados com Dy <sup>3+</sup> e Tb <sup>3+</sup> .....	48
3.2.2 Espectros de luminêscencia dos nanocristais de LaF <sub>3</sub> co-dopados com Dy <sup>3+</sup> e Tb <sup>3+</sup> .....	50

3.2.3 Diagrama de cromaticidade para as amostras de nanocristais de LaF3 duplamente dopadas.....	55
3.3 Conclusões.....	58
Referências bibliográficas .....	60
<b>4. CONCLUSÕES GERAIS .....</b>	<b>61</b>

# CAPÍTULO 1

## 1 CONCEITOS GERAIS

### 1.1 Introdução Geral

Nas últimas décadas materiais dopados com íons terras-raras tem despertado a atenção de muitos pesquisadores tanto cientificamente quanto tecnologicamente. Esses materiais possuem propriedades luminescentes fascinantes, por esse motivo são bastante usados em aplicações ópticas, eletrônicas e biológicas.

Sistemas luminescentes são utilizados na fabricação de biomarcadores fluorescentes [1], em guias de onda amplificadores ópticos [2], na nanomedicina em dispositivos como nanotermômetros para tratamento de câncer e tumores [3], aplicações imagens de ressonância magnética [4], no desenvolvimento de LEDs como fontes de iluminação inteligentes (“smart light”) [5], entre outros. Novas aplicações e aprimoramentos dos dispositivos já existentes podem surgir com a utilização da matriz hospedeira adequada.

Nessa perspectiva, matrizes cristalinas se sobressaem sobre matrizes vítreas por possuírem transições mais estreitas espectralmente, maior condutividade térmica, estabilidade química, resistência à fotodegradação entre outras características que permitem a melhoria das propriedades luminescentes dos íons terras-raras (TRs). Dentre as matrizes cristalinas estudadas na literatura temos que a de fluoreto de lantânio ( $\text{LaF}_3$ ) se destaca por possuir características específicas, tais como energia de fônon menor que  $400 \text{ cm}^{-1}$ , ser opticamente transparente e ser menos higroscópica quando comparado a outros materiais.

Nesse contexto foi realizado a síntese de co-precipitação por via úmida da matriz cristalina de  $\text{LaF}_3$  dopada com os íons disprosio ( $\text{Dy}^{3+}$ ) e térbio ( $\text{Tb}^{3+}$ ), assim como o estudo das propriedades ópticas para demonstrar a emissão e a transferência de energia que ocorre entre os íons  $\text{Dy}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ . Apresentamos também a sintonia policromática de cor emitida pelo fósforo cristalino de  $\text{LaF}_3$  dopados com  $\text{Dy}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  obtidos através do comprimento de onda de excitação, temperatura e concentração dos terras-raras dopantes. Esses estudos foram realizados com os objetivos de gerar luz usando uma matriz cristalina dopada com os íons  $\text{Dy}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  e

mostrar a eficiência desse material para aplicações principalmente na área biológica e na fabricação de LEDs.

Nesse capítulo será realizado uma revisão teórica relacionada a geração de luz utilizando nanomateriais, assim como as fontes do estado sólido a base de LEDs. Será apresentada uma breve introdução sobre o estudo da cor, seguido por uma discussão sobre os íons terras-raras abordando desde seu histórico até suas propriedades luminescentes e eletrônicas enfatizando os íons  $Dy^{3+}$  e  $Tb^{3+}$ .

## 1.2 Nanomateriais e aplicações na geração de luz

Quando consideramos a escala nanométrica notamos que os nanomateriais tem se destacado no cenário científico. As propriedades espectrais se modificam quando há uma variação na escala, de modo que temos resultados distintos ao comparar nanocristais com materiais na forma *bulk*. Sendo assim, os nanocristais são mais eficientes que o *bulk* por serem sistemas cristalinos e apresentarem uma menor dimensão.

Para esses nanomateriais em que o tamanho de suas partículas é muito menor que o comprimento de onda da luz visível ocorre a redução do espalhamento interno da luz. Além de possuírem vantagens como alta seção de choque de absorção óptica, melhor condutividade térmica e diminuição da dispersão óptica [6].

Processos mecânicos como relaxação radiativa e não-radiativa para esses nanomateriais são afetados, pois esses mecanismos estão ligados com a diminuição da eficiência da luminescência dos nanocristais devido aos danos causados a superfície desse material dependendo do processo de fabricação das nanopartículas [7].

Com a finalidade de diminuir a probabilidade do processo de decaimento não-radiativo e aumentar a eficiência da luminescência dos materiais dopados com terras-raras foi necessário introduzir impurezas em uma estrutura limitada quanticamente [8]. Esse processo no qual átomos estranhos são introduzidos na estrutura cristalina do material é denominado dopagem e geralmente é usado com o objetivo de alterar as propriedades da substância. Os metais de transição ou os elementos terras-raras podem ser utilizados como impurezas, pois são capazes de alterar a taxa de transferência de portadores da matriz para os elementos dopantes

sem modificar os níveis eletrônicos internos melhorando a eficiência da luminescência sem causar mudanças na cromaticidade [9].

Nesse contexto nanocristais são potenciais candidatos para futuras melhorias na qualidade das tecnologias de iluminação [10]. Desse modo, nanopartículas de  $\text{LaF}_3$  são tidas como alternativas para emissores de luz branca tal como LEDs [11,12], devido as propriedades ópticas desse material.

### 1.2.1 Diodos emissores de luz (LEDs)

Desde os primórdios o homem já compreendia a importância do fogo como fonte de iluminação artificial. Com o tempo surgiram novas alternativas para a iluminação, tal como lamparinas a base de substâncias inflamáveis como óleos de origem animal e vegetal e gás, facilitando o deslocando das fontes de luz que serviam como fonte de iluminação para casas, ruas e estabelecimentos comerciais [13].

O uso de materiais combustíveis para iluminação teve fim com a invenção de Tomas Alva Edison ao patentear a lâmpada incandescente. Mais tarde Peter Cooper descobriu uma nova fonte de iluminação patentando a lâmpada de mercúrio. Em 1938 surgiu a lâmpada fluorescente oferecendo maior vida útil, assim como maior eficiência e menor consumo de energia quando comparada com lâmpadas incandescentes.

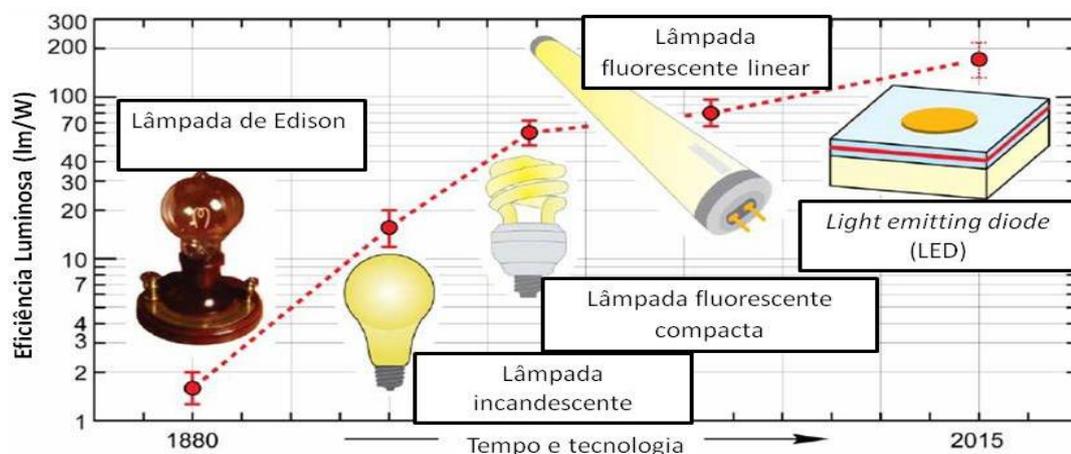
Em 1907, o cientista norte americano Henry Joseph Round, no *Marconi Labs*, ao usar um cristal de Carbeto de Silício ( $\text{SiC}$ ), foi o pioneiro na produção do fenômeno da eletroluminescência, iniciando os estudos do que hoje se entende por LED [14]. O LED, do inglês *Light Emitting Diodes*, é um dispositivo semicondutor que quando energizado é capaz de transformar energia elétrica em luz visível. Diferentemente das lâmpadas convencionais que utilizam filamentos metálicos, radiação ultravioleta e descarga de gases [15], o LED se baseia no movimento de elétrons em um material semicondutor, por esse motivo são conhecidos como fontes de luz no estado sólido.

Muitas pesquisas estão sendo feitas para descobrir novas fontes de iluminação no estado sólido, contudo, os LEDs vêm se destacando como a próxima geração de tecnologia de iluminação devido aos seus benefícios e vantagens que

incluem maior vida útil, baixo custo, alta eficiência, pois praticamente não há liberação de calor, visto que quase toda energia gerada é gasta na emissão de luz, não produzem radiação infravermelha e ultravioleta além de não ser prejudicial ao meio ambiente por não utilizar elementos que causem danos à natureza, como o mercúrio, por exemplo, reduzindo a poluição [16]. Além de serem dispositivos que possuem grande potencial para serem usados na comunicação, aprimoramento de imagens e iluminação.

Há uma relação entre a conversão de eletricidade para fluxo luminoso e o limite teórico de conversão em luz branca gerada por LEDs que gira em torno de 320 lm/W (lumens/watt) [17], indicando quantos lumens uma lâmpada produz a cada Watt de energia consumida. O LED tem a capacidade de gerar luz com alta qualidade, no qual o índice de rendimento de cor trata-se de um parâmetro que representa a eficiência da conversão de energia de uma fonte luminosa em luz, sendo maior que 80 lm/W possuindo também uma temperatura de cor similar ao da luz do dia natural equivalente a 4000- 6500 k (“true white”)[16]. Entretanto, de fato isso não acontece, o limite teórico não é alcançado devido limitações práticas. Contudo, com os avanços nas pesquisas é possível argumentar que a um longo prazo pode se atingir uma eficiência luminosa de 160 a 213 lm/W.

**Figura 1- Comparação da eficiência luminosa da tecnologia da iluminação convencional com o potencial da tecnologia dos LEDs.**



Fonte: Adaptado de SCHUBERT, 2008 [16].

### 1.3 Técnicas para geração de luz

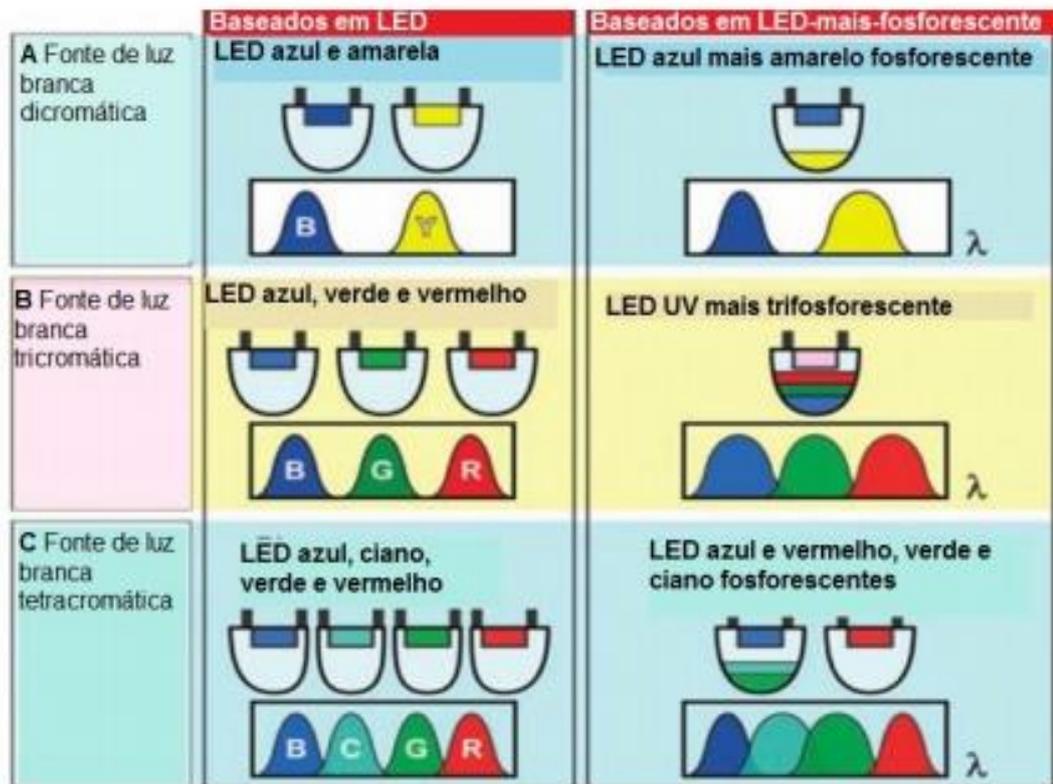
O único espectro que não pode ser diretamente produzido pelo LED é a luz branca, uma vez que a luz branca é nada mais do que a combinação de todas as cores visíveis. Atualmente existem dois modos de gerar luz branca usando LEDs. A primeira maneira seria combinando LEDs que produzem luz nos três comprimentos de onda das cores primárias, vermelho, verde e azul (RGB- Red, Green, Blue) [12]. Misturando as cores básicas através da superposição é possível obter a luz branca, pois ocorre o somatório dos comprimentos de onda.

Os LEDs brancos multicoloridos podem ser classificados em dicromáticos, tricromáticos e tetracromáticos, significando a mistura de dois, três ou quatro LEDs para a geração de luz branca. Essa combinação de cores está diretamente relacionada à eficiência luminosa e ao índice de rendimento de cor. A eficiência luminosa refere-se à relação entre o fluxo luminoso e a potência consumida, ou seja, é um marcador de eficiência da conversão de energia fornecida pela fonte em luz. A combinação dos LEDs influencia também no modo como as cores são ou se “tornam” em um determinado corpo, visto que a cor dos objetos é dependente da fonte de iluminação [15].

Sendo assim, LEDs dicromáticos possuem grande eficiência luminosa, aproximadamente 425lm/w, entretanto apresentam menor capacidade de rendimento cromático. Por outro lado, fontes de iluminação tetracromáticas possuem alto índice de rendimento de cor e conseqüentemente menor eficiência luminosa. Fontes tricromáticas são intermediárias, apresentando ambas as propriedades: tanto boa eficiência luminosa quanto boa reprodução de cor.

O segundo modo acontece através da emissão de luz na região do espectro visível emitida por fósforos dopados com íons terras-raras. A figura 2 também mostra fontes de luz branca à base de fósforo.

Figura 2- Abordagem de LEDs e LEDs à base de fósforo para geração de luz branca.



Fonte: SCHUBERT, 2005 [15].

Nos últimos anos cresceu o interesse por LED azul revestido com fósforo amarelo, atualmente a fonte de luz branca mais utilizada para os LEDs é um LED azul, chip GaN (Nitreto de Gálio), encapsulado com o fósforo  $\text{Ce}^{3+}:\text{YAG}$  (Yttrium Aluminium Garnet) que emite no amarelo. Entretanto essa técnica deixa a desejar no que diz respeito ao baixo índice de rendimento de cor, ausência de componentes vermelhos gerando falta de luz branca na região vermelha do espectro, o que resulta em uma temperatura de cor elevada, além da perda de energia que reduz a eficiência da fonte e alteração com a potência de excitação [18,19]. De modo a aprimorar essas deficiências são necessários LEDs brancos produzidos por fósforos excitados com laser UV/ azul, sendo esses fósforos capazes de emitir na região do vermelho, verde e azul. Esse método também perde energia gerando a diminuição da eficiência luminosa devido à conversão de um fóton na região ultravioleta em um fóton na região do visível, entretanto, gera a emissão de uma luz com um excelente rendimento de cor.

## 1.4 Estudo da cor

Cor é a impressão que a luz refletida ou absorvida pelos corpos gera no sistema visual humano. Ela é capaz de transmitir informações sobre as condições de iluminação e a forma dos objetos visualizados. O sistema visual humano é uma rede sensível que percebe os comprimentos de onda entre 380 nm (violeta) e 700 nm (vermelho). Contudo, os comprimentos de onda presentes nos extremos do espectro visível, tais como ultravioleta e infravermelho, não são visíveis ao sistema visual humano.

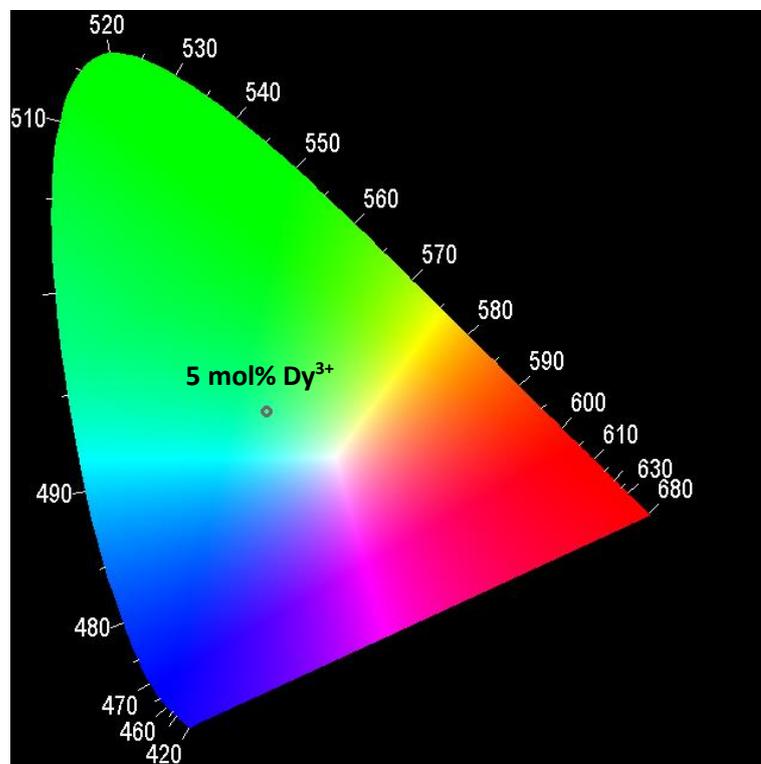
O olho humano possui células específicas, denominadas cones, que são responsáveis por captar a sensação de cor. Existem 3 tipos de cones que possuem picos de sensibilidade em três comprimentos de onda diferentes correspondentes a 670nm, 535 nm e 430 nm relacionados a região do vermelho, verde e azul respectivamente. Essas três cores (RGB) podem ser combinadas formando várias cores perceptíveis pelo sistema humano. A sensibilidade máxima do olho humano se encontra em torno de 555 nm que compreende a região do verde decaindo para comprimentos de onda menores, região do azul, e também para comprimentos de onda maiores, como a região do vermelho [20]

Segundo o *Committee on Colorimetry of the Optical Society of America* “a cor consiste nas características da luz que não são devidas às não homogeneidades espaciais ou temporais, sendo a luz o aspecto da energia radiante do qual um observador se apercebe mediante sensações visuais que decorrem do estímulo da retina” [21]. Com essa definição observam-se características da luz tais como fluxo luminoso, comprimento de onda dominante e saturação. Variando quaisquer dessas características há possibilidade de uma variação na cor do objeto. Em 1931 a CIE (“*Commission Internationale l’Éclairage*”) foi responsável pela criação de um sistema de cores, uma elaboração da descrição de Maxwell-Helmholtz sobre a luz, combinando dados experimentais, algumas normas e uma matemática adequada para a manipulação dos dados [22].

Esse sistema trata de um diagrama de cores denominado diagrama de cromaticidade CIE. No diagrama, em seu contorno, observamos os comprimentos de ondas do espectro visível e no interior são encontradas cores obtidas pela

combinação das cores primárias, vermelho, verde e azul, no qual cada cor é definida pelas coordenadas  $x$  e  $y$ . A parte superior da borda do diagrama apresenta o espectro visível que no sentido horário se estende do menor comprimento de onda, região do azul, ao maior comprimento de onda, vermelho. Na parte interna há uma combinação das cores monocromáticas. O diagrama de cromaticidade pode ser observado na figura 3.

**Figura 3- Representação do diagrama de cromaticidade CIE-1931.**



Fonte: Autora, 2016.

#### 1.4.1 Medida de cor

O modelo baseado na mistura de cores através do sistema RGB não representava todas as cores pertencentes ao espectro visível no espaço de cor. Então, em 1931 a CIE desenvolveu novos padrões de iluminação além de um modelo de cor representado por 3 termos denominados X, Y e Z que substituíam as cores vermelho, verde e azul de modo a circular todo espectro visível [23].

Essas grandezas  $X$ ,  $Y$  e  $Z$  denominadas coeficientes tricromáticos, geram um mapa, o diagrama de cromaticidade. São necessários apenas dois destes coeficientes para obter qualquer cor espectral desejada. Essa relação pode ser descrita através da equação (1.1)

$$X + Y + Z = 1 \quad (1.1)$$

Sendo que cada coeficientes tricromático é expresso como:

$$X = \frac{\bar{x}}{\bar{x} + \bar{y} + \bar{z}} \quad (1.2)$$

$$Y = \frac{\bar{y}}{\bar{x} + \bar{y} + \bar{z}} \quad (1.3)$$

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

Os tristímulos  $x$ ,  $y$  e  $z$  são conjuntos de três números que especificam a cor e o brilho de um estímulo visual particular em uma região tridimensional. Sendo  $x$ ,  $y$  correspondente a localização da cor no espaço do diagrama de cromaticidade e  $z$  esta relacionada com a luminância ou o brilho. No espaço de cor CIE os tristímulos são dados por:

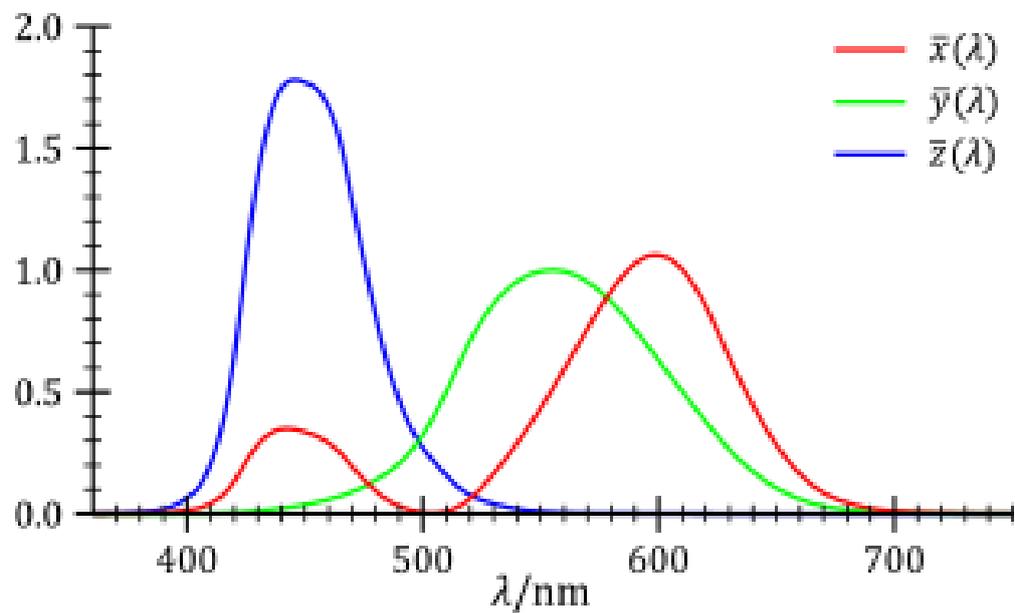
$$x = \int_0^{\infty} S'(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda \quad (1.5)$$

$$y = \int_0^{\infty} S'(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda \quad (1.6)$$

$$z = \int_0^{\infty} S'(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda \quad (1.7)$$

Onde os valores triestímulos estão em função da integração da distribuição espectral normalizada relativa a potência do iluminante que chega aos olhos ( $S'$ ) e  $\bar{x}$ ,  $\bar{y}$  e  $\bar{z}$  relacionam-se as distribuições espectrais apresentadas na figura 4.

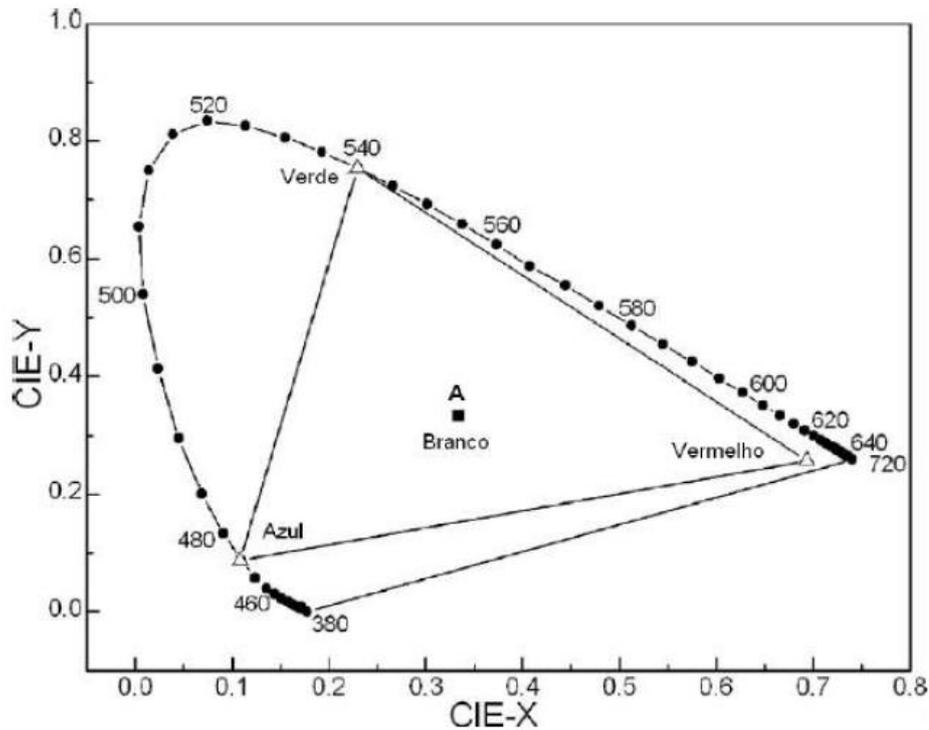
**Figura 4- Valores associados às componentes tricromáticas padrão CIE para composição de cores.**



Fonte: [https://en.wikipedia.org/wiki/CIE\\_1931\\_color\\_space](https://en.wikipedia.org/wiki/CIE_1931_color_space) [24].

Sendo assim, obtendo os valores de X e Y de uma radiação eletromagnética é possível encontrar a posição dessa coordenada no diagrama de cromaticidade assim como a temperatura de cor. Para a cor branca formada pela combinação das cores verde, vermelho e azul, por exemplo, temos as coordenadas  $X=Y= 0,3333$  [25].

Figura 5- Representação esquemática do padrão RGB.



Fonte: Adaptado de Gouveia-Neto, 2007 [26].

#### 1.4.2 Temperatura de cor

Um corpo quando exposto a qualquer temperatura emite radiações eletromagnéticas. Nesse contexto, um corpo negro absorve toda a radiação incidente sobre ele, assim como irradia quando é aquecido [27,28]. Um corpo negro ao ser aquecido emite radiação que inicia no infravermelho e se estende pelo vermelho, laranja, branco e finalmente branco-azulado. Em outras palavras, a cor emitida por esse material está inteiramente ligada a sua temperatura. Sendo assim, com o aumento na temperatura, a coloração do objeto se desloca para frequências mais elevadas.

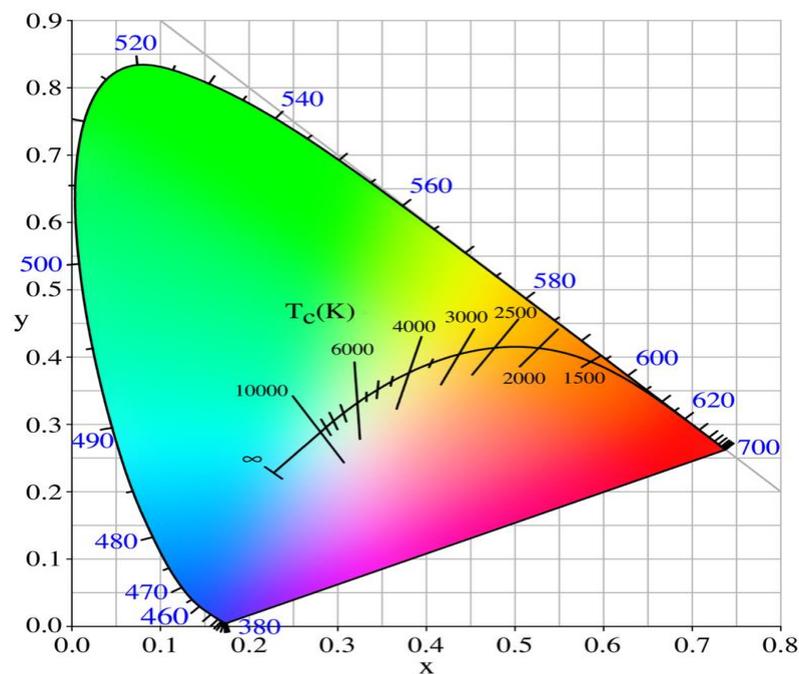
A radiação emitida por um corpo negro pode ser observada no diagrama de cores. Essa região é denominada *locus planckiano* e pode ser observada na figura 6.

De acordo com o vocabulário CIE, a temperatura de cor é a temperatura relacionada com o ponto no *Locus Planckiano* que está próximo do ponto que

representa a cromaticidade do iluminante considerado em uma escala uniforme do diagrama de cromaticidade [29].

O conceito de temperatura de cor pode parecer confuso inicialmente. Muitos relacionam a temperatura fria com a coloração azul e alta temperatura com a cor vermelha. Entretanto, ao aquecer um pedaço de metal observamos sua coloração inicial avermelhada. Aumentando gradativamente essa temperatura o metal passa a uma coloração branco-azulada. Quando um corpo negro é aquecido a altas temperaturas, o corpo aquecido emite cores a partir de vermelho progredindo através de laranja, amarelo, branco, e finalmente a branco azulado [30]. O *Locus Planckiano* inicia no vermelho, se move através da região laranja e amarelo, alcançando finalmente a região do branco. Com o aumento da temperatura do corpo negro, a localização de cromaticidade move-se a partir do intervalo de comprimento de onda vermelho na direção do centro do diagrama.

**Figura 6- Diagrama de cromaticidade representando a radiação emitida pelo copo negro (*Locus Planckiano*)**



Fonte: [https://en.wikipedia.org/wiki/CIE\\_1931\\_color\\_space](https://en.wikipedia.org/wiki/CIE_1931_color_space) [24]

## 1.5 Luminescência e estrutura eletrônica de íons lantanídeos

Um material para ser luminescente deve transformar qualquer forma de energia, elétrica, mecânica, química, entre outras, em radiação eletromagnética. Esse material pode ser uma molécula orgânica, um sólido inorgânico ou algum material composto por íons metálicos. No caso de um sólido inorgânico, o sistema pode ser composto por uma rede hospedeira, um íon ativador e também por um íon sensibilizador.

Íons lantanídeos (Ln) são muito usados como íons ativadores ou sensibilizadores em materiais luminescentes. Os Ln são formados por 15 elementos da tabela periódica localizados no sexto período do terceiro grupo que se estende do lantânio (La) ao lutécio (Lu) . Quando incluído o ítrio (Y) e o escândio (Sc) o grupo agora com 17 elementos passa a se chamar terras-raras ou metais de terras raras, abreviadas como TR. Embora o nome “terras- raras” seja bastante sugestivo, parecendo que tais elementos sejam raros e pouco abundantes, eles são elementos químicos metálicos que possuem ampla distribuição na crosta terrestre [31].

Elementos TR por possuírem propriedades químicas, magnéticas e luminescentes se destacam na indústria. Possuem aplicações em vários setores sendo utilizados na fabricação telas de cristal líquido ímãs permanentes, circuitos eletroeletrônicos, catalisadores de gases de escapamento, equipamentos de *laser*, telefones celulares, corantes em vidros e cerâmicas, lentes de alta refração e ligas metálicas, entre outras aplicações.

### 1.5.1 História dos íons Lantanídeos

A descoberta histórica destes elementos data de meados do século XVIII na Suécia em uma cidade chamada Ytterby. O astrônomo, físico, teólogo e professor da Universidade de Turku Johan Gadolin estudou um mineral nomeado gadolinita em sua homenagem. Do material recém-descoberto separou uma quantidade de uma “terra”, termo que cientistas da época usavam para classificar óxidos de metais por acreditarem que eram elementos simples [31]. Essa terra de cor escura foi nomeada de Ytérbia e depois de Yttria.

Posteriormente, foi encontrada outra terra nesse mineral, a Céria. A céria era, na verdade, uma mistura das chamadas terras céricas, isto é, de óxidos dos lantanídeos leves [32]. Acreditava-se que os dois elementos estivessem em sua forma pura, contudo em 1839, o químico e mineralogista sueco Carls Gustavo Mosander separou do que se achava ser apenas Céria, o Lanthana e o Didymia. Em 1885 Auer Von Welsbach mostrou que o Didymia ainda podia ser dividido em Praseodymia e o Neodímia [33]. Com o tempo, Mosander separou o óxido de Ytria encontrando um óxido de coloração rosada e outro branco que foram nomeados respectivamente de Érbia e Térbia.

Com a invenção do espectroscópio e avanços na espectroscopia foi possível a separação e classificação desses óxidos. Surgiram a partir da separação do Didymia os óxidos Samária e Europia. A partir do Érbia e Térbia foram encontrados os óxidos Holmia, Thulia, Dysprosia, Ytérbia e Lutécia.

#### 1.5.2 Propriedades dos íons Terras-Raras

A maioria dos TR são mais estáveis na sua forma iônica trivalente. Deste modo, esse é o estado de oxidação mais comum para os terras-raras em sólidos ( $TR^{3+}$ ), entretanto existem íons no estado de oxidação bivalente ( $TR^{2+}$ ) e tetravalente ( $TR^{4+}$ ) devido ao preenchimento da camada  $4f$  havendo a possibilidade da camada estar vazia, semipreenchida ou totalmente preenchida. O único TR no estado de oxidação tetravalente que é relativamente estável em solução aquosa é o íon  $Ce^{4+}$ [34]. Os elementos térbio, praseodímio e neodímio são também encontrados no estado de oxidação  $4+$ , entretanto, eles são instáveis em soluções aquosas, podendo ser obtidos somente como sólidos, na forma de fluoretos, ou de óxidos [35].

As propriedades físicas e químicas dos elementos terras raras se assemelham devido a sua configuração eletrônica. Na forma trivalente os  $Tr^{3+}$  apresentam a mesma configuração eletrônica que o gás nobre xenônio mais a subcamada  $4f$  parcialmente preenchida, sendo  $[Xe]=1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$  ou ainda  $4f^n$ , onde  $n=1, 2, 3, \dots, 14$  [34]. Todos os  $TR^{3+}$  possuem a mesma configuração eletrônica nas camadas  $5s^2 5p^6$  e  $6s^2$  por serem camadas preenchidas. A tabela 1 mostra o número atômico dos terras raras, configuração do átomo neutro, configuração do íon trivalente e o raio atômico.

**Tabela 1- Número atômico, configuração eletrônica dos íons TR neutros e trivalentes e o raio atômico.**

Elementos	Número atômico (Z)	Configuração Neutra	Configuração TR <sup>3+</sup>	Raio iônico (Å)[78]
Lantânio (La)	57	[Xe] 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	f <sup>0</sup>	1,15
Céριο (Ce)	58	[Xe] 4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	f <sup>1</sup>	1,02
Praseodímio (Pr)	59	[Xe] 4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	f <sup>2</sup>	1,00
Neodímio (Nd)	60	[Xe] 4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	f <sup>3</sup>	0,99
Promécio (Pm)	61	[Xe] 4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	f <sup>4</sup>	0,98
Samário (Sm)	62	[Xe] 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	f <sup>5</sup>	0,97
Európio (Eu)	63	[Xe] 4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	f <sup>6</sup>	0,97
Gadolínio (Gd)	64	[Xe] 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	f <sup>7</sup>	0,97
Térbio (Tb)	65	[Xe] 4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	f <sup>8</sup>	1,00
Disprósio (Dy)	66	[Xe] 4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	f <sup>9</sup>	0,99
Hólmio (Ho)	67	[Xe] 4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	f <sup>10</sup>	0,97
Érbio (Er)	68	[Xe] 4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	f <sup>11</sup>	0,96
Túlio (Tm)	69	[Xe] 4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	f <sup>12</sup>	0,95
Ítérbio (Yb)	70	[Xe] 4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	f <sup>13</sup>	0,94
Lutécio (Lu)	71	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	f <sup>14</sup>	0,93

Fonte: TERRA, 2013 [36].

A camada *4f* pode ser preenchida com até 14 elétrons que se localizam mais próximos ao núcleo do que os orbitais 5s<sup>2</sup> 5p<sup>6</sup>. Percebe-se na tabela periódica que com o aumento do número atômico são adicionados elétrons no orbital *4f* que por estarem mais próximos do núcleo, sofrem mais influência da carga nuclear efetiva. Nesse caso, os elétrons favorecem a blindagem eletrônica por serem atraídos para próximo do núcleo. O aumento significativo de atração entre elétron e núcleo resulta no efeito denominado contração lantanídea, o que gera a redução do volume na configuração *4f<sup>n</sup>*. Como consequência há uma diminuição do raio atômico como também é possível observar na tabela 1.

A contração lantanídea também é responsável pelo fato dos elétrons presentes na camada *4f* serem considerados inativos por estarem blindados do ambiente químico pelos elétrons dos orbitais 5s e 5p, que são os mais externos e cujas funções de onda possuem maior extensão radial do que os orbitais *4f*. Essa

blindagem evita que os elétrons da camada  $4f$  sofram grande interação com o campo ao redor do íon terra rara. Como consequência há uma pequena perturbação dos seus níveis de energia resultando em transições eletrônicas discretas entre os níveis  $4f$ .

Essas peculiaridades permitem características interessantes nos íons lantanídeos. As transições eletrônicas dos elétrons na camada  $4f$  por sofrerem pouca influência da matriz hospedeira geram bandas de emissão estreitas, variam pouco em comprimento de onda, as cores emitidas são puras quando comparadas as bandas de emissão de alguns metais de transição e o tempo de vida dos níveis de energia dos íons  $\text{Ln}^{3+}$  são relativamente longos.

Segundo a mecânica quântica, transições eletrônicas do tipo  $4f-4f$  são de paridades proibidas pela regra de seleção de Laporte [37], pois fazem parte de uma mesma configuração sendo proibida por dipolo elétrico. Estimar as intensidades de transição, tipo dipolo elétrico, requer funções de onda de paridades opostas, visto que o operador dipolo elétrico é ímpar conectando apenas estados de paridades distintas.

Para explicar essas transições foi proposto por Judd [38] e Ofelt [39] um novo formalismo. Trabalhando independentemente, publicaram trabalhos que desenvolviam um modelo teórico capaz de calcular os elementos de matriz de indução do dipolo elétrico que descreve as transições observadas via dipolo elétrico forçado para estados de configuração  $4f^{n-1}5d$ .

A teoria de Judd-Ofelt busca encontrar as intensidades das transições  $4f-4f$  dipolares elétricas proibidas por meio das misturas entre os níveis  $4f^n$  das configurações da paridade oposta [40]. Sendo assim, a teoria permite encontrar as probabilidades de transição entre os estados  $4f$  dos elementos terras raras usando parâmetros obtidos experimentalmente. As regras de seleção para transições  $4f-4f$  por dipolo elétrico são dadas por  $\Delta S = 0$ ,  $\Delta L \leq 6$  e  $\Delta J \leq 6$  ( $\Delta J = 2,4,6$ ), em que  $S$  é momento angular intrínseco,  $L$  o momento angular orbital total e  $J$  o momento angular total.

Existem diversas interações nos íons lantanídeos que são responsáveis pela formação dos níveis de energia de modo que a soma dessas interações é

responsável pelo hamiltoniano para um íon livre em uma matriz hospedeira. O hamiltoniano que determina os níveis de energia para os íons TR é

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z^* e^2}{r_i} + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \zeta(r_i) \vec{S}_i \vec{L}_i \quad (1.9)$$

Nos primeiros dois termos temos o operador energia cinética e o potencial coulombiano respectivamente, em que  $N = 1, 2, 3, \dots, 14$  é o número de elétrons na camada  $4f$ ,  $Z^*$  é a carga blindada do núcleo,  $\vec{S}_i$  é o momento angular de spin do  $i$ -ésimo elétron,  $\vec{L}_i$  é o momento angular orbital do  $i$ -ésimo elétron e  $\zeta(r_i)$  é o parâmetro de acoplamento spin-órbita dado por

$$\zeta(r_i) = \frac{\hbar^2}{2m r_i c^2} \frac{dU(r_i)}{dr_i} \quad (1.10)$$

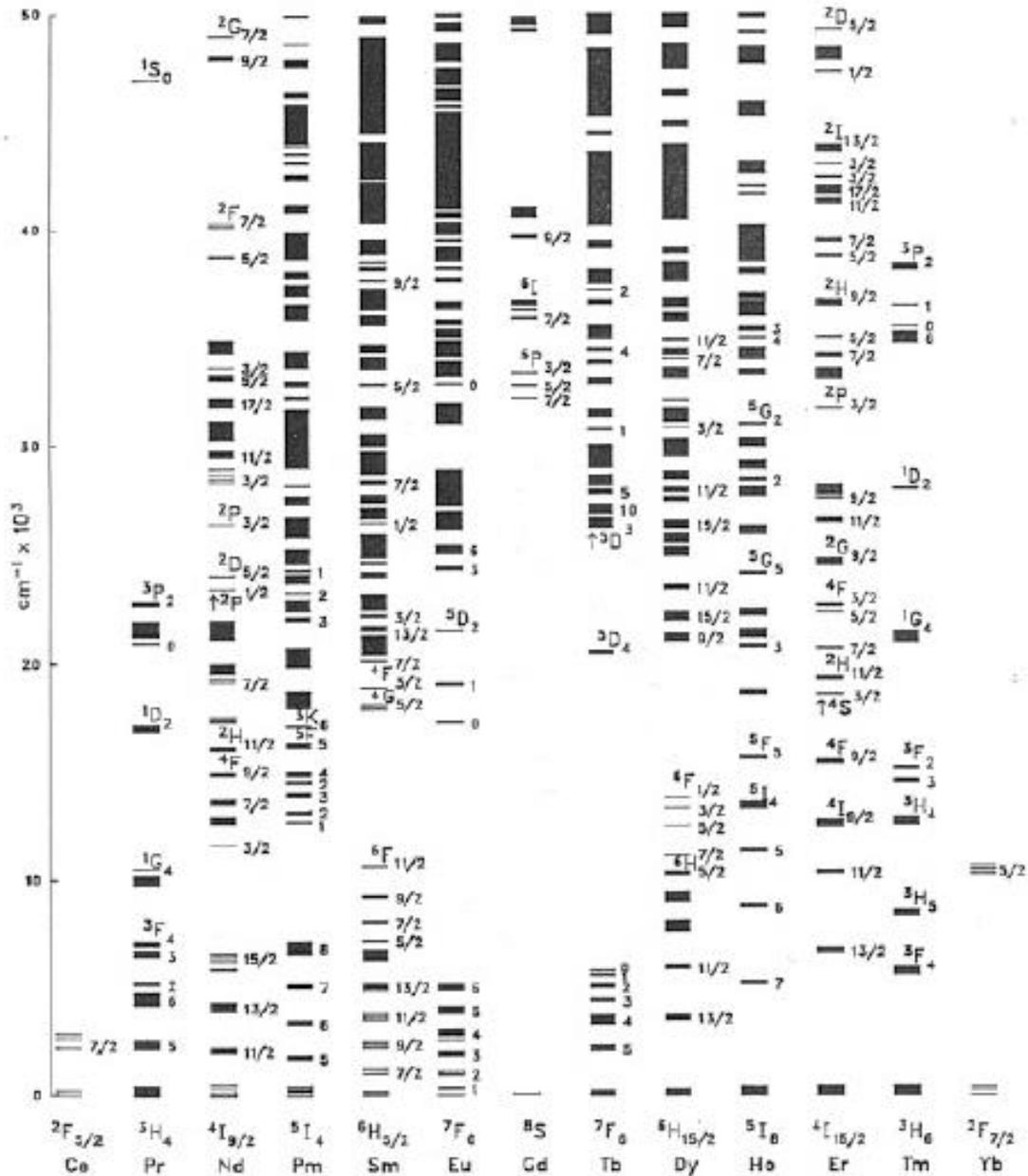
Onde  $U(r_i)$  é o potencial onde o elétron está se movimentando.

Para identificar os níveis de energia na camada  $4f$  consideramos que a primeira interação é a eletrostática causando a separação da camada  $4f$  em diferentes níveis em torno de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Esses níveis são conhecidos como  $^{2S+1}L$ , em que  $L$  é o momento angular orbital,  $L = \sum l_i$ , e  $S$  o momento angular intrínseco  $S = \sum s_i$ , tal que  $i$  é o número de elétrons na órbita.

Também é necessário considerar a interação entre momento magnético do spin dos elétrons e a interação spin-órbita causando a divisão dos níveis  $^{2S+1}L$  em aproximadamente  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ . O acoplamento Russell-Saunders, conhecido como acoplamento LS ( $^{2S+1}L_J$ ), é a notação utilizada para representar esses níveis de energia, no qual é introduzido o momento orbital total  $J$ , tal que  $J = S + L$ .

Como não há significativa diferença na posição dos níveis de energia dos íons terras raras para diferentes hospedeiros, na figura 7 é possível observar os níveis de energia para cristais de  $\text{LaF}_3$  dopados com diferentes TRs.

Figura 7- Níveis de energia de íons terras-raras em cristais de  $\text{LaF}_3$  para a camada 4f



Fonte: DIEKE, 1963 [41].

Como citado anteriormente, nesse trabalho são utilizados dois íons terras raras como dopantes da matriz cristalina, o íon Disprósio ( $\text{Dy}^{3+}$ ) e o íon Tértbio ( $\text{Tb}^{3+}$ ). A seguir apresentam-se as principais características desses íons.

### 1.5.3 Íon Térbio: Tb<sup>3+</sup>

O elemento terra-rara Térbio (Tb) possui o número atômico 65 e sua distribuição eletrônica é dado por  $[Xe]4f^96s^2$ . Possui maior estabilidade na sua forma trivalente (Tb<sup>3+</sup>). Sendo assim, tem como principal característica a possibilidade de emissão na região do ultravioleta (UV) até o infravermelho. Na região do infravermelho a emissão se dá em torno de 4800 nm [36].

As emissões na região do visível são provenientes do nível <sup>5</sup>D<sub>4</sub>. O Tb<sup>3+</sup> possui emissão no azul ( $\lambda \cong 488nm$ ) representado pela transição  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ , assim como forte emissão no verde ( $\lambda \cong 544nm$ ) devido a transição  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ , sendo esse o pico de maior intensidade. Além dessas duas transições há mais duas oriundas das transições  $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$  que emitem amarelo ( $\lambda \cong 585nm$ ). O térbio também possui emissão no vermelho correspondente as transições  $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$  ( $\lambda \cong 620nm$ ),  $^5D_4 \rightarrow ^7F_2$  ( $\lambda \cong 647nm$ ),  $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$  ( $\lambda \cong 669nm$ ) e  $^5D_4 \rightarrow ^7F_0$  ( $\lambda \cong 679nm$ ). O íon Tb possui um gap de energia entre os níveis <sup>5</sup>D<sub>4</sub> e <sup>7</sup>F<sub>0</sub> de aproximadamente 1.500 cm<sup>-1</sup>, justificando o fato de o nível <sup>5</sup>D<sub>4</sub> raramente apresentar decaimentos não-radioativos ou perdas por decaimento multifonôn [42].

Por emitir na região do visível o térbio é um forte candidato para o desenvolvimento de dispositivos como lasers e amplificadores do estado sólido [43], leitor óptico [42], lâmpadas fluorescentes e monitores [44], entre outros.

### 1.5.4 Íon Disprósio: Dy<sup>3+</sup>

O íon Disprósio (Dy) possui o número atômico 66 e tem a configuração eletrônica dada por  $[Xe]4f^{10}6s^2$ . Quando excitado com luz ultravioleta (UV) espectros luminescentes exibem emissão características no comprimento de onda  $\lambda \cong 483nm$  (azul) e  $\lambda \cong 576nm$  (amarelo) representados pelas transições  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$  e  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ , respectivamente. O íon Dy<sup>3+</sup> também possui emissão no comprimento de onda  $\lambda \cong 660nm$  (vermelho), atribuído à transição  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ .

Entre os elementos terras-raras, o íon disprósio, possui individualmente a habilidade de emitir luz branca [45]. Essa característica o torna um íon com grande

potencial para aplicações em fotônica, como na fabricação de LEDs brancos (W-LEDs) [44], por exemplo.

Os próximos capítulos são divididos de modo que o capítulo 2 apresenta uma breve revisão sobre a formação e aplicações de nanocristais de fluoreto de lantânio, bem como descreve a técnica utilizada para síntese das nanopartículas de  $\text{LaF}_3$  codopadas com  $\text{Dy}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  através do método de co-precipitação por via úmida, seguido pelo tratamento térmico das amostras, com a finalidade de melhorar as propriedades luminescentes dos fósforos cristalinos, assim como realizar o estudo espectroscópico dos nanocristais.

No capítulo 3 apresentamos os resultados obtidos a partir da análise das amostras codopadas com  $\text{Dy}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ . Os níveis de energia assim como o diagrama de cromaticidade também foram discutidos e analisados. Foram obtidos também, a partir das coordenadas de cores, a temperatura de cor relacionada a emissão de luz de cada amostra cristalina duplamente dopada.

Por fim, as conclusões gerais do trabalho desenvolvido são apresentadas.

## Referências Bibliográficas

- [1] WANG, F. et al. Synthesis of polyethylenimine/NaYF<sub>4</sub> nanoparticles with upconversion fluorescence. *Nanotechnology*, 17, R1–R13, 2006.
- [2] SANCHEZ, C. et al. Optical properties of functional hybrid organic-inorganic nanocomposites. *Adv. Mater.*, 15, 23, 1969- 1994, 2003.
- [3] XIMENDES, E.C. et al. LaF<sub>3</sub> core/shell nanoparticles for subcutaneous heating and thermal sensing in the second biological-window. *Applied physics letters*. 108,253103, 2016.
- [4] EVANICS, F. et. al. Water-soluble Gd F<sub>3</sub> and GdF<sub>3</sub>/ LaF<sub>3</sub> nanoparticles-physical characterization and NMR relaxation properties. *Chemistry of Materials*, 18(10): p. 2499-2505, 2006.
- [5] GOUVEIA-NETO, A. S.; RIOS, N. P. S. M.; BUENO, L. A. Spectroscopic study and white-light simulation using praseodymium-doped fluorogermanate glass as single phosphor for white LEDs. *Optical materials*. Vol. 35. p. 126-129, 2012.
- [6] EILERS,H. Synthesis and characterization of nanophase yttria co-doped with erbium and ytterbium. *Material Letters*, vol. 60, p. 214-217, 2006.
- [7] KWON, M. S. et al. Sol-gel synthesis and luminescence property of nanocrystalline Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu phosphor using metal nitrate precursors. *Metals and Materials Internacional*, Vol. 12, n.3, p. 263-267, 2006.
- [8] BHARGAVA, R. N.; GALLAGHER, D. Optical properties of manganese-doped nanocrystals of ZnS. *Physical Review Letters*, vol. 72, n.3, p. 416, jan. 1994.
- [9] BHARGAVA, R. N. The role of impurity in doped nanocrystals. *Journal of Luminescence*, p. 46-48, 1997.
- [10] DEMIR, H. V. et al. White light generation tuned by dual hybridization of nanocrystals and conjugated polymers. *New journal of physics* 9, 362, 2007.
- [11] SIVAKUMAR, S. et al. Up-conversion of 980 nm light into white light from sol-gel derived thin film made with new combinations of LaF<sub>3</sub>:Ln<sup>3+</sup> nanoparticles†. *Journal of materials chemistry* 19, 2009.

- [12] DIMAIO, J.R. ; KOKUOZ, B. ;BALLATO, J.. White light emissions through down-conversion of rare-earth doped LaF<sub>3</sub> nanoparticles. Vol. 14, No. 23 / *optics express* 11412, 2006.
- [13] Museu da lâmpada do estado de São Paulo, disponível em [www.museudalampada.com](http://www.museudalampada.com), acesso em: 31 de dezembro de 2016.
- [14] GURNETT, K.W. The light emitting diode (LED) and its application. *Microelectronics Journal*, 27: 37 1996.
- [15] SCHUBERT, E. F.; KIM, J. K. Solid-State Light Sources Getting Smart, *Science*, Vol. 308, 1274, 2005.
- [16] SCHUBERT, E. F.; KIM, J. K. Transcending the replacement paradigm of solid-state lighting. *Optics express*, Vol. 16, No. 26, 2008.
- [17] CHHAJED, S. et al. Influence of junction temperature on luminous efficacy and color rendering properties of a trichromatic LED-based white light source. *J. Appl. Phys.* 97, 054506, 2005.
- [18] GOUVEIA-NETO, A.S.; SILVA, A.F.; BUENO, L.A.; COSTA, E.B. Luminescent features of solgel derived rare-earth multi-doped oxyfluoride nano-structured phosphors for white LED application, *Journal of Luminescence*. Vol. 132, 299, 2012.
- [19] CHEN, X. et al..A white light emitting phosphor Sr<sub>1.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>SiO<sub>4</sub> : Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Eu<sup>2+</sup> for LEDbased near-UV chip: Preparation, characterization and luminescent mechanism. *Journal of Luminescence*. Vol. 131, 1697, 2011.
- [20] FUGIKAWA, L.; PEREIRA, C. Color composition by radiometric and photometric calibration of LEDs: Theory and experiment. *Brasilian Journal of Physics*, Vol. 35, 2013.
- [21] AMORIM, H. T. Dissertação de mestrado: *Geração de cores primárias e efeitos térmicos em vidros especiais dopados com íons terras raras*. Maceió-AL, 2003.
- [22] JOHNSTON, S. F. The construction of calorimetry by committee. *Science in context* 9. p. 387-420, 1996.
- [23] FERREIRA, S. M. L. Modelos de cor: Espectral ou RGB. *Anais do SIBGRAP V*. Rio de Janeiro, 1992.

- [24] Disponível em [https://en.wikipedia.org/wiki/CIE\\_1931\\_color\\_space#Tristimulus\\_values](https://en.wikipedia.org/wiki/CIE_1931_color_space#Tristimulus_values) , acesso em: 15 de outubro de 2016
- [25] GUAN, X. et al. white light upconversion emissions in Er<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> tridoped oxyfluoride glass. *Applied Optics and Photonics China*. 967403-967403-7, 2015.
- [26] GOUVEIA-NETO, A. S. et al. White light generation by frequency upconversion in Tm<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>-codoped fluorolead germanate glass. *Applied Physics Letters* 91, 091114, 2007.
- [27] EISBERG, R.; RESNICK, R. *Física quântica: átomos, moléculas, sólidos. Núcleos e partículas*. Elsevier ed. Ltda. Rio de Janeiro, 1979.
- [28] SCHANDA, J. ; DANYI, M. Correlated color-temperature calculations in the CIE 1976 Chromaticity Diagram. *Color research and applications*. Vol. 2, n.4. p. 161-163, 1977.
- [29] KUHN, T. S. Black body theory and the quantum discontinuity. The university of Chicago Press Ltda. ,London, 1978.
- [30] CHANG, M. H. et al. Light emitting diodes reliability review. *Microelectronics Reliability* 52. p.762-782, 2012.
- [31] MARTINS, T S. M., ISOLANI, P. C. Terras raras: Aplicações industriais e biológicas. *Química nova*. Vol. 28, 111, 2005.
- [32] SOARES, D. G. *Elementos terras raras em materiais da indústria de fosfatos no Brasil*. Lavras: UFLA, 2013.
- [33] FILHO, P. C. S., SERRA, O. A. Terras raras no Brasil: Histórico, produção e perspectiva, *Química Nova* 37, N. 4, 753-760, 2014.
- [34] MARTINS, T S. M. ET al. Cério: Propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais, *Química nova* vol.30, n.8. São Paulo, 2007.
- [35] LEE, J. D. *Química Inorgânica não tão Concisa*; Tradução: Toma, H. E.; Rocha, R. C.; Edgard Blücher Ltda.: São Paulo, 1999.
- [36] TERRA, I. A. A. Tese de doutorado: *Investigação espectroscópica e estudo de conversão de energia em vidros e nanocristais co-dopados com íons Tb<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>*. São Carlos, 2013.

- [37] GASIOROWICZ, S. *Física Quântica*. Editora: Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1979.
- [38] JUDD, B.R., Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. *Physical Review*, 127(3): p. 750-&, 1962.
- [39] OFELT, G.S., Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. *Journal of Chemical Physics*, 37(3): p. 511-&, 1962.
- [40] NAGAI, H., *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Vol. 25. USA. 27, 1998.
- [41] DIEKE, G.H.; CROSSWHITE, H.M. The spectra of the doubly and triply ionized rare earths. *Applied optics*, Vol. 2, n. 7. p. 657, 1963.
- [42] TERRA, I. A. A. et al. Analysis of energy transfer processes in Yb<sup>3+</sup>-Tb<sup>3+</sup> co-doped low-silicacalcium aluminosilicate glasses. *Journal of applied physics*, 110, 2011.
- [43] ASSIRATI, L. TERRA, I. A. A.; NUNES, L. A. O. Utilização do sensor linear de luz ILX554 em espectroscopia óptica. *Química nova*, V. 35, n.1, p. 213-217, 2012.
- [44] BABU, B.H; KUMAR, V. V. R. K. Warm White generation in  $\gamma$ - irradiated Dy<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> codoped sodium aluminoborate glasses. *Journal of luminescence*, 169, 2016.
- [45] MISHRA, L. et al. White light emission and color tunability of dysprosium doped barium silicate glasses. *Journal of luminescence* 169, 2016.

## CAPÍTULO 2

### 2 FUNDAMENTOS, MATERIAIS E MÉTODOS

#### 2.1 Formação e aplicações de nanocristais de $\text{LaF}_3$ dopados com íons terras raras

Os materiais usados como matrizes hospedeiras além de possuírem a função de local íons dopantes no espaço, devem apresentar características que permitam o uso dessa rede sob diversas condições sem que haja alteração em suas propriedades [1]. Esses materiais utilizados como matrizes são divididos em vidros e cristais.

Matrizes cristalinas dopadas com íons terras raras se sobressaem sobre as matrizes vítreas por possuírem bandas de emissão bem estreitas o que atrai o interesse de diversas pesquisas sobre luminescência nesses materiais. Isso acontece por conta de os íons ativos na rede cristalina sofrerem o mesmo efeito do campo cristalino, independentemente de onde estejam localizados. O vidro, por ser um material amorfo se solidifica rápido, as partículas perdem a mobilidade antes de se ordenarem, por isso sua estrutura é irregular. Portanto não apresenta uma estrutura bem definida, assim os íons ativos se posicionam em sítios da matriz sofrendo diferentes perturbações pelo campo da vizinhança.

A escolha da matriz hospedeira quando dopada com íons terras raras é de fundamental importância para as propriedades desses materiais, como por exemplo, a alteração nos processos de decaimentos radiativos ou não-radiativos. A matriz deve ser quimicamente estável de modo a não perder suas características durante o estudo e manipulação do material [2]. Ela deve ser opticamente transparente [3], em outras palavras, deve ser transparente sobre grande parte da região do espectro de luz incluindo o infravermelho, além de possuir baixa energia de fônon causando menor probabilidade de decaimentos não radioativos [4,5].

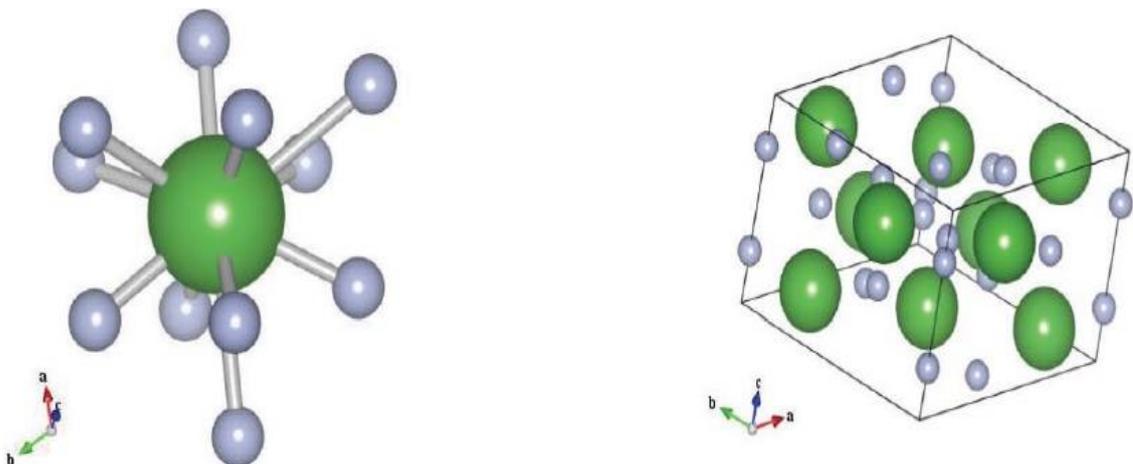
Dessa forma, nanocristais de fluoretos se apresentam como boas matrizes para os íons terras raras por permitirem bombeamento com altas potências podendo ser manipulados na atmosfera aberta sem que haja interferência nas propriedades da matriz, apresentam baixa absorção e espalhamento nos comprimentos de onda

da radiação de bombeamento, são facilmente dopados com íons TR suportando uma dopagem com altas concentrações, assim como possui uma energia de fônon menor que  $400\text{cm}^{-1}$ , possuem também excelentes resultados para emissões de conversão ascendente de energia dos íons terras raras.

Nanocristais de  $\text{LaF}_3$  dopados com terras-raras despertam o interesse científico e tecnológico devido a suas aplicações eletrônicas, ópticas e principalmente biológicas. Isso acontece devido às características luminescentes que essas nanopartículas (NPs) possuem quando dopadas com íons TR.

A matriz cristalina do fluoreto de lantânio ( $\text{LaF}_3$ ) na forma *bulk* tem sido bastante estudada e utilizada em trabalhos na literatura. No entanto, no presente trabalho usamos essa matriz cristalina na forma de nanocristais por serem promissores hospedeiros de íons terras-raras além de possuírem potencial em aplicações biológicas. Essa matriz é encontrada em condições normais de pressão e temperatura e pertence ao grupo espacial hexagonal com estrutura trigonal nomeada tysonite ( $P3c1$ ) no qual íons  $\text{La}^{3+}$  são localizados no sítio de simetria  $C_2$  e cada íon  $\text{La}^{3+}$  está acompanhado de 11 íons de  $\text{F}^-$  [6,7] possuindo parâmetros de rede  $a=b=7,160 (\pm 0,05) \text{ \AA}$  e  $c=7,36 (\pm 0,07) \text{ \AA}$ , representando um cristal uniaxial com volume de célula unitária  $V = 326,764 35 \text{ \AA}^3$  e densidade  $d = 5,973 \text{ g/cm}^3$  [8,9]. Uma representação da célula unitária do  $\text{LaF}_3$  pode ser observada na figura 8.

**Figura 8- Célula unitária hexagonal do cristal  $\text{LaF}_3$ . Partículas maiores mostram íons de  $\text{La}^{3+}$  e partículas menores representam íons de  $\text{F}^-$ .**



Fonte: ZHANG, X., 2009 [6].

O uso de agentes marcadores fluorescentes tem sido muito frequente no campo biológico, aprimorando a qualidade de resolução de imagens geradas durante análises, além de gerar sinais de luminescência no momento da aplicação da bioimagem [10]. Pesquisas recentes mostram que nanocristais dopados com lantanídeos, quando comparados com corantes orgânicos [11,12], são alternativas promissoras para biomarcadores considerando suas propriedades ópticas e características químicas, por não apresentarem em sua composição metais pesados como chumbo e cádmio, que são substâncias tóxicas. Possuem a característica de não deslocar as bandas de emissão com a variação do tamanho das NPs, possuem também resistência a fotodegradação e degradação fotoquímica [13], além de possuir um maior tempo de vida de emissão e intensidade de emissão constante [9].

A possibilidade dos nanocristais de  $\text{LaF}_3$  serem dispersos em meio aquoso, facilita sua utilidade em aplicações biológicas podendo ser dispersos em solventes gerando materiais de caráter híbrido [14]. Materiais híbridos podem favorecer a importante combinação de nanopartículas com biosistemas, tal como anticorpos, proteínas entre outros, gerando características biofuncionais que se destacam em aplicações biológicas [15].

Esses materiais híbridos consistem em uma parte inorgânica dispersa ou covalentemente ligada em uma parte orgânica. A parte inorgânica pode ser uma estrutura composta de íons lantanídeos que resultam em novos materiais luminescentes interessantes [16,17]. As vantagens desses materiais híbridos em conjunto com as características luminescentes dos íons lantanídeos dopados em matrizes de fluoreto, como o fluoreto de lantânio, podem ser usados também na melhoria de sistemas de guias de onda amplificadores ópticos [18].

Trabalhos na literatura também mostram que nanopartículas de  $\text{LaF}_3$  também possuem grande potencial para aplicação em tratamentos subcutâneos fototérmicos, como a terapia fototérmica [19]. Esse método terapêutico de conversão de energia de fótons em calor afeta nível celulares com o objetivo de tratar algumas doenças, como câncer e tumores [20]. NPs de fluoreto de lantânio podem ser usados como nanotermômetros ou sensores térmicos atuando em tecidos biológicos [21]. Essas atuações são possíveis devido às propriedades ópticas e luminescentes

pertencentes à matriz de  $\text{LaF}_3$  tal como o baixo efeito de absorção e espalhamento dos fótons emitidos por parte do tecido, sangue ou água.

## 2.2 Síntese de nanocristais de $\text{LaF}_3$ dopados e co-dopados com íons de disprósio ( $\text{Dy}^{3+}$ ) e térbio ( $\text{Tb}^{3+}$ ).

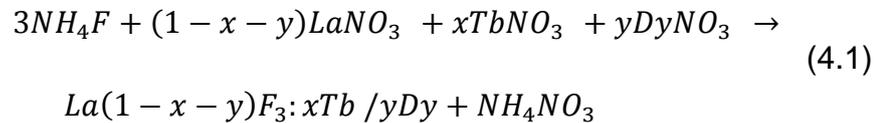
A preparação das amostras foi realizada através do método de coprecipitação por via úmida. Métodos por via úmida apresentam vantagens no que diz respeito ao controle da pureza, semelhança química e morfologia do resultado final [22]. A síntese por via úmida também apresenta grande simplicidade, baixo custo e fácil aplicação na produção industrial tornando-a muito popular [19]. Sendo assim, parâmetros como temperatura, concentração, tempo de reação, entre outros, podem ser ajustados. Para a síntese foram utilizados como reagentes o nitrato de lantânio ( $\text{LaNO}_3$ ), nitrato de disprósio ( $\text{DyNO}_3$ ), nitrato de térbio ( $\text{TbNO}_3$ ) e fluoreto de amônia ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) todas da *Sigma-Aldrich*. Para o trabalho foram preparadas seis amostras com diferentes concentrações de dopantes e co-dopantes. A Tabela 2 mostra a concentração de íons terras-raras das seis amostras produzidas.

**Tabela 2- Concentração dos íons terras raras nas amostras de nanocristais.**

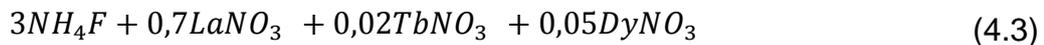
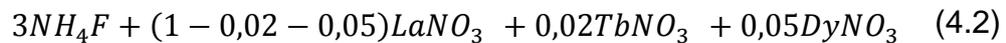
Amostra	Térbio ( $\text{Tb}^{3+}$ ) (Mol %)	Disprósio ( $\text{Dy}^{3+}$ ) (Mol %)
Amostra 1	-	5,0
Amostra 2	2,0	-
Amostra 3	2,0	5,0
Amostra 4	2,0	10,0
Amostra 5	2,0	15,0
Amostra 6	2,0	20,0

Fonte: Autora, 2016.

Para a verificação da quantidade de reagentes utilizados no processo foi feito uma relação estequiométrica da reação envolvida na síntese das nanopartículas. Tal reação é descrita como



Onde x e y indicam respectivamente as concentrações de dopantes dos íons de  $Tb^{3+}$  e  $Dy^{3+}$  na amostra. Analisando, por exemplo, a amostra  $LaF_3$  co-dopada com 2,0 % $Tb^{3+}$  e 5,0%  $Dy^{3+}$  temos a seguinte relação



Como o objetivo é dopar o  $LaF_3$  com terras-raras, disprósio e térbio, precisamos retirar uma parte do nitrato de lantânio para substituí-lo pelos nitratos de  $TR^{3+}$ , como pode ser observado na equação acima. A mesma relação foi feita para todas as amostras. A quantidade de cada reagente a ser utilizado no processo de síntese foi encontrada por meio de pesagem em uma balança de precisão. A massa molecular dos reagentes utilizados é mostrada na tabela 3.

**Tabela 3- Massa molecular dos reagentes.**

Reagente	Massa molecular (g/mol)
Fluoreto de amônio ( $3NH_4F$ )	37,0369
Nitrato de lantânio ( $LaNO_3$ )	433,01
Nitrato de disprósio ( $DyNO_3$ )	348,51
Nitrato de térbio ( $TbNO_3$ )	453,03

Fonte: Autora, 2016.

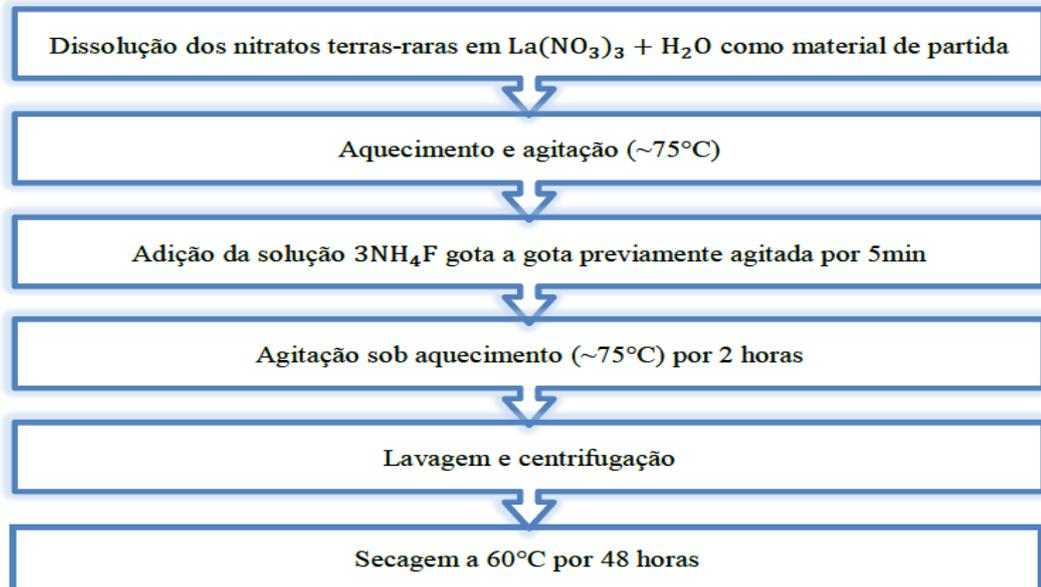
Para a preparação das amostras os 0,7 g/mol de  $LaNO_3$ , os 0,02 g/mol de  $TbNO_3$  e os 0,05  $DyNO_3$  foram inseridos um a um em um balão de fundo redondo e gargalo único de 250 ml. Sendo que nesse recipiente já estava contido 40ml de água

milli-q sob agitação constante a uma temperatura de 75°C. Após adicionar cada um dos nitratos foram inseridos 10 ml de água milli-q para lavagem do gargalo do balão. Paralelamente o fluoreto de amônio foi diluído em 5 ml de água milli-q, sob agitação constante durante um intervalo de 5 minutos em temperatura ambiente, em seguida foi adicionado gota a gota junto a solução de nitratos de terras raras. A solução foi mantida sob uma temperatura de 75°C em um período de 120 minutos.

Após o procedimento, a solução foi centrifugada para a separação do precipitado da solução. A centrifugação foi realizada em 3 etapas, em 10 minutos a 800 rpm, durante 12 minutos a 10000 rpm e por último durante 15 minutos a 11000 rpm. A substância formada foi lavada com água milli-q três vezes e colocada durante 48 horas em uma estufa sob uma temperatura de 60 °C. Passado o intervalo de tempo as amostras foram retiradas da estufa e emasseradas até virarem um finíssimo pó, o qual foi armazenado em *eppendorfs*. O resultado obtido após a síntese foram nanocristais de  $LaF_3$  dopados e co-dopados com  $Dy^{3+}$  e  $Tb^{3+}$ .

Em seguida as amostras foram levadas para o tratamento térmico no forno a uma temperatura de 500 °C durante um período de 3 horas com o controle da temperatura. O forno da EDG, modelo 3000 possuía uma potência fixa em 70%. As amostras estavam em cadinhos e depois do desligamento do forno elas ainda permaneceram no seu interior para resfriar no ambiente do forno até alcançarem uma temperatura de 200 °C, em seguida, as amostras foram retiradas do forno para que o resfriamento acontecesse com a temperatura ambiente. Desse modo, as amostras foram novamente emasseradas e armazenadas em novos *eppendorfs*.

Figura 9- Fluxograma da rota de síntese do  $\text{LaF}_3$  pelo método de coprecipitação.



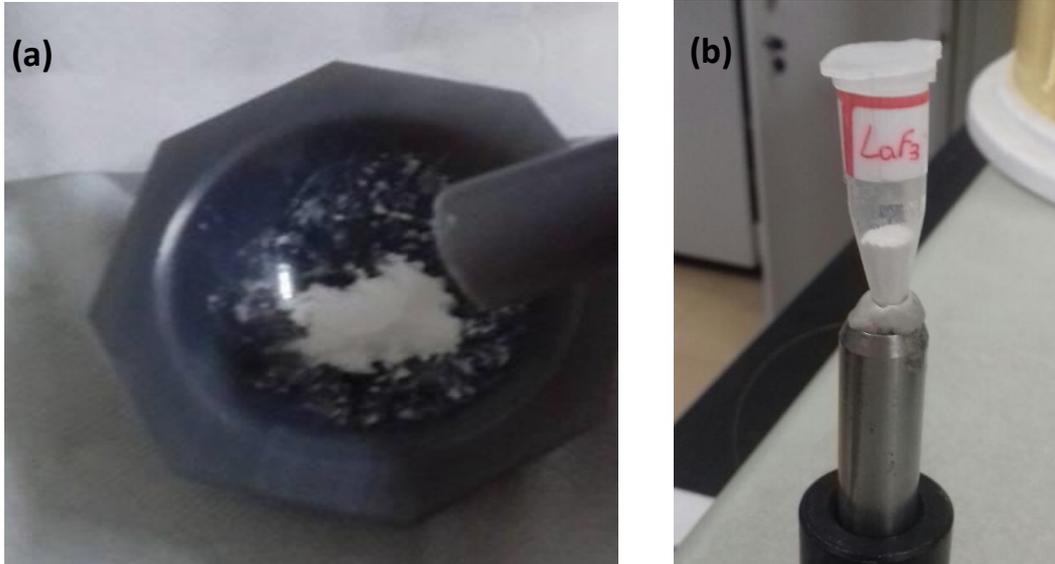
Fonte: NUÑEZ, 2015 [16].

Figura 10- Imagem da rota de síntese dos nanocristais de  $\text{LaF}_3$  pelo método de coprecipitação por via úmida.



Fonte: Autora, 2016.

**Figura 11- Nanocristais de  $\text{LaF}_3$  (a) sendo emasserados para o processo de tratamento térmico das amostras e (b) após o tratamento térmico.**



Fonte: Autora, 2016.

### **2.3 Espectroscopia de luminescência das amostras cristalinas**

Com o objetivo de analisar a luminescência emitida pelos nanocristais de  $\text{LaF}_3$  dopados com os íons terras-raras disprósio e térbio o estudo espectroscópico foi realizado no laboratório de nanofotônica e imagens (LNFIIm) do Instituto de Física (IF) da Universidade Federal da Alagoas (UFAL).

O equipamento usado para as medições foi um espectrofluorímetro Horiba para nanomateriais modelo Nanolog que possui dois detectores, um detecta fluorescência no visível que se estende de 185 até 850 nm e outro detecta fluorescência do visível até o infravermelho próximo que vai de 300 a 2400 nm. Possui também 3 grades que se dividem de 200 até 700 nm, 500 até 1700 e 750 até 2400 nm. O espectrofluorímetro possui uma lâmpada de xenônio de banda larga intensa de 450 W para excitação do ultravioleta ao infravermelho próximo, assim como um monocromador IHR 320 Horiba.

Para realizar as medidas de emissão, as amostras foram colocadas em cubetas de quartzo com 1,0 x 1,0 cm de lado, sendo os nanocristais prensados na parede da cubeta usando uma espátula para melhor obter a luminescência. As seis

amostras foram medidas uma a uma procurando-se manter o posicionamento do equipamento para um melhor resultado comparativo. Posteriormente os nanocristais foram colocados no compartimento de amostra, como mostra a figura 12, onde são excitados pela lâmpada em dois diferentes comprimentos de onda, 375 nm e 385 nm, ambos na região do ultravioleta.

Um filtro de 450 nm foi utilizado para eliminar possíveis emissões da lâmpada não correspondentes com a luminescência dos nanocristais dopados com os terras-raras  $Dy^{3+}$  e  $Tb^{3+}$ . Essas informações passam pelo monocromador, a grade que se estende de 500 até 700 nm é escolhida e o detector fotomultiplicador R928 termoeletricamente refrigerado é usado.

Os dados obtidos são enviados para um computador para o tratamento das informações. O programa *Origin 8.0* foi usado para tratar os resultados com a função de plotar e ajustar os gráficos de intensidade de emissão em função do comprimento de onda de cada amostra cristalina. Após normalizar e analisar os dados de emissão em relação a algumas variáveis, os dados foram convertidos para o formato (.txt) em um bloco de notas, para poder ser usado pelo software *Spectra Lux* com o objetivo de gerar coordenadas de cores a partir do espectro de emissão de cada amostra. Através desse software é possível verificar a cor emitida pelas amostras estudadas, assim como as coordenadas de CIE relativo a cada cor. Com o auxílio do site <http://www.brucelindbloom.com> foi possível calcular a temperatura de cor para cada amostra cristalina co-dopada apresentada nesse trabalho. Por fim, os dados foram organizados em uma tabela no qual é possível identificar a amostra analisada, as coordenadas cromáticas referentes a essas amostras assim como a temperatura de cor relacionada com a emissão de cada amostra. Esses resultados serão apresentados e discutidos no próximo capítulo.

**Figura 12 - Sistema detector utilizado para estudo de luminescência.**



Fonte: Autora, 2016.

**Figura 13- Parte externa do sistema detector utilizado para estudo de luminescência.**



Fonte: Autora, 2016

## Referências Bibliográficas

- [1] Disponível em: <[http://www.rp-photonics.com/laser\\_crystals.html](http://www.rp-photonics.com/laser_crystals.html)>. Acesso em: 25 de junho. 2016.
- [2] VIEIRA, E. G. et al . Síntese pelo método da coprecipitação e caracterização estrutural do tungstato de cálcio com estrutura tipo scheelita. *Cerâmica*, São Paulo, v. 59, n. 351, p. 417-425, 2013.
- [3] JACOBSON, L.G., et al. Preparation and Characterization of Rare Earth Doped Fluoride Nanoparticles. *Materials*, 3(3): p. 2053, 2010.
- [4] WANG, J. Preparation and luminescence of water soluble poly(N-vinyl-2-pirrolidone)/ LaF<sub>3</sub>:Eu nanocrystals. *Appl. Surf. Sci*, 2011.
- [5] SINGH, A.K., et al. Photon avalanche upconversion and pump power studies in LaF<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> phosphor. *Applied Physics* , 104(4): p. 1035-1041, 2011.
- [6] ZHANG, X.; HAYAKAWA, T.; 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*, (1): p. 012021, 2009.
- [7] CHEETHAM, A.K. et al. A powder neutron diffraction study of lanthanum and cerium trifluorides. *Acta Crystallogr. B* 32, 94-97, 1976.
- [8] RANGO. C; TSOUCARIS. G; ZELWER. C. C. R. Determinação de la estrutura du fluorure de lanthane LaF<sub>3</sub>. *Acad. Sci. Paris, Sdr. C*, 263. p. 64-66, 1966.
- [9] CHEETHAM, A. K. et al. Systematics and the Properties of the Lanthanides, *Acta Crystallogr. B* 32 94, 1976.
- [10] WANG, F. et al. Luminescent nanomaterials for biological labelling. *Nanotechnology*. 17, R1–R13, 2006.
- [11] ZUWU, W. et al. Cysteine modified rare-earth up-converting nanoparticles for *in vitro* and *in vivo* bioimaging. *Biomaterials*. 35, 387-392, 2014.
- [12] SAI, X. et al. *Nanoscale*, 6, 5859–5870, 2014.
- [13] WANG, F. et al. Facile synthesis of water-soluble LaF<sub>3</sub>: Ln<sup>3+</sup> nanocrystals. *Journal of materials chemistry*, 10.1039/b518262j, 2006.
- [14] STOUWDAM, J. W. et al. Lanthanide- doped nanoparticles with excellent luminescent properties in organic media. *Chem. Mater.*, 15, 4604-4616, 2003.
- [15] XIMENDS, E. C. et al. Unveiling *in vivo* subcutaneous thermal dynamics by infrared luminescent nanothermometers. *Nano letters*, 16, 1695-1703, 2016.

- [16] 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>*. Maceió- Al, 2015.
- [17] CARLOS, L. D. et al. Lanthanide containing light- emitting organic-inorganic hybrids: a bet on the future. *Adv. Mater.*, 21,509-534, 2009.
- [18] SANCHEZ, C. et al. Optical properties of functional hybrid organic-inorganic nanocomposites. *Adv. Mater.*, 2003, 15, 23, 1969- 1994, 2003.
- [19] XIMENDES, E.C. et al. LaF<sub>3</sub> core/shell nanoparticles for subcutaneous heating and thermal sensing in the second biological-window. *Applied physics letters*. 108,253103, 2016.
- [20] CARRASCO, E. et al. Intratumoral Thermal Reading During Photo-Thermal Therapy by Multifunctional Fluorescent Nanoparticles. *Adv. Funct. Mater.* 25, 615, 2015.
- [21] ROCHA, U. et al. Subtissue thermal sensing based on neodymium-doped LaF<sub>3</sub> nanoparticles. *Acs Nano* 7 (2), 1188-1199, 2013.
- [22] YAN, C. H.; ZHANG, C.; Sun, L. D. Synthesis of Rare Earth Nanomaterials, in Rare Earth Nanotechnology. T.T.Y. Tan, *CRC Press: Singapore*. p. 1, 2012.

## CAPÍTULO 3

### 3 ESPECTROSCOPIA EM NANOCRISTAIS DE $\text{LaF}_3$ CO-DOPADOS COM $\text{Dy}^{3+}$ E $\text{Tb}^{3+}$

#### 3.1 Introdução

A utilização de nanocristais dopados com terras-raras para aplicações ópticas, fotônicas e biomédicas tem sido uma constante na ciência da atualidade. Esses materiais se destacam principalmente em aplicações biofotônicas, devido a propriedades ópticas e químicas tornando os nanocristais biocompatíveis. Nesse contexto, propomos o estudo espectroscópico dos nanocristais de  $\text{LaF}_3$  dopados com  $\text{Dy}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ . Os espectros de luminescência das amostras cristalinas excitadas na região do ultravioleta serão descritos com o objetivo de estudar a luz emitida. Será analisada a intensidade de emissão em função do comprimento de onda da fonte de excitação e da concentração de íons  $\text{TR}^{3+}$  para melhor entender o processo de transferência de energia entre os íons  $\text{Dy}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ , bem como os níveis de energia desses íons envolvidos nas transições. Posteriormente, será mostrado a emissão de luz por parte dos nanocristais co-dopados com os íons terras-raras representada em um diagrama de cromaticidade CIE, assim como a temperatura de cor referente a cada amostra utilizada no trabalho.

#### 3.2 Resultados e discussão

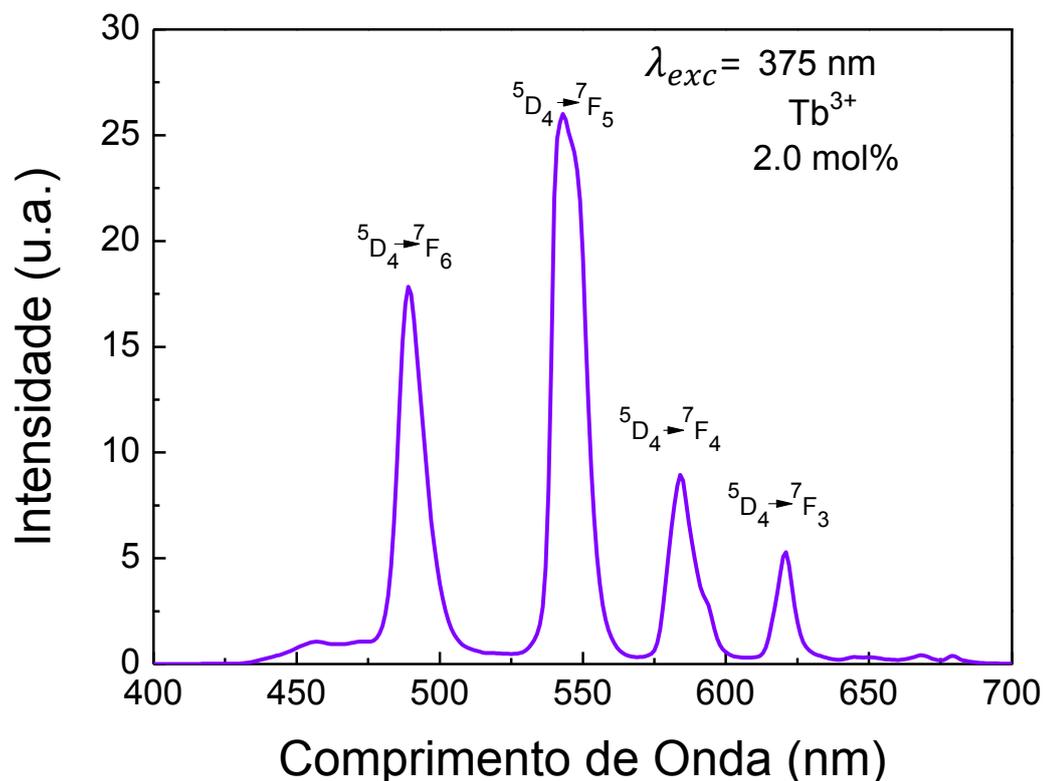
Nesta sessão faremos uma análise espectroscópica das amostras cristalinas monodopadas ( $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ) assim como as co-dopadas. Serão analisados os níveis de energia para identificação das transições correspondentes aos íons terras raras estudados no trabalho e as tonalidades de cores geradas pela radiação dessas transições.

##### 3.2.1 Espectros de luminescência dos nanocristais de $\text{LaF}_3$ monodopados com $\text{Dy}^{3+}$ e $\text{Tb}^{3+}$

As amostras nanocristalinas monodopadas foram analisadas com a finalidade de estudar o espectro de luminescência de cada íon terra-rara utilizado no

trabalho. A análise individual dos espectros de cada íon foi realizada com o objetivo de identificar as transições radiativas correspondentes a cada terra-rara, além de observar os picos de emissão analisando sua intensidade assim como qual é a região do espectro visível correspondente a cada banda de emissão. Essa análise individual é necessária anteriormente à análise das amostras codopadas. Dessa forma é possível relacionar os picos de emissão com seus respectivos íons. As amostras foram sintetizadas com uma concentração de 5.00 mol% para o disprósio e 2.00 mol% para o térbio. Os espectros de emissão podem ser observados nas figuras 14 e 15.

**Figura 14- Espectro de emissão correspondente ao nanocristal de LaF<sub>3</sub> dopado com Tb<sup>3+</sup> sob excitação em  $\lambda=375$  nm**

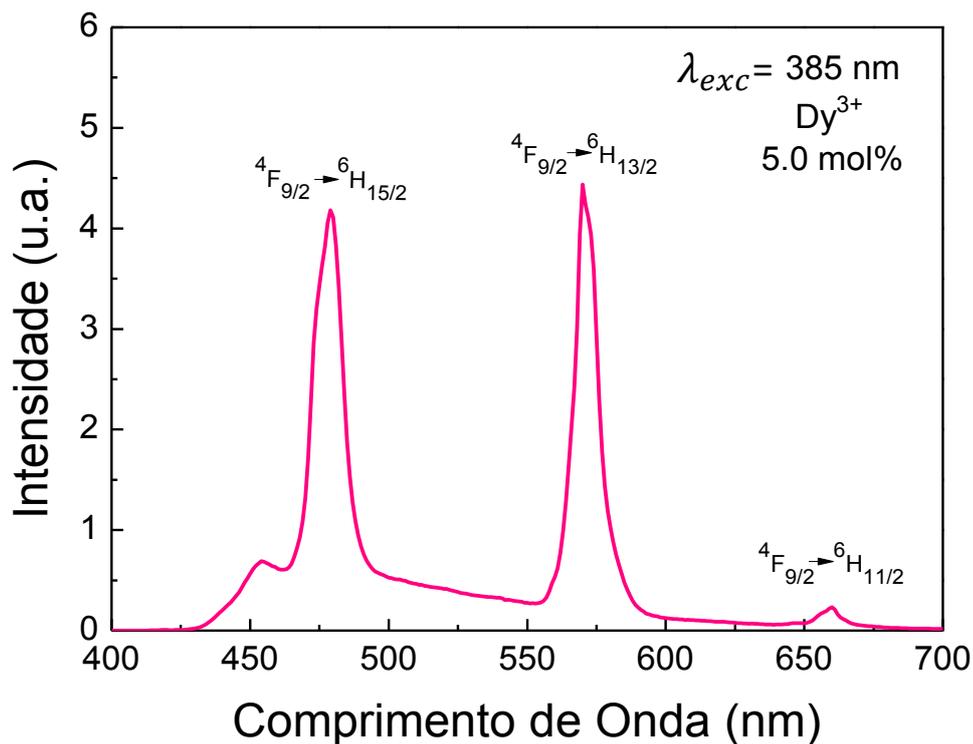


Ao analisar o espectro de emissão do íon Tb<sup>3+</sup> foi possível observar quatro picos de emissão na região do visível. Em  $\lambda=488$  nm na região azul relacionado à transição  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$  em  $\lambda=546$  nm na região verde que corresponde à transição

$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ , sendo este o pico de maior intensidade, em  $\lambda=588$  nm na região laranja correspondente à transição  $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$  e finalmente em  $\lambda=620$  nm na região do vermelho que corresponde à transição  $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$  [1-5].

Na amostra dopada com o íon  $Dy^{3+}$  três picos foram observados no espectro de emissão na região do visível. Em  $\lambda=483$  nm na região de azul correspondente a transição  $^7F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ , em  $\lambda=569$  nm na região do amarelo que corresponde a transição  $^7F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ , representando o pico de maior intensidade e em  $\lambda=660$  nm na região do vermelho correspondente a transição  $^7F_{9/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$  [6-8].

**Figura 15- Espectro de emissão correspondente ao nanocristal de  $LaF_3$  dopado com  $Dy^{3+}$  sob excitação em  $\lambda=385$  nm**

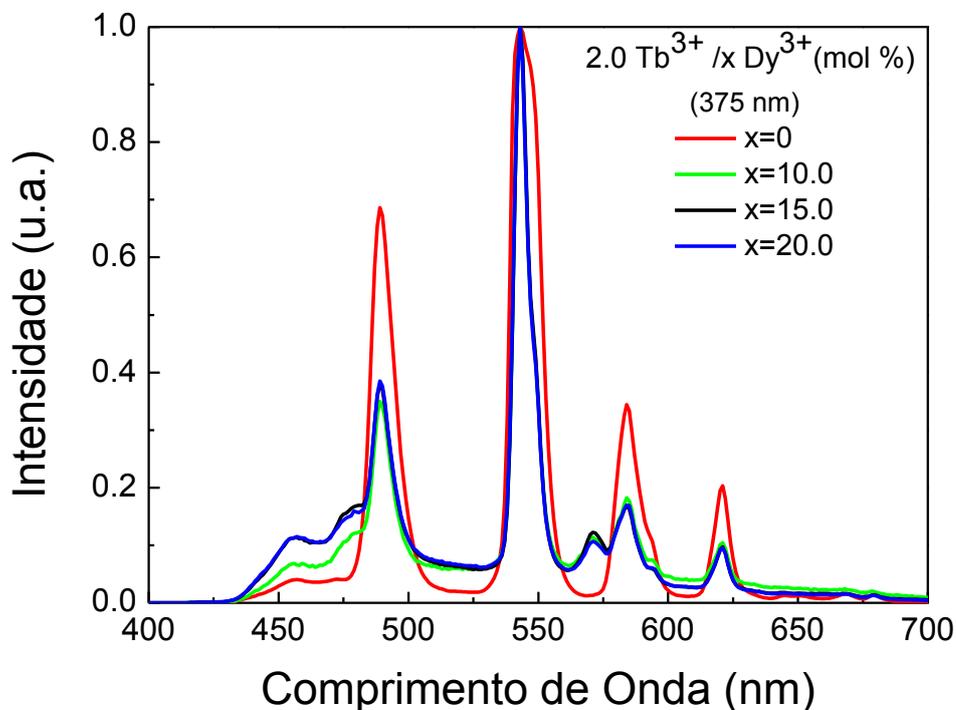


### 3.2.2 Espectros de luminescência dos nanocristais de $LaF_3$ codopados com $Dy^{3+}$ e $Tb^{3+}$

As amostras de nanocristais de  $LaF_3$  possuem uma dopagem fixa para o térbio de 2.00 mol% para cada amostra e variando a concentração do disprósio de 5.00 até 20.00 mol% a passos de 5.00 mol%. As amostras foram excitadas e o

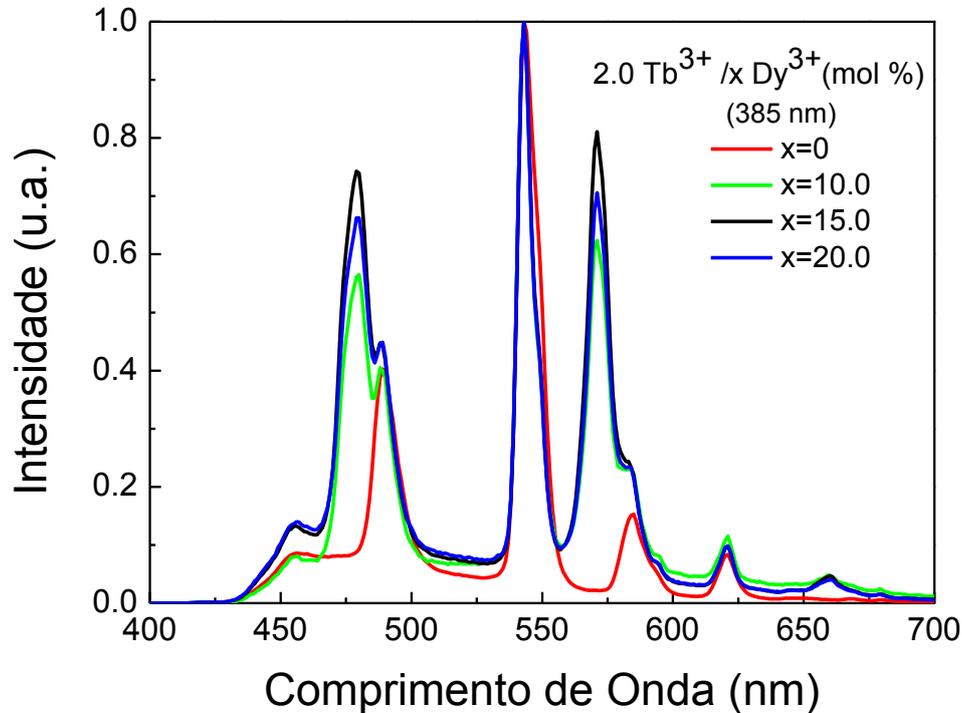
comportamento dos picos de emissão das amostras co-dopadas foram analisadas normalizando os gráficos no pico de maior intensidade do  $Tb^{3+}$ , correspondente a  $\lambda=546$  nm. Posteriormente, o mesmo procedimento de normalização foi realizado, entretanto, normalizando em relação ao pico do  $Tb^{3+}$  em  $\lambda=620$ . Esse ponto foi escolhido por ser o único pico do térbio que não possui proximidade aos picos de emissão do disprósio.

**Figura 16- Espectro de emissão correspondente ao nanocristal de  $LaF_3$  dopado com  $Dy^{3+}$  e  $Tb^{3+}$  excitado em 375 nm**



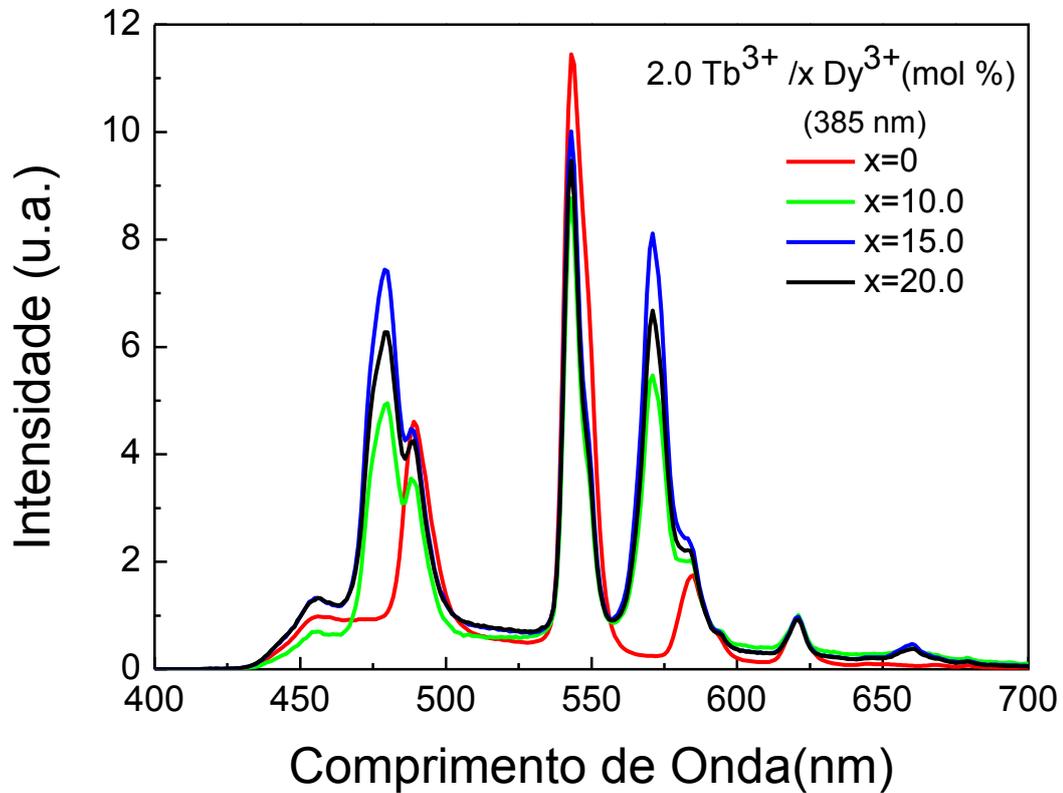
Nas figuras 16 e 17 é possível observar que a intensidade dos picos de emissão do térbio são maiores quando excitados em  $\lambda=375$  nm. Do mesmo modo, observa-se que os picos de emissão do disprósio possuem maior intensidade quando excitados em  $\lambda=385$  nm. Isso ocorre devido ao fato do espectro de absorção no ultravioleta em 375 nm ter maior seção de choque de absorção para o  $Tb^{3+}$  do que para o  $Dy^{3+}$ , bem como para o  $Dy^{3+}$  a seção de choque de absorção no UV é maior em 385 nm do que em 375 nm.

**Figura 17- Espectro de emissão correspondente ao nanocristal de LaF<sub>3</sub> dopado com Dy<sup>3+</sup> e Tb<sup>3+</sup> excitado em 385 nm**



Estudando o efeito da concentração de íons nas emissões, observa-se (figura 18) que com o aumento da concentração do Dy<sup>3+</sup>, mesmo mantendo uma concentração fixa para o Tb<sup>3+</sup>, há um aumento na intensidade dos picos correspondentes ao térbio. O disprósio foi excitado do seu estado fundamental, representado pelo nível de transição  $^6H_{15/2}$ , para seu estado excitado, correspondente ao nível de transição  $^4F_{9/2}$ . Em seguida, através do processo de transferência de energia, parte de sua energia é transferida para o Tb<sup>3+</sup>. O íon que populava o nível  $^4F_{9/2}$  do Dy<sup>3+</sup> foi transferido para o nível de transição  $^5D_4$  do Tb<sup>3+</sup>. Esse processo de transferência de energia ocorre devido ao nível de energia excitado do Dy<sup>3+</sup> estar próximo do nível de transição excitado do Tb<sup>3+</sup>.

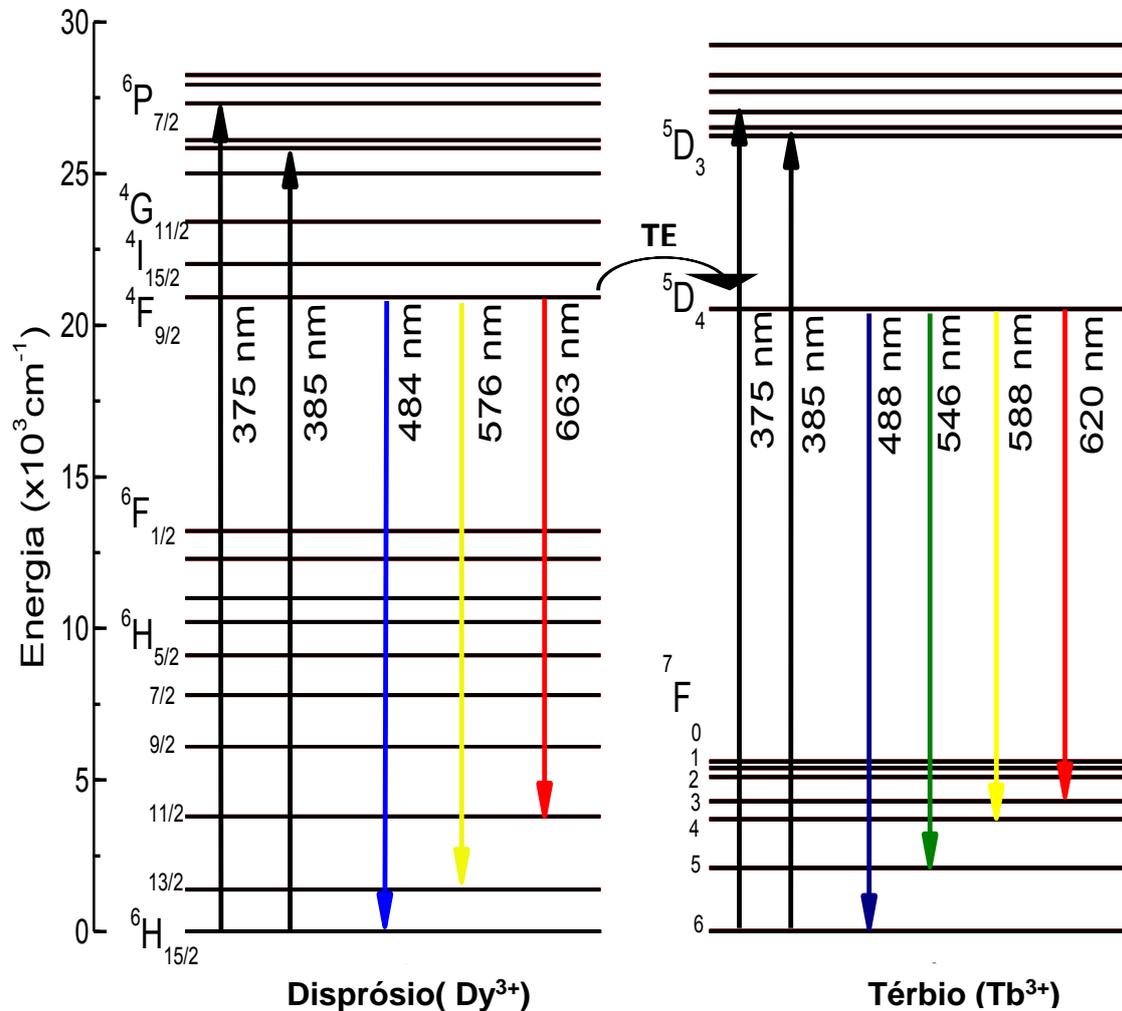
Figura 18- Espectro de emissão correspondente ao nanocristal de LaF<sub>3</sub> dopado com Dy<sup>3+</sup> e Tb<sup>3+</sup>



A transferência de energia do Dy<sup>3+</sup> para o Tb<sup>3+</sup> é quase irreversível a temperatura ambiente [9]. Devido ao estado  ${}^4F_{9/2}$ , nível mais excitado do disprósio, ser maior que o nível  ${}^5D_4$ , nível mais excitado do térbio, a probabilidade do processo de transferência  ${}^4F_{9/2}(\text{Dy}^{3+}) \rightarrow {}^5D_4(\text{Tb}^{3+})$  é maior que o processo inverso.

As transições entre esses níveis de energia ocorrem devido a interação tipo dipolo elétrico que acontece quando há emissão espontânea, ou seja, um elétron da camada 4f do Dy<sup>3+</sup> e do Tb<sup>3+</sup> são excitados do seu estado fundamental para os níveis de maior energia. O diagrama dos níveis de energia representando a transferência de energia do Dy<sup>3+</sup> para o Tb<sup>3+</sup> pode ser observada na figura 19.

Figura 19- Níveis de energia dos íons de  $Dy^{3+}$  e  $Tb^{3+}$



Sendo assim, as transições  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ ,  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$  e  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$  estão relacionadas as bandas de emissão do  $Dy^{3+}$  em 483nm, 569 nm e 660 nm. As transições de energia correspondentes aos picos em torno de 488 nm, 546 nm, 588 nm e 620 nm são correspondentes as transições  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ ,  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ ,  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$  e  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$  para os íons do  $Tb^{3+}$ , respectivamente.

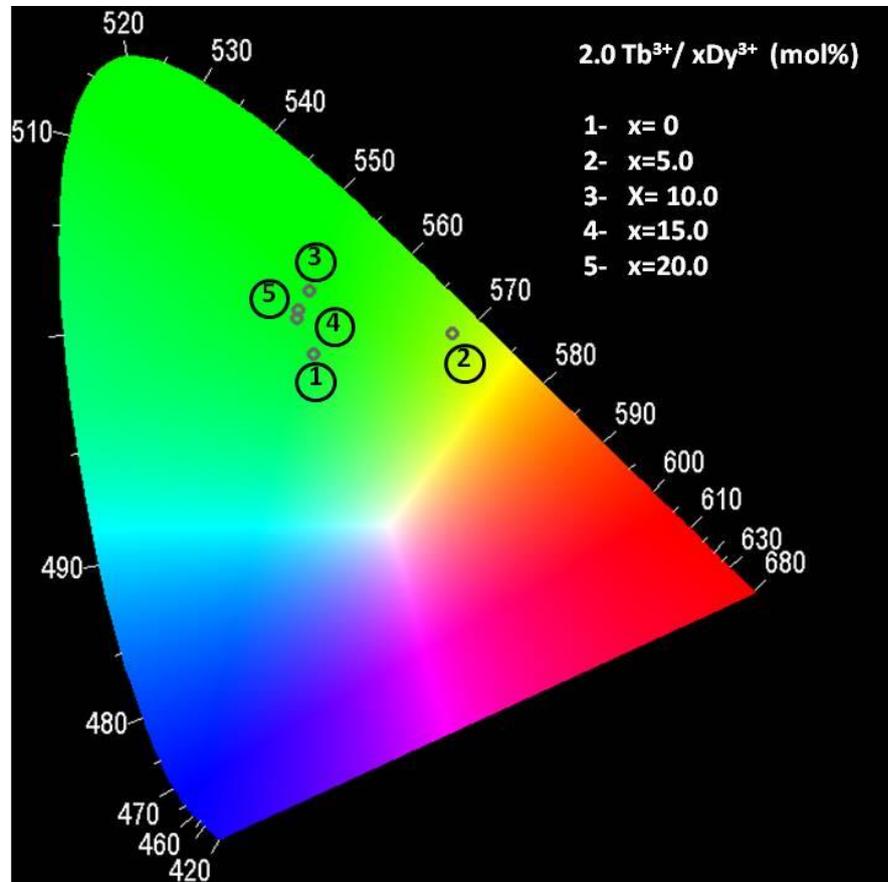
### 3.2.3 Diagrama de cromaticidade para as amostras de nanocristais de $\text{LaF}_3$ duplamente dopados

A luminescência total dos nanocristais de  $\text{LaF}_3$  é dada pela combinação da luminescência dos íons  $\text{Dy}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  além da concentração desses íons na matriz hospedeira. Com os resultados obtidos é possível calcular coordenadas que indicam a posição exata de cada amostra que estão diretamente relacionadas com o tonalidade de cor de cada uma. Para isso utilizamos o diagrama de cromaticidade CIE-1931, também conhecido como diagrama de cores.

Entender e utilizar esse diagrama é viável para identificar a melhor combinação espectral proporcionando um melhor índice de reprodução de cor que se aproxime da luz branca de baixa temperatura proporcionando a criação de novos fósforos dopados com  $\text{TR}^{3+}$  muito usados para a fabricação de W-LEDs.

Os resultados mostram que com o aumento da concentração do disprósio ocorrem mudanças na cor emitida por cada amostra cristalina. É possível visualizar que quando as amostras são excitadas em  $\lambda = 375$  nm para a concentração de disprósio nula a tonalidade da cor emitida percorre a região do verde, sendo que com o aumento na concentração do  $\text{Dy}^{3+}$  as tonalidades das amostras se deslocam mais ainda para a região do verde. Com exceção da amostra co-dopada de 2.00 mol%  $\text{Tb}^{3+}$ / 5.00 mol%  $\text{Dy}^{3+}$ , que se localiza no diagrama na região verde-amarelado como pode ser observado na figura 20.

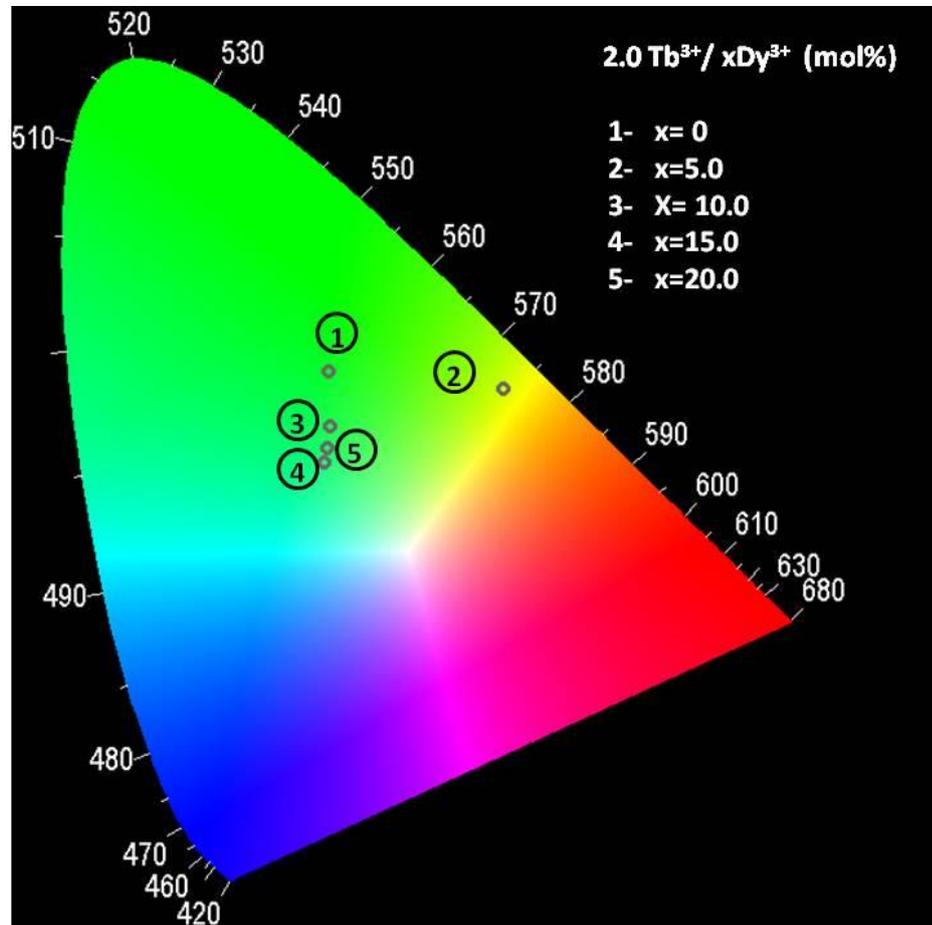
Figura 20- Diagrama de cromaticidade dos nanocristais de  $\text{LaF}_3$  dopados com  $\text{Dy}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  excitados em 375 nm



Fonte: Autora, 2016.

Entretanto, quando analisamos as amostras excitadas em  $\lambda = 385$  nm é possível observar que a amostra monodopada com  $\text{Tb}^{3+}$  está localizada na região esverdeada e com o aumento na concentração do disprósio há um deslocamento para a região do azul que ocorre devido o comprimento de onda de excitação analisado ser vantajoso para o aumento da intensidade dos picos de emissão do disprósio. Podemos observar na figura 21 que a amostra co-dopada de 2.00 mol%  $\text{Tb}^{3+}$  / 5.00 mol%  $\text{Dy}^{3+}$  se localiza na região amarelo-esverdeada.

Figura 21- Diagrama de cromaticidade dos nanocristais de  $\text{LaF}_3$  dopados com  $\text{Dy}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  excitados em 385 nm



Fonte: Autora, 2016.

Com as coordenadas encontradas no diagrama de cromaticidade é possível obter a temperatura de cor relacionada a cada amostra estudada. Para isso foi utilizado o site <http://www.brucelindbloom.com>, no qual é preciso as coordenadas x, y e z para determinar a temperatura de cor. As tabelas 4 e 5 mostram a temperatura de cor relacionada a emissão de luz de cada fósforo cristalino co-dopado com  $\text{Dy}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ . É possível observar através dos resultados da temperatura de cor, que quando os nanocristais de  $\text{LaF}_3$  são excitados com o comprimento de onda  $\lambda=385$  nm, as amostras possuem menor temperatura de cor do que quando excitadas em  $\lambda=375$ nm. Essa diferença pode ser explicada devido ao aumento da concentração do disprósio e ao fato de que o  $\text{Dy}^{3+}$  tem maior absorção na região do UV em 385nm,

fazendo com que a tonalidade de cor se desloque para regiões de menor temperatura de cor.

**Tabela 4- Temperatura de cor da luz emitida pelos nanocristais de LaF<sub>3</sub>**

$\lambda_{exc}=375 \text{ nm}$	CIE-X	CIE-Y	CCT(k)
2.00%Tb-5.00%Dy	0,4152	0,537	3937
2.00%Tb-10.00%Dy	0,2536	0,562	5819
2.00%Tb-15.00%Dy	0,2653	0,582	5795
2.00%Tb-20.00%Dy	0,2522	0,553	5794

Fonte: Autora, 2016

**Tabela 5- Temperatura de cor da luz emitida pelos nanocristais de LaF<sub>3</sub>**

$\lambda_{exc}=385 \text{ nm}$	CIE-X	CIE-Y	CCT(k)
2.00%Tb-5.00%Dy	0,4443	0,498	3314
2.00%Tb-10.00%Dy	0,2719	0,460	4981
2.00%Tb-15.00%Dy	0,2653	0,424	4777
2.00%Tb-20.00%Dy	0,2688	0,439	4851

Fonte: Autora, 2016

### 3.3 Conclusões

O estudo espectroscópico dos nanocristais de LaF<sub>3</sub> dopados com Dy<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup> foi realizado e a emissão de luz e o processo de transferência de energia entre o disprósio e o térbio foram demonstrados. O fósforo foi sintetizado e suas características luminescentes foram examinadas sob uma excitação no UV em 375 nm e 385 nm, no qual a luminescência foi analisada em função da concentração de íons e do comprimento de onda de excitação.

A combinação da fluorescência emitida pelos íons Dy<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup> da matriz cristalina gerou uma mistura de luz que foi observada através do diagrama de cromaticidade. O íon Tb<sup>3+</sup> quando excitado emite luz na região do verde e quando acrescentamos dopantes de Dy<sup>3+</sup> na sua matriz hospedeira, aumentando a concentração desse dopante, obtemos outras tonalidades de cor que percorrem a

região verde-azul-amarelo-vermelho. Os resultados sugerem que os nanocristais de  $\text{LaF}_3$  co-dopados com  $\text{Dy}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  são promissores candidatos para aplicação em fabricação de LEDs brancos como fontes de iluminação inteligentes assim como em aplicações fotônicas e biológicas.

## Referências Bibliográficas

- [1] GOUVEIA-NETO, A.S., et al. Upconversion luminescence in Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>/- and Tb<sup>3+</sup>//Yb<sup>3+</sup>/- sodoped fluorogermanate glass and glass ceramic. *Journal of non-crystalline solids* 354, 509-514, 2008.
- [2] FORRESTER, Y.N. et al. Stepwise two-phonon excitation studies in terbium-doped fluoride crystals. *Optical Materials*. 19, 2002.
- [3] HUANG, L. et al. Intense ultraviolet emission from Tb<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> codoped glass ceramic containing CaF<sub>2</sub> nanocrystals. *Applied physics letters*. 90, 131116, 2007.
- [4] TERRA, I. A. A. et al. Analysis of energy transfer processes in Yb<sup>3+</sup>-Tb<sup>3+</sup> codoped low-silicacalcium aluminosilicate glasses. *Journal of applied physics*. 110, 2011.
- [5] ALVES, R. T. et al. Dy<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup> codoped tunable warm light-emitting fluorogermanate glass phosphor. *Optical Engineering*. Vol. 55, 2016.
- [6] MISHRA, L., et al.. White light emission and color tunability of dysprosium doped barium silicate glasses. *Journal of luminescence* 169, 121-127, 2016.
- [7] BABU, B.H; KUMAR, V. V. R. K. Warm White generation in  $\gamma$ - irradiated Dy<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> codoped sodium aluminoborate glasses. *Journal of luminescence* 169, 2016.
- [8] CHEN, J., et al. Energy transfer properties and temperature-dependent luminescence of Ca<sub>14</sub>Al<sub>10</sub>Zn<sub>6</sub>O<sub>35</sub>: Dy<sup>3+</sup>, Mn<sup>4+</sup> phosphors. *Journal of Materials Science*, Vol. 5. 4201-4212, 2016.
- [9] PISARKA, J. et al. Energy transfer from Dy<sup>3+</sup> to Tb<sup>3+</sup> in lead borate glass. *Materials letters* 129, 146-148, 2014.

## CAPÍTULO 4

### 4 CONCLUSÕES GERAIS

Neste trabalho foi descrito a síntese de coprecipitação por via úmida dos nanocristais de  $\text{LaF}_3$  dopados com disprósio e térbio e as propriedades ópticas e espectroscópicas foram examinadas. As características luminescentes foram obtidas através da excitação UV em 375 nm e 385 nm. Analisamos a luminescência gerada em função da concentração dos íons dopantes na matriz hospedeira e dos comprimentos de onda de excitação. Com relação à concentração dos íons nas amostras codopadas, observamos que com o aumento da concentração do íon disprósio, mesmo o térbio possuindo uma concentração fixa de 2 mol%, há um aumento nos picos de emissão do térbio demonstrando o processo de transferência de energia entre  $\text{Dy}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ . Já em relação ao comprimento de onda da fonte de excitação verificamos que quando as amostras codopadas são excitadas pela fonte UV em 385 nm a intensidade de emissão é maior para os picos do íon  $\text{Dy}^{3+}$ , enquanto que quando excitados pela fonte de 375 nm os picos de emissão de maior intensidade são os do íon  $\text{Tb}^{3+}$ . Observamos que a luminescência dos fósforos cristalinos de  $\text{LaF}_3$  dopados com Dy/Tb apresentam uma sintonia de cores apresentados através do diagrama de cromaticidade CIE-1931, que percorrem as regiões verde-azul-amarelo-vermelho. Com as coordenadas geradas pelo diagrama de cromaticidade também encontramos a temperatura de cor de cada amostra codopada estudada neste trabalho. Os resultados obtidos sugerem que a tonalidade de cor emitida pelo fósforo cristalino aqui relatado é um candidato promissor para aplicações biológicas e em LEDs como fonte de iluminação.